

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету
«Львівська політехніка»
д.т.н., проф. Клим Г.І.

РЕЦЕНЗІЯ

професора кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства
Інституту прикладної математики та фундаментальних наук
д.ф.-м.н., проф. Лукіяню Богдана Антоновича
на дисертаційну роботу
Греба Василя Миколайовича
на тему «**Модифікація структури та властивостей матеріалів
функціональної електроніки на основі кобальтитів рідкісноземельних
елементів**»,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю
153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Робота є експериментальним дослідженням перовскитів, які на сьогодні мають широке практичне використання, зокрема, як матеріали при створенні недорогих високоефективних фотоперетворювачів чи лазерів, в пристроях ефективного електролізу води. В дисертаційній роботі проведені дослідження термічної поведінки матеріалів на основі кобальтитів РЗЕ із структурою перовскиту, аналізуються концентраційні та температурні залежності параметрів елементарної комірки, проведені пошуки причин перетворень між його ромбоєдричною та ромбічною фазами. Таким чином, з огляду на об'єкт досліджень і тему досліджень робота є, безумовно, актуальною.

Робота містить 239 сторінок машинописного тексту з Вступом і чотирма розділами (два з яких оригінальні), висновками, списком використаних джерел, що нараховує 191 посилання, та 5 додатками. Перші два розділи – огляди кристалічної структури, термічного розширення та функціональних властивостей кобальтитів, хромітів, галатів РЗЕ (рідкоземельних елементів) та деяких твердих розчинів на їх основі, методів отримання та дослідження кристалічної структури зразків, методу вимірювання магнітної сприйнятливості. В цілому, огляд є досить деталізований, і є добротний як огляд сам по собі, але в даному випадку тут огляд – це передумова, яка повинна настроїти читача на ті питання, яке будуть предметом оригінальних досліджень дисертанта. Іншими словами,

поданий огляд міг би бути істотно скорочений без будь-якої втрати розуміння дисертації.

В 3-му, оригінальному, розділі містяться результати дослідження кристалічної структури твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$, $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при кімнатній температурі. Показано, що тверді розчини змішаних кобальтитів, кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів РЗЕ кристалізуються в ромбічній структурі перовскиту, а у системах $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) локалізовано концентраційний інтервал фазового переходу від ромбоєдричної (ПГ $R-3c$) до ромбічної структури (ПГ $Pbnm$). (Тут замість вжитого автором терміну “фазовий перехід”, коли йдеться про зміну співвідношення при певних умовах співіснуючих різних структур, думаю, слід вживати термін „фазове перетворення”. Відомо, що “фазовий перехід” має характерну ознаку – строго визначену температуру переходу між фазами). Встановлено, що концентраційні залежності параметрів елементарної комірки, середніх міжатомних віддалей, їх деформації мають неперервний характер, за винятком області структурного фазового перетворення.

Виявлена особливість твердих розчинів систем $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ та $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$), а саме, утворення розмірно кубічних чи тетрагональних структур при певних значеннях x .

Аналіз кристалографічних параметрів ТР змішаних кобальтитів РЗЕ як функції від іонного радіусу R^{3+} дозволив локалізувати багатofазну область структурного перетворення в межах 1.197 – 1.205 Å.

В 4-ому розділі подані результати досліджень термічної поведінки кристалічної структури твердих розчинів систем $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$, $R\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $R\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ у широкому діапазоні температур. Структурне фазове перетворення від ромбічної до ромбоєдричної симетрії виявлено тільки у зразку $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CoO}_3$, а у інших перовскитна структура залишається ромбічною принаймні до 1173 К.

Автор виявив нелінійні зміни з температурою середніх міжатомних віддалей $(RR)_6$, $(RM)_8$, $(MM)_6$, $(RO)_{12}$ та $(MO)_6$ і деформації $\Delta(RM)_8$ та $\Delta(MM)_6$ ($M = \text{Co}, \text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ чи $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$). Таку неординарну поведінку він вважає результатом спін-спінових переходів іонів Co^{3+} до вищих станів. Така інтерпретація дещо відмінна від традиційного підходу квантової механіки, згідно із яким зміни електронних характеристик породжуються деформаційними, а не навпаки.

В цілому, зроблені зауваження не впливають на позитивне враження від роботи. При виконанні роботи були використані сучасні пристрої

рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, магнетометрії та дифракції синхротронного випромінювання. Уточнення параметрів елементарної комірки, координат та параметрів зміщення атомів здійснювалося повнопрофільним методом Рітвельда в програмному пакеті WinCSD. Усе це, а також обширна апробація результатів дисертації в численних публікаціях в престижних періодичних наукових виданнях і їх обговорення на міжнародних та українських наукових конференціях є вагомим доказом достовірності отриманих результатів. Одержані результати щодо нових оксидних систем на основі кобальтитів РЗЕ, температурних та концентраційних залежностей параметрів елементарної комірки та її деформації, відповідні коефіцієнти термічного розширення поглиблюють розуміння процесів в таких структурах і можуть стати стимулом для подальших як експериментальних, так і теоретичних досліджень, та бути корисними при практичному використанні.

В цілому дисертаційна робота виконана на належному науковому рівні, логічна за змістом, написана з використанням української наукової термінології. Все це дозволяє мені твердити, що автор рецензованої роботи Греб Василь Миколайович заслуговує присвоєння йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

Рецензент

доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри
прикладної фізики і наноматеріалознавства
Національного університету
«Львівська політехніка»



Лукіянець Б.А.

Підпис проф. Лукіянца Б.А. засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Брилинський Р.Б.