

66-72-34/1
24.03.17

**ВІДГУК
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

на дисертаційну роботу

ПЕКІНЧАК ОЛЬГИ ВОЛОДИМИРІВНИ

“Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на

основі кобальтитів $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$)”,

представлену на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

по спеціальності **01.04.07 – фізика твердого тіла**

В дисертаційній роботі Пекінчак О.В. вирішена важлива наукова задача, спрямована на дослідження кристалічних структур $R\text{CoO}_3-R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) в температурному інтервалі 298–1173 К і впливу катіонного заміщення на спін-спінові та електронні фазові перетворення у даних сполуках і їх твердих розчинах.

Актуальність теми та її зв'язок з державними науковими програмами.

Великий інтерес до кобальтитів-феритів РЗЕ, пов'язаний з можливістю їх широкого використання у термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах, в якості мембран для парціального окиснення метану і очистки кисню, каталізаторів окиснення СО і розкладу NO_x , а також сенсорних матеріалів та ін.

На момент початку роботи Пекінчак О. В. над дисертацією інформація про структурні параметри твердих розчинів на основі кобальтитів-феритів РЗЕ у літературі була дуже обмеженою, практично не було відомостей стосовно прецизійного визначення параметрів кристалічної структури, аналізу та дослідженню впливу катіонного заміщення на структурні та термічні параметри сполук систем $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$). Тому виконання таких досліджень було вельми актуальним. Одержані

результати можуть бути покладені в основу створення нових матеріалів, ефективних для використання у вищезазначених пристроях, а також для знаходження нових галузей застосування кобальтитів-феритів РЗЕ.

Дисертаційна робота Пекінчак О. В. виконана у рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, зокрема, у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України та міжнародного гранту за фаховим напрямом.

Серед найбільш вагомих наукових результатів дисертаційної роботи О. В. Пекінчак слід відмітити наступні:

- Методами твердофазного синтезу та золь-гель технології вперше синтезовано мікро- та нанокристалічні порошки змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) зі структурою перовскиту.
- Вперше встановлені кристалічні структури твердих розчинів в системах $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ та визначені кристалографічні характеристики двох серій зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих при 973 і 1073 К золь-гель цитратним методом.
- Встановлення в широкому температурному діапазоні 298–1173 К параметрів кристалічної структури високотемпературних модифікацій твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ дозволило визначити відповідні значення коефіцієнтів термічного розширення.
- Визначені значення енергій активації провідності та температури переходів метал-діелектрик в системі $\text{PrCoO}_3\text{--}\text{PrFeO}_3$.

Практичне значення результатів роботи.

Понад 20 експериментальних порошкових дифрактограм синтезованих вперше змішаних кобальтитів-феритів внесені або прийняті Міжнародним центром дифракційних даних ICDD в бази даних PDF-2 та PDF-4 (Powder

Diffraction Files). Отримані дифрактометричні та структурні характеристики змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), а також залежності структурних та термічних параметрів твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ від їх складу в широкому діапазоні температур можуть входити до довідників, університетських курсів, оскільки є цінним довідковим матеріалом для технологів та матеріалознавців.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечена використанням апробованих методик проведення експериментів, їх обробки і узагальнення, коректним використанням сучасних теоретичних концепцій будови матеріалів, узгодженістю результатів з найбільш достовірними експериментальними і літературними даними.

Для аналізу структури і властивостей синтезованих матеріалів автором використанню комплекс найпередовіших експериментальних методів, що включає рентгенівську порошкову дифракцію, *in situ* високотемпературну дифракцію синхротронного випромінювання високої роздільної здатності, а також сучасні комп'ютерні програми обробки експериментальних даних.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

Результати наукових досліджень відображені в 24 наукових публікаціях, серед яких 7 статей у наукових фахових виданнях України (із них 4 внесені до міжнародних наукометричних баз даних). Основні результати роботи доповідались на 12 профільних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях і на 6 з них доповіді представлялись автором особисто. Дисертація та автореферат написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Структура роботи

відповідає вимогам МОН України. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Відповідність змісту дисертації спеціальності.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури з 153 найменувань та додатку. Загальний обсяг дисертації 142 сторінки, що включає 80 рисунків та 24 таблиці.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

У вступі висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Сформульована наукова новизна отриманих результатів та показана практична цінність роботи, а також дані про особистий внесок дисертанта, апробацію результатів роботи та основні наукові праці, опубліковані за темою дисертації.

У першому розділі наведено детальний аналіз публікацій, присвячених вивченню кристалічної структури, термічної поведінки, магнітних, спінових властивостей та переходам метал-діелектрик змішаних кобальтитів-феритів, а також твердих розчинів (ТР) на їх основі, обґрунтовано вибір напрямку досліджень.

У другому розділі детально описуються методи синтезу зразків, а також використані в роботі методики рентгенівської порошкової дифракції, *in situ* високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання з високою роздільною здатністю, визначення параметрів мікроструктури. Зазначено, що для дослідження матеріалів автор використовувала растрову електронну мікроскопію та імпедансні вимірювання керамічних зразків; детально описано методу Рітвельда, за яким проводилося уточнення кристалічної структури.

Третій розділ присвячений дослідженню кристалічної структури мікропорошків змішаних кобальтитів-феритів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) при кімнатній температурі, а також визначенню структурних параметрів нанодисперсних порошків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезованих золь-гель цитратним методом.

Ренгенофазовий аналіз показав, що при кімнатній температурі для всіх синтезованих зразків $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ притаманна ромбічно деформована, ізоструктурна до $R\text{FeO}_3$ та $R\text{CoO}_3$ структура перовскиту. Встановлено, що ромбічна деформація структури перовскиту $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ характеризується одночасним зміщенням атомів Оксигену та РЗЕ із їх ідеальних позицій, що призводить до суттєвого перерозподілу міжатомних віддалей та кутів і проявляється в колективних нахилах октаєдрів $(\text{Co/Fe})\text{O}_6$. Порівняння отриманих значень параметрів елементарних комірок зразків $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ з літературними даними для “чистих” сполук $R\text{CoO}_3$ та $R\text{FeO}_3$ свідчить про утворення неперервних рядів твердих розчинів заміщення $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в усіх досліджених системах.

Виявилось, що заміщення кобальту ферумом у $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ веде до плавного зростання параметрів елементарної комірки a_p , b_p та c_p і носить анізотропний характер, але об'єм елементарної комірки твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ зростає практично лінійно у відповідності із правилом Вегарда. Це може бути свідченням переважно статистичного розподілу іонів перехідних металів в октаєдричних позиціях структури даних перовскитів. Показано, що експериментальні концентраційні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ можна аналітично описати поліномом 2-го порядку.

Встановлено, що особливістю твердих розчинів $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є перетин параметрів елементарних комірок (*lattice crossover*) і при певних значеннях x це призводить до виникнення псевдо-тетрагональних

та псевдо-кубічних структур. Показано, що в обох системах наявні області твердих розчинів із різним співвідношенням параметрів елементарних комірок a_p , b_p та c_p , хоча симетрія структур $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ залишається ромбічною у всьому концентраційному інтервалі, що підтверджується кристалохімічним аналізом міжатомних віддалей та інших структурних параметрів. При заміщенні кобальту ферумом спостерігалось систематичне зростання ромбічної деформації перовскитної структури.

Результати дослідження нанорозмірних порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, отриманих золь-гель цитратним методом, показали, що в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$ утворюється неперервний твердий розчин заміщення зі структурою перовскиту, причому його утворення спостерігається вже після короткочасної ізотермічної обробки при температурі 973 К, а додатковий відпал при 1073 К протягом 2 год веде до утворення однофазного продукту.

У четвертому розділі представлені результати дослідження термічного розширення твердих розчинів змішаних кобальтитів-феритів РЗЕ $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в температурному інтервалі 298–1173 та встановлені значення енергій активації провідності і температури переходів метал-діелектрик в системі $\text{PrCoO}_3\text{--PrFeO}_3$, що були одержані із застосуванням *in situ* методів порошкової дифракції синхротронного випромінювання і імпеданс-спектроскопії. Для $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, а також $R\text{CoO}_3$ та $R\text{FeO}_3$, жодних структурних фазових переходів у діапазоні температур 298–1173 К виявлено не було і структурні параметри усіх зразків при підвищених температурах були успішно уточнені повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$.

Аномалії термічного розширення у досліджуваних змішаних кобальтитах-феритах $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ автор пояснила зміною спінового стану іонів Co^{3+} в октаедричному кисневому оточенні структури перовскиту, а

також магнітними переходами та переходами метал-діелектрик, що відбуваються в них при підвищених температурах.

Дослідження електропровідності зразків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ показали, що при кімнатній температурі вони є діелектриками і їх провідність зростає зі збільшенням вмісту заліза. Встановлено, що значення енергій активації $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в діапазоні температур 298–773 К також систематично зростають зі збільшенням вмісту заліза.

Зауваження до роботи

По роботі Пекінчак О.В. слід зробити наступні зауваження:

1. При уточненні кристалічних структур оксидів визначалися координати атомів у відповідних позиціях та тепловий ізотропний множник. Однак, було б безумовно доречним ще й уточнення ступеня заповнення позицій, в яких знаходиться кисень, особливо для правильної системи точок. В цьому відношенні були б також незайвими і дані локального рентгеноспектрального аналізу відповідних фазових складових.

2. В роботі широко використовуються різні джерела рентгенівського випромінювання та різні методи реєстрації дифракційних спектрів. З представлених у роботі дифрактограм та підписів під ними не ясно, на якому приладі і в якій геометрії проведена зйомка, а отже і яка довжина хвилі рентгенівського випромінювання використана.

3. При визначенні мікроструктурних параметрів не вказано, якими функціями апроксимувалися дифракційні профілі і яким методом проводилося розділення ефектів розширення від розмірного ефекту та напруг 2 роду. Крім того, автор вживає термін "Середній розмір кристалітів" (с. 44), а мова може йти про області когерентного розсіяння (ОКР), які в більшості випадків не тотожні розмірам кристалітів.

4. При викладенні результатів, отриманих автором (глава 3), не завжди чітко зрозуміло, що саме встановлено ним вперше і чим відрізняються його

результати від наведених в літературі, наприклад, стосовно параметрів елементарних комірок в структурах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ та $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

5. Нажаль, автор не в усіх випадках наводить результатів оцінки кількісного фазового складу синтезованих матеріалів, тобто відомості про ступінь їх чистоти, і не використовує для характеристики матеріалів, одержаних методом таблетування і твердофазного синтезу, растрову електронну мікроскопію та мікрорентгеноспектральний аналіз.

6. На стор. 62 дисертації стверджується, що «середній розмір кристалітів порошоків $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, визначений з рентгенодифракційних даних, добре узгоджується із даними скануючої електронної мікроскопії, яка виявила мереживну морфологію порошоків, що складаються з наночастинок овальної форми 60-100 нм (рис.3.13)». Нажаль, судячи з рисунку не можна стверджувати чи це окремі частинки, чи їх агломерати, до того ж характеризувати морфологію порошоків, зображених на рис. 3.13, як «мереживну» не є вірним з наукової точки зору.

7. У главі 4 зміщення максимумів коефіцієнтів термічного розширення в бік високих температур $\text{PrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (стор. 88), $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (стор. 97), $\text{SmCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (стор.103), а також виникнення максимумів на кривих зміщення атомів у структурі $\text{SmCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (Рис. 4.23, стор.104) пояснюється збудженням іонів Co^{3+} і їх переходів у вищий спіновий стан на основі порівняння з літературними даними для відповідних кобальтитів, що не містять заліза. Дана робота ще б більш виграла від того, якби ці висновки були підтверджені прямими дослідженнями зміни спінових станів, наприклад, методами ЕПР, хоча б для деяких з досліджених сполук.

8. Підсумовуючи результати дослідження слід було б також відмітити, які з синтезованих та досліджених автором сполук та твердих розчинів найбільш перспективні для практичного застосування.

Однак, дані зауваження жодним чином не впливають на позитивне враження від дисертаційної роботи в цілому.

Дисертаційна робота Пекінчак Ольги Володимирівни «Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на основі кобальтитів $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{Pr-Tb}$)» є цілісним та завершеним науковим дослідженням. Результати, наведені у дисертації, мають фундаментальний і прикладний характер. В роботі вирішена важлива науково-технічна задача дослідження кристалічних структур $R\text{CoO}_3\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) в температурному інтервалі 298–1173 К і впливу катіонного заміщення на спін-спінові та електронні фазові перетворення. За своєю актуальністю, новизною і достовірністю дисертаційна робота має значний науковий інтерес, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Пекінчак О.В., безсумнівно, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

Доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України,
завідувач відділу технологій високих тисків,
функціональних керамічних композитів
і дисперсних надтвердих матеріалів
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля

Т. О. Пріхна

Підпис Пріхни Т. О. засвідчують
Вчений секретар Інституту надтвердих
матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
к.т.н.



В. В. Смоквина