

С Т А Н О В И Щ Е

Върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по професионално направление “4.1. Физически науки“, научна специалност “Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя”

Автор на дисертационния труд: **Ваня Димитрова Лилова**, редовен докторант отчислен с право на защита, катедра “Физика”, Департамент по Физикоматематични и технически науки, ХимикоТехнологичен и Металургичен Университет - София

Тема на дисертационния труд: **“Микроструктура и свойства на стъклокристални композити”**

Член на научното жури: доц. д-р Диана Димитрова Нихтянова, Институт по минералогия и кристалография, Българска Академия на Науките

Основната цел на дисертацията е да се изследва влиянието на изходните суровини и методите на синтез върху микроструктурата и някои свойства на стъклокристални материали и нанокompозити, съдържащи PbO , B_2O_3 и MoO_3 . За постигане на поставената цел изследванията са насочени към решаване на следните задачи:

- Синтез на композитни материали на основата на предварително получени оловно-боратна стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и прахообразен кристален PbMoO_4 ;
- Синтез на оловно-боратна стъкловидна матрица чрез прилагане на метода на топене и зол-гелен метод;
- Термично третиране и анализ на синтезирания гел;
- Синтез и изследване на поликристален PbMoO_4 ;
- Синтез на материали от тройната система MoO_3 - PbO - B_2O_3 със състав в мол. %, идентичен с този на композитите;
- Изследване на състава и структурата на синтезираните материали;
- Физикохимично охарактеризиране на образците.

Дисертационният труд е написан на 123 страници, съдържа 51 фигури и 18 таблици.

Представеният дисертационен труд представлява задълбочено и комплексно изследване със съвременни методи на свойствата и микроструктурата на стъклокристални материали и нанокompозити. Литературният обзор е написан с голяма вещина, изключително изчерпателен е и включва 234 литературни източници. На базата на обширния литературен обзор докторантката прави следните няколко обобщаващи извода:

- В момента се произвеждат множество боратни стъкла с оптични, магнитни, суперйонна проводимост и други технологично интересни свойства с приложение в полупроводниковата техника, оптоелектрониката, акустооптиката, лазерите, фотохромните стъкла, в матрици за имобилизация на радиоактивни отпадъци и други. Оптимизирането на такива свойства като функция на състава и други

параметри на получаването изисква добро познаване на стъкловидната микроструктура. Структурата на бинарните и по-сложните боратни стъкла съдържа BO_3 и BO_4 – групи. Последните участват в т. нар. суперструктурни единици - ди-, три-, пентаборатни групи. С варирането на състава в посока повишаване съдържанието на модифициращия оксид те се трансформират в метаборатни и изолирани ортоборатни групи.

- Боратните стъкла, съдържащи PbO , са интересни за изследване, тъй като намират широко приложение за покрития, оптични лещи и в редица електронни устройства. Структурните единици, изграждащи мрежата на оловно-боратните стъкла, са изследвани много подробно чрез различни спектроскопски методи. При наличие на високо съдържание на оловен оксид в оловно-боратни стъкла той може да се разглежда като мрежообразувател или модификатор в стъкловидната матрица на B_2O_3 .

- Зол-гелният метод дава възможност за синтезиране на аморфни продукти при пониски температури с повишена химическа хомогенност и възможност за формиране на хибридна мрежа, която не може да се получи при другите методи. Зол-гелните процеси в боратни системи са по-сложни и много по-слабо изучени в сравнение с тези при силикатните. Специфичните особености на бора и неговото поведение в разтвори в зависимост от концентрацията му и pH на средата, температурата, състава и други фактори, водят до формирането на различни структурни групи в гелната мрежа. Видът на полиборатните структури влияе върху механизма на омрежване, върху формирането на гелове и свойствата на материалите.

- В продължение на много години стъкла, съдържащи йони на преходни метали, са привличали вниманието на изследователи и технолози поради техните потенциални приложения в електрохимични, електронни и електро-оптични устройства. Боратните стъкла, съдържащи йони на преходни метали, имат много технологични приложения поради техните важни оптични свойства. Поради високата си плътност и прозрачност тези стъкла намират приложения като прозорци за радиационна защита и сцинтилационни броячи.

- В литературата изследванията в системата $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ са ограничени. Ролята на ниските и високи концентрации на MoO_3 при различни концентрации на PbO в структурата на синтезираните материали не е била обект на сериозен интерес.

- Оловният молибдат намира широко практическо приложение поради своите луминисцентни свойства и в различни акустично-оптични устройства поради високия фактор на акустооптично качество и ниските акустични и светлинни загуби под 1GHz. Той е ефективен за приложение като сцинтилатор за двоен β разпад под 100K.

От представените изводи е ясно, че изучаването на връзката между мрежовата структура и свойствата на оловно-боратни стъкла, съдържащи MoO_3 , представлява определен научен и практически интерес, като изисква получаването на допълнителна информация за състоянието на Mo в такава стъкловидна система. В този смисъл се обуславя, както актуалността, така и целта на настоящия дисертационен труд.

Целта и задачите на дисертационния труд са формулирани ясно и логично.

Докторантката е усвоила в дълбочина следните съвременни методи за охарактеризиране на синтезираните от нея стъклокристални материали и нанокомпозити: прахов рентгенофазов анализ, трансмисионна електронна микроскопия, електронна дифракция от избрана площ, инфрачервена спектроскопия, термогравиметричен анализ. Получени са някои физикохимични данни като плътност и моларен обем в зависимост от състава на синтезираните образци.

Докторантката е придобила завидни умения при синтеза на тези сложни материали.

Основните научни приноси от реализирането на този дисертационен труд са следните:

1. За пръв път чрез техниката на инкорпориране на прахообразен кристален PbMoO_4 в стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, получена чрез метода на топене и зол-гелен метод, са синтезирани композити.
2. Доказано е, че по време на термичната обработка на гела при 350°C се отделят органичните компоненти и се получава гелно стъкло. Над 500°C започва процес на кристализация. Рентгенографски е доказано образуването на кристалната фаза $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. С помощта на ИЧ спектроскопия са определени основните структурни единици, които участват в изграждането на аморфната мрежа – VO_3 и VO_4 в суперструктурни единици и PbO_n полиедри.
3. Проведените ТЕМ изследвания показват някои разлики в структурната еволюция на композитни материали на основата на топена и зол-гелна матрица. Тези на основата на гелна матрица се характеризират с по-добра микроеднородност и по-слаба тенденция към кристализация на матрицата и водят до образуване на добре развити микрочастици PbMoO_4 . При използване на топена матрица се образуват равномерно разпределени наночастици.
4. ИЧ спектроскопските изследвания на композитни материали на основата на топена матрица показват, че в резултат на разтваряне на част от PbMoO_4 , намалява количеството на VO_4 -групите, съответно на суперструктурните единици ($\text{VO}_3 + \text{VO}_4$), и молибденът участва в стъклената матрица като деформирани изолирани MoO_4 тетраедри, което улеснява склонността ѝ към кристализация.
5. Установено е, че в стъклокристалните материали от системата $\text{MoO}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ с висока концентрация на PbO и съдържание на MoO_3 до 20 мол. % MoO_3 играе двойна роля: 1) молибденовите йони в Mo^{6+} състояние участват в стъклената мрежа с изолирани MoO_4^{2-} структурни единици в ниски концентрации; 2) MoO_3 като модификатор намалява образуването на $[\text{VO}_4]$ структурни единици, тъй като модифицираните $[\text{VO}_3]$ единици, съдържащи една или повече В-О-Рб връзки, не са в състояние да приемат четвърти кислороден атом и води до образуването на кристалните фази $\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ и PbMoO_4 .
6. За пръв път са синтезирани стъклокристални материали, които съдържат наноразмерни поликристали $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{VO}_3)_2\text{MoO}_4$ и микроразмерни

монокристали $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{BO}_3)_2\text{MoO}_4$ чрез топене. Съкратено е времето на синтез спрямо класическите методи от един месец за поликристален образец и една седмица за монокристален образец на 1 час.

Представената дисертационна работа е извършена на високо научно ниво. Част от получените резултати са публикувани в две статии:

V. Lilova, E. Kashchieva, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, „TEM investigations of lead-borate composites containing PbMoO_4 nanocrystals”, Adv. in Nat. Sc.: Theory and Applications, 2 (2) (2013) 21.

V. Lilova, E. Kashchieva, S. Vasilev, Y. Dimitriev, “Microstructural evolution in glass-crystalline materials containing lead molybdate crystals”, Adv. in Nat. Sc.: Theory and Applications, 3 (1) (2014) 1.

Докторантката е участвала в следните научни форуми:

Vanya Ivanova, Elena Kashchieva, Plamen Petkov, Yanko Dimitriev, “Preparation and structural investigation of gel glasses in the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ”, International Workshop on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics, 21-22 December 2011, Sofia, Bulgaria.

V. Ivanova, E. Kashchieva, S. Vasilev, Yanko Dimitriev, “Glass-crystalline and composite materials containing lead molybdate crystals”, Fourth National Crystallographic Symposium with International Participation, (NCS2012), November 1-3, 2012, Sofia, Bulgaria.

V. Lilova, E. Kashchieva, S. Vasilev, Y. Dimitriev, “Microstructural evolution in glass-crystalline materials containing lead molybdate crystals”, 2-nd International conference on oxide and non-oxide materials for optoelectronics, Borovetz – Bulgaria, 19-22 December 2013.

Авторефератът правилно отразява основните резултати и научните приноси на дисертационния труд.

Определено считам, че този дисертационен труд обогатява научното познание с много нови данни в тази интензивно развиваща се област.

Предложеният дисертационен труд на Ваня Димитрова Лилова, приложените документи по процедурата, автореферата, включително и научните публикации на кандидатката, напълно отговарят на изискванията за придобиване на образователната и научна степен “доктор” на основание чл. 4 от Закона за развитието на академичния състав в Република България (обн. ДВ, бр. 38 от 21.05.2010г., изм. ДВ бр. 81 от 15.10.2010г., изм. ДВ бр. 101 от 28.12.2010г.).

Препоръчвам на уважаемото научно жури да оцени положително дисертационния труд на Ваня Димитрова Лилова и да ѝ присъди образователната и научна степен “доктор”.

18.08.2014г.


доц. д-р Диана Димитрова Нихтянова