

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Ваня Димитрова Лилова на тема
„Микроструктура и свойства на стъклокристални композити”
за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност
4.1. Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната
материя) с научни ръководители

доц. д-р Елена Кашчиева и проф. д-р инж. Пламен Петков

Рецензент: доц. д-р инж. Светлин Бориславов Първанов, катедра „Физика”, ХТМУ, София

1. Биографични данни за дисертантката и характеристика на научните ѝ интереси.

Ваня Димитрова Лилова е родена на 09.11.1969 г. През 1992 г. завършва магистратура по Физика във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски”. От 1995 г. работи в катедра „Физика” на ХТМУ – София, като последователно заема следните длъжности: до 1999 г. - физик, от 1999 до 2001 г. - асистент, от 2001 до 2004 г. – старши асистент, а от 2004 г. до сега – главен асистент. През март 2010 г. е зачислена като редовен докторант в същата катедра с научни ръководители доц. д-р Елена Кашчиева и проф. д-р инж. Пламен Петков. Издържала е с отличен успех изпитите по широкопрофилна дисциплина „Микроструктура на материалите”, по специализираща дисциплина „Дифракционни и сондови методи в Материалознанието” и по научна специалност 4.1. Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя), а с мн.добър успех – изпита по английски език. През март 2014 г. е отчислена с право на защита.

Научните интереси на Ваня Лилова, които ясно се проявяват още преди началото на докторантурата ѝ, са насочени най-общо към материалознанието и физиката на материалите. В конкретен план те са свързани с получаване и изследване на микроструктурата на бинарни и многокомпонентни стъкловидни и стъклокристални оксидни материали, а също и на композити на тяхна основа.

Именно във връзка с тези интереси е подбрана темата на докторантурата, а също така и усвояването на професионално ниво от страна на дисертантката на електронно-микроскопските методи за изследване и анализ на различни неорганични и органични материали.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд на Ваня Лилова на тема „Микроструктура и свойства на стъклокристални композити“ беше обсъден и приет за защита на Заседание на разширен съвет в катедра „Физика“, състояло се на 10.06.2014 г. Темата на дисертацията е актуална и е свързана с едно от приоритетните направления на съвременното материалознание, насочено към получаване и характеризирание на нови материали с атрактивни свойства, определящи полифункционалните им приложения. Обект на изследване са стъклокристални материали и нанокомпозити, съдържащи B_2O_3 , PbO и MoO_3 .

Дисертацията е написана на 126 страници, съдържа 51 фигури и 18 таблици. Текстът обхваща 12 глави, разпределени в традиционните раздели: увод, цел и задачи, литературен обзор (6 глави), експериментални резултати и дискусия (6 глави), изводи и приноси. Представен е списък на включените в дисертацията публикации и на участията в конференции на Ваня Лилова, както и списък на цитираната литература, който съдържа 234 източника. В началото на дисертацията, след описанието на съдържанието ѝ, са представени страниците и текстовете към всички таблици и фигури, което улеснява тяхното намиране.

В увода е включена кратка информация за получаването, свойствата и оригиналните приложения на неорганични композити на основата на стъкловидна матрица и инкорпорирани в нея оптично активни нанокристали, като е дискутирано и значението на микроструктурните изследвания. Боратните стъкла са посочени като материали, отговарящи на изискванията към матриците – аморфна структура, слабо изразена тенденция към кристализация, ниска температура на топене и ограничена реакционна способност. Отделено е внимание и на стъкла от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MoO}_3$, които представляват допълнителен интерес, поради устойчивостта си на влага и относително високото си електрично съпротивление. Като цел на дисертацията, след изводите от литературния обзор, е отбелязано проследяването на влиянието на прекурсорите и методите на получаване върху микроструктурата и някои свойства на стъклокристални материали и нанокомпозити на основата на B_2O_3 , PbO и MoO_3 . Изследванията са свързани конкретно със синтез на композити от предварително получени прахообразен кристален PbMoO_4 и стъкловидна стопена или гелна матрица със състав $2\text{PbO.B}_2\text{O}_3$, също на материали от тройната система $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MoO}_3$ с аналогичен на

композитите състав, както и фазовото, структурно и физикохимично характеризирание на образците.

Литературният обзор и изводите от него са написани на 36 страници. В обзора се дискутира аморфното и кристално състояние на материалите, зол-гелния синтез, структурата и приложението на боратните стъкла, системите $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{MoO}_3$ и оловния молибдат.

Основните изводи от литературния обзор се свързват с приложенията на боратните стъкла в оптоелектрониката, акустооптиката, полупроводниковата техника, лазерите и други. Специално оловно-боратните стъкла се използват за покрития, оптични лещи, прозорци за радиационна защита и сцинтилационни броячи. От своя страна оловният молибдат, поради високия фактор на акустооптично качество и ниските акустични и светлинни загуби, се прилага в различни акустично-оптични устройства, а също и като сцинтилатор за двоен β разпад под 100K. Като заключение се посочва, че установяването на връзката между структурата и свойствата на оловно-боратните стъкла, съдържащи MoO_3 , има както научна, така практическа стойност, което потвърждава актуалността и целите на дисертационния труд.

На експерименталните резултати и тяхната дискусия е посветена голяма част от дисертационния труд - 56 страници. Разгледано е получаването на композити на основата на предварително стопена или гелна матрица със състав $2\text{PbO}.\text{B}_2\text{O}_3$ и на поликристален PbMoO_4 . Описан е и синтезът на стъклокристални материали в системата $\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{MoO}_3$. Представени са данни за апаратурата и подготовката на образците при прилаганите техники за фазов и структурен анализ (рентгено-фазов анализ - РФА, трансмисионна електронна микроскопия – ТЕМ и електронна микродифракция, инфрачервена спектроскопия – ИЧС и термогравиметричен анализ), както и за подходите при определяне на плътността и моларния обем на избрани образци. Резултатите от проведените изследвания са илюстрирани чрез рентгенограми, ТЕМ микрофотографии и електронограми, ИЧ спектри, термограми и графики.

Основните резултати от изследванията, върху които е проведена и дискусията, са следните:

- По метода на инкорпориране са получени нов вид композити на основата на предварително синтезирана по метода на топене или по зол-гелна технология

стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и на прахообразен кристален оловен молибдат (PbMoO_4);

- В системата $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ е получено гелно стъкло при 350°C , чиято безпорядъчна мрежа, съгласно данните от ИЧС анализ, е изградена от BO_3 - и BO_4 -групи, включени в суперструктурни единици и от PbO_n полиедри. Над 500°C в стъклото кристализира фазата $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$;

- Проведените ТЕМ наблюдения показват, че в композитите с гелна матрица се формират микрокристали от PbMoO_4 , а в тези с топена матрица – наноразмерни PbMoO_4 кристали;

- С помощта на ИЧ спектрите на композитите с топена матрица се установява, че количеството на BO_4 -групите (и на суперструктурните единици) в аморфната мрежа намалява, а молибденът участва в нея под формата на изолирани деформирани MoO_4 -тетраедри, което стимулира кристализацията;

- Доказано е, че с помощта на метода на топене в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MoO}_3$ могат да се получат стъклокристални материали, които съдържат едновременно фазите $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ и PbMoO_4 .

- Определени са стойностите на плътността и моларния обем на подбрани образци от синтезираните композитни и стъклокристалните материали;

- При композитите са получени графичните зависимости на плътността и моларния обем от съдържанието на PbMoO_4 , а при стъклокристалните материали – съответно от съдържанието на MoO_3 в образците.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.

При сравняване на автореферата и дисертационната работа установих добро съответствие между тях.

Основните данни от лабораторните експерименти по синтеза на образците, получените от анализите резултати и направената дискусия са включени в автореферата. По този начин той представя в точна и компактна форма изследванията, включени в дисертацията.

4. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

По мое мнение основните приноси на дисертацията имат изцяло фундаментален характер, свързани са с установяване на нови научни факти и могат да бъдат формулирани по следния начин:

- За пръв път са получени стъклокристални композитни материали чрез инкорпориране на прахообразен кристален оловен молибдат (PbMoO_4) в стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, получена предварително по метода на топене или чрез зол-гелен метод;

- С помощта на метода на топене в системата $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO-MoO}_3$ са получени стъклокристални материали, които съдържат фазите PbMoO_4 и $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{VO}_3)_2\text{MoO}_4$;

- Чрез предложената технологична схема е постигнато значително съкращаване на времето за синтез до 1 час както при наноразмерните поликристали, така и при микроразмерните монокристали от фазата $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{VO}_3)_2\text{MoO}_4$ спрямо времето на синтез при класическите методи, което е един месец при поликристални образци и една седмица - при монокристали.

5. Мнение за публикациите по темата на дисертацията.

По темата на дисертацията Ваня Лилова е представила достатъчна по обем научна продукция - 2 излезли от печат публикации в специализирано научно списание и 3 постерни участия в международни конференции, проведени у нас.

Всички посочени материали са в съавторство с научните ръководители на дисертантката и с други български изследователи. В двете публикации и в трите постера дисертантката е водещ автор.

Имам преки впечатления от съществения личен принос на Ваня Лилова при провеждане на експериментите по синтеза на образците и техния фазов и структурен анализ, при дискусията на получените резултати и при оформяне на публикациите и постерните съобщения.

6. Критични бележки и коментари.

Впечатлението ми от проведените изследвания в рамките на дисертацията на Ваня Лилова е много добро.

Имам някои препоръки, които се отнасят главно до оформянето на дисертационния труд и не влияят на положителната ми оценка на представената разработка.

- По мое мнение уводът би могъл да бъде по-обширен и още в него да се даде насока за целите на дисертацията.

- Добре би било веднага след данните за синтеза и фазовото и структурно характеризирание както на композитните и на поликристални материали се направят съответните изводи от получените резултати.

- Би било полезно да се включи една обща дискусия на резултатите от изследванията преди да бъдат представени изводите и приносите на дисертационния труд.

Към дисертантката имам следните въпроси:

- Какви са потенциалните възможности за практическо приложение на синтезираните композити на основата на предварително получената стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и на поликристален PbMoO_4 ?

- Какво обяснение може да се даде за постигнатото намаляване на времето за синтез до 1 час на наноразмерните поликристали и микроразмерните монокристали от фазата $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{BO}_3)_2\text{MoO}_4$ в стълокристалните материали спрямо това време при други методи?

- Предвиждат ли се по-нататъшни изследвания по темата на докторантурата и в какво направление?

- Има ли експериментални резултати, които са включени в дисертацията, но до момента не са били публикувани и предстои ли тяхното публикуване?

7. Лични впечатления за дисертантката.

Познавам лично Ваня Лилова още от времето на постъпването ѝ на работа в катедра „Физика“ на ХТМУ. Свидетел съм на успешното ѝ професионално развитие като научен работник и преподавателски кадър. Имам отлични впечатления от нейната усърдна изследвателска дейност и от умението ѝ да работи в колектив.

Специално искам да подчертая, че още преди разработването на дисертацията си, Ваня Лилова навлезе в дейността на Лабораторията по електронна микроскопия към

ЦНИЛ на ХТМУ. Тя овладя както действието на трансмисионния електронен микроскоп ЕМ-400, Филипс, така и препараторната техника на образците при ТЕМ наблюдения на различни обемни и тънкослойни материали. Благодарение на това голяма част от ТЕМ микрофотографиите и електронограмите, включени в дисертацията, са направени лично от нея.

Убеден съм, че изработването и защитата на дисертацията на Ваня Лилова ще бъде следващата успешна стъпка в нейното професионално развитие.

8. Общо заключение.

Оценявам положително изследванията, включени в дисертацията на Ваня Димитрова Лилова. Синтезирани са нов тип композитни и стъклокристални материали, чиито фазови, структурни и физико-химични характеристики са определени с подходящо подбрана комбинация от аналитични техники. Получени са оригинални експериментални резултати със сериозен научен принос.

Считам, че представеният дисертационен труд на Ваня Лилова на тема „Микроструктура и свойства на стъклокристални композити“ с научни ръководители доц. д-р Е. Кашчиева и проф. д-р инж. П. Петков отговаря изцяло на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Въз основа на гореизложеното, предлагам на уважаемото Научно жури да присъди на Ваня Димитрова Лилова образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 4.1. Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя).

08.09.2014 г.

София

Рецензент:.....

/доц. д-р инж. Светлин Първанов/