

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема: „Структура и свойства на бисмут-титанатни стъклокерамични материали”, представен от Станислав Славчев Славов за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 4.1. „Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)” от доц. д-р инж. Анна Дякова Станева, катедра „Технология на силикатите”, Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Докторантът Станислав Славчев Славов завършва висшето си образование (степен магистър) през 1999 г. в Софийския университет „Климент Охридски”, специалност Физика и математика. През 2008 г. завършва втора магистратура по икономика в Софийския университет „Климент Охридски”. От 2000 до 2008 г. е бил преподавател по физика в 18 СОУ гр. София. От 2008 г. е назначен като асистент в катедра Физика в ХТМУ. От 2010 г. е докторант в ХТМУ. Член е на ръководството на софийския клон на съюза на физиците в България. Станислав Славов е участвал в пет вътрешни университетски проекта, свързани с темата на докторската му дисертация и е бил ръководител на два проекта с Министерство на образованието, младежта и науката по оперативна програма “Наука и бизнес”.

Представената ми за рецензиране докторска дисертация е написана на 166 страници. Съдържа 82 фигури и 15 таблици. В допълнително приложение от 15 страници са описани подробно използваните съкращения, заглавията на таблиците, фигурите и използваната литература. Цитирани са общо 247 литературни източника, като след всяка глава е представен отделен списък на цитираните литературни източници. Дисертационният труд е структуриран много добре в седем основни глави. В първите три глави е направен подробен литературен обзор върху структурата, свойствата и областите на приложение на фероелектричните материали, методите за синтез и анализ. В следващите четири глави са представени основно експерименталните резултати на докторанта.

Дисертационният труд е посветен на установяване на взаимната връзка между метода на синтез, микроструктурата и електричните свойства на бисмут-титанатни поликристални материали и стъклокерамики.

Темата на докторската дисертация е изключително актуална и интересна, тъй като фероелектричните материали (с типични представители бариев титанат, оловен титанат, оловно-циркониев титанат, оловен лантано-цирконов титанат, магнезиев ниобат, бисмутов титанат и др.) намират приложение в производството на капацитивни електронни устройства, пиезоелектрични, електроскопични устройства и др. В литературната справка е показана приложимостта на бисмут-титанатните фази като кондензатори, сензори, пиезоелектрични, електрооптични, пироелектрични материали, релаксатори, запаметяващи устройства и полупроводникови елементи. Показано е, че внасянето на подходящи добавки е един от пътищата за модифициране на техните свойства. Описани са различни техники за синтез на тези фази и е показано, че методът на синтез има определящо значение за достигане на определени стойности на физичните параметри на материалите.

В първа глава на дисертационния труд е направен подробен литературен обзор върху възможностите за приложение на бисмут-титанатните материали при изработка на електронни устройства с оптимални свойства. Направен е извод, че подобряването на основните параметри на диелектричните фероелектрични устройства може да се реализира посредством използването на бисмутов титанат. Въз основа на този обзор е мотивиран изборът на бисмутовия титанат като обещаващ материал от приложна гледна точка. Тази глава завършва със списък от 49 литературни източника.

Във втора глава са разгледани видовете фероелектрични материали, структурните им особености и някои техни основни свойства. Обърнато е специално внимание на електропроводимостта, която е използвана в дисертационния труд за установяване на връзката състав-фазообразуване-свойство. Във втора глава са цитирани 32 литературни източника.

В трета глава са разгледани методите за синтез, прилагани при получаване на бисмут-титанатни стъклокерамични материали и влиянието на внесените катиони (Nb, Pb, Si, Nd, W, Ca, Sr и др.) в кристалната решетка върху електричните и диелектрични свойства на легираните материали. Цитирани са 75 литературни източника. Направени са изводи, които обосновават избора на приложения в експериментите на докторанта метод на синтез чрез преохлаждане на стопилки.

В четвърта глава са описани особеностите на използвания в дисертационния труд метод за синтез чрез преохлаждане на стопилки и използваните експериментални методи за определяне на фазовия състав, структурата, микроструктурата и оптичните, термични и електрични свойства на синтезираните материали.

В пета глава са представени получените от докторанта експериментални резултати върху стъклообразуването, фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Резултатите от изследванията са онагледени с помощта на 41 фигури и 8 таблици. В началото на главата са представени литературни данни за фазовите диаграми на системите: Bi-O , Ti-O , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Цитирани са 72 литературни източника.

В шеста глава са представени получените от докторанта експериментални резултати върху фазообразуването, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образци от системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Резултатите са представени в 11 фигури и 2 таблици. Представени са и физикохимични данни за системите $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Цитирани са 17 литературни източника.

В седма глава са разгледани експерименталните резултати относно стъклообразуването, фазообразуването, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства на образци, получени чрез преохлаждане на стопилки със състави в четирикомпонентната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Направена е допълнителна термична обработка на избрани състави и са определени условията, при които в аморфната матрица изкрystalизира основната фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Резултатите са представени в 21 фигури и 3 таблици. Направено е заключение, че въз основа на определената област на стъклообразуване в четирикомпонентната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и фазообразуването при кристализация на различни състави е установена връзка между фазовия състав, микроструктурата и свойствата (оптични, термични и електрични) на образците. Проведената допълнителна кристализация на избрани образци е извършена с цел да се разшири възможността за контрол върху фазообразуването.

Представеният автореферат е написан на 49 страници, съдържа 10 таблици и 37 фигури и напълно съответства на съдържанието на дисертационния труд. В него докторантът е представил основните изводи от литературната справка, които мотивират поставянето на целта и задачите на

дисертацията, методиката на експеримента и основните експериментални резултати върху фазообразуването, структурата и електричните свойства на образци от изследваните системи.

Изводите много добре отразяват резултатите от проведените изследвания в докторската дисертация. Получени са оригинални резултати при определяне областите на стъклообразуване в две основни системи: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ чрез преохлаждане на стопилки. Доказано е, че от преохладени стопилки могат да се получат стъклокристални материали, които съдържат само една кристална фаза: $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ или $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. За първи път в настоящия дисертационен труд е синтезирана от преохладени стопилки в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ фазата $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Определени са оптималните състави, от които изкрystalлизира тази фаза: 25- 40 mol % Bi_2O_3 , 40-65 mol % TiO_2 и 5- 20 mol % Nd_2O_3 и е съкратено времето за синтез спрямо класическите методи от 5 часа на 30 минути. За първи път е синтезиран от преохладена стопилка монофазен продукт с единствена кристална фаза $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$. В представената дисертация за първи път са синтезирани оригинални по състав стъкла в четирикомпонентната система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с ниска температура на застъкляване $T_g=(476\pm5)^\circ\text{C}$. След принудителна кристализация на стъкла от тази система са получени поликристални материали, в които основна фаза е $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Определена е температурната зависимост на диелектричните характеристики от състава и вида на фазите в системите $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. В изводите е показано, че получените материали са с ниска проводимост от $10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ до $10^{-13} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ при 60°C . Доказано е, че стъклата в изследваните системи имат по-ниска диелектрична константа (под 200) в сравнение тази на съответните кристални образци (от 200 до 620). Установено е, че внасянето на Nd_2O_3 в съставите води до увеличаване на температурния праг на стабилност (до 400°C). Установено е, че с увеличаване съдържанието на SiO_2 в стъкловидните образци температурният праг на стабилност, след който нарастват диелектричните загуби, се измества от 200°C на 500°C .

Приносите на дисертационния труд са описани отделно от изводите и точно отразяват същността на дисертационния труд.

1. Установена е възможността за получаване на стъкла в една нетрадиционна оксидна система с участието на Bi_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Nd_2O_3 , в която съдържанието на основния мрежообразувател SiO_2 е минимално (от 20 до 40 mol %).

2. В труда е разработена хипотеза за формиране на аморфна мрежа с участието на нетрадиционни мрежообразуватели Bi_2O_3 , TiO_2 и класически мрежообразувател SiO_2 , в която основните структурни единици са BiO_4 , BiO_6 , SiO_4 , TiO_4 и TiO_6 с различна степен на деполимеризация. С варирането на тяхното съотношение е възможно да се контролират свойствата на получените стъкловидни и стъкло-кристални материали.
3. Докторантът е разработил подходящи режими за възпроизводим синтез на монофазни стъклокерамични материали, получени от преохладени стопилки, в които участва само една кристална фаза. Получените в дисертационния труд фази могат да бъдат обект на допълнителни специализирани изследвания, свързани с тяхното приложение: например фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ може да се използва за изработка на електронни устройства с висока термична стабилност; фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - за високотемпературни и високочестотни електронни устройства; фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - за електро-оптични, фотолуминисцентни и фотокаталичични устройства; фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - за горивни клетки и твърди електролити.

Считам, че приносите на дисертационния труд имат както фундаментален, така и научно-приложен характер.

Към докторанта имам следните забележки, препоръки и въпроси:

- В докторската дисертация липсва списък на публикациите и участията в конференции по темата на дисертацията. Такива списъци са представени само в автореферата.

- В списъка с участия на докторанта в конференции не са представени заглавията на постерите и авторите.

- На някои от дифрактограмите (например на фиг. от 7.14 до 7.21 от 7 глава) върху пиковите са означени междуплоскостните разстояния, което не е необходимо при положение, че са означени със символи и са показани номерата на рентгенографските картички на съответните фази.

- Не е доказано рентгенографски наличието на фаза $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. На дифрактограмите, представени на фиг. 6.5, стр. 129 липсват обозначения за тази фаза върху пиковите и няма номер на рентгенографска картичка. Би било добре да се представят рентгенографските картички на двете фази $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и върху дифрактограмите да се отбележат пиковите, които отговарят на втората фаза.

Въпроси:

1. Как е определена скоростта на охлаждане на стопилките (10^2 °C/s)? Дали при свободно охлаждане до стайна температура биха се получили стъкла от същите състави стопилки?
2. По какъв начин избрахте температурите на топене на различните състави шихти от изследваните системи и как определите времената на задръжка?
3. Как определите при какви температури да извършите допълнителната термична обработка на получените стъкловидни и стъклокристални образци?

Направените забележки, препоръки и поставени въпроси в никаква степен не намаляват общите отлични впечатления от прецизно и добросъвестно проведената експериментална работа и направената задълбочена дискусия върху получените резултати. Литературният обзор е написан на изключително добър научен език и в него личи задълбоченото, аналитично мислене на докторанта.

Считам, че дисертационният труд е напълно завършен. В него са представени резултати от голяма по обем експериментална работа, която е много добре планирана, изпълнена и добре дискутирана. Дисертационният труд е оформен много добре, като фигурите и таблиците напълно отразяват получените резултати от изследванията.

По-голямата част от резултатите от дисертационния труд са представени пред научната общественост в три публикации в международни списания и в постери и доклади в 17 научни международни конференции, пет от които са проведени в чужбина - Испания, Сърбия, Китай, Гърция. Двете статии са публикувани през 2009 и 2012 г. в "Processing and Application of Ceramics", а третата е публикувана през 2013 г. в реномирано научно списание с висок импакт фактор "Key Engineering Materials". Получените в дисертационния труд резултати са нови и оригинални и допринасят за оптимизирането на метода на преохлаждане на стопилки и разработването на оригинални състави в три основни системи, подходящи за получаването на стъклокристални и кристални материали с участие на бисмут-титанатни фази.

Имам много добри лични впечатления от работата на докторанта в качеството му на сериозен и прецизен изследовател и отличен, уважаван от студентите преподавател. Педагогическата му работа е свързана с консултации и ръководство на една бакалавърска и четири магистърски дипломни работи, свързани с тематиката на дисертационния му труд, както и

с преподавателската му дейност като асистент в катедра Физика при ХТМУ. Той участва активно в дейността на Студентския съвет при ХТМУ като представител на докторантите от Департамента по Физико-математически и технически науки. Станислав Славов е провел едномесечна специализация в Отто Шот институт в Йена, Германия, по време на която се е запознал с нови изследователски и експериментални методи, извършил е самостоятелно микроструктурно охарактеризиране на получените от него образци и е провел електрически (импедансни) измервания. Участвал е в Оперативната програма "Развитие на човешките ресурси" - проект към центъра по математично моделиране и компютърна симулация за подготовка и развитие на млади изследователи.

Считам, че по време на изработката на докторската си дисертация в ХТМУ Станислав Славчев Славов се е изградил като един сериозен и добре мотивиран изследовател и преподавател. Убедена съм, че основната част от приносите на десертационния труд са лично негово дело.

Заключение:

От изложеното до тук мога да направя заключението, че представените резултати в дисертационния труд по обем и качество напълно отговарят на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за приложение на ЗРАСРБ и да препоръчам на уважаемото жури да присъди на ас. Станислав Славчев Славов образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност 4.1. „Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)“.

17.12. 2013 г.

София

Рецензент:



/доц. д-р инж. Анна Станева/