

РЕЦЕНЗИЯ

от

Проф. дфн. Дориана Иванова Малиновска, ЦЛ СЕНЕИ-БАН,

Домашен адрес: община Слатина, ул. Хемус бл. 61 А, ап. 20, София 1574

Върху дисертационен труд за присъждане

на образователната и научна степен „Доктор”

**Професионално направление 4.1 „Физически науки” („Структура,
механични и термични свойства на кондензираната материя”)**

*Тема на дисертационния труд: „МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА
СТЪКЛОКРИСТАЛНИ КОМПОЗИТИ“*

Автор на дисертационния труд: ВАНЯ ДИМИТРОВА ЛИЛОВА

Главен асистент **Ваня Димитрова Лилова** е получила диплом за магистърска степен от Софийски университет, Физически факултет през 1992 г., със специализация „Оптика и спектроскопия“. Работила е като физик (1995-1999 г.), асистент (1999-2001 г.), старши асистент (2001-2004 г.) и главен асистент (от 2004 г до сега) в катедра „Физика“ при ХТМУ-София. От 1 март 2010 г. е зачислена като редовен докторант в същата катедра при ХТМУ по научната специалност 01.03.25 „Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя“. По време на докторантурата тя е положила 4 изпита: 1 - по научната специалност - с оценка „отличен (6)“, 1 - по „Дифракционни и сондови методи в материалознанието“ (специализиращ) с оценка „отличен (5.50)“, и 1 - по „Микроструктура на материалите“ (широкопрофилен) с оценка „отличен (6)“, както и 1 по чужд език – с оценка „мн.добър (4.50)“. Отчислена е с право на защита, считано от 1 март 2014 г.

Дисертационният труд на **Ваня Лилова** е посветен на синтез и изследване на състава и структурата на стъклокристални материали и нанокomпозити, съдържащи PbO , B_2O_3 и MoO_3 . Нанокomпозитните и наноструктурирани материали привличат вниманието на изследователските колективи поради

техните интересни свойства и възможностите, които предлагат да бъдат използвани за създаване на нови прибори за различни иновационни технологични приложения. За бъдещото използване в иновационните технологии е необходимо провеждане на задълбочено изучаване на методите на синтез и свойствата на тези наноматериали. Някои от стъклокерамичните наноструктурни материали притежават електромагнитни свойства, а други като инкорпорираните оксиди в стъклокерамики имат пиезоелектрични свойства, друга група показват интересни оптични свайства за приложение във фотониката. Имайки пред вид това, може определено да се подчертае, че темата на дисертационния труд и проведените изследвания са актуални, както от гледна точка на фундаменталните изследвания, така и за практическо приложение на резултатите.

Дисертационният труд на гл. асистент Ваня Лилова е написан на 123стр. (+2 стр, на които е представено съдържанието, но не са номерирани), 5 стр.- списъци на таблиците и фигурите, представени в дисертационния труд, и 118 стр. текст, представен в 2 части: Литературен обзор – 41 стр. и Експериментални резултати и дискусия - 63 стр., изводи и приноси - 2 стр., списък на публикациите с резултати, включени в дисертационния труд - 1 стр. и 11 стр. – списък на цитираните литературни източници. Основният материал, представен в двете части, съдържа няколко параграфа.

Трудът е илюстриран с 51 фигури и 18 таблици. Цитирани са 234 литературни източници. Прави впечатление използване на литературни източници в областта на синтез и изучаване на свойствата на изследваните в дисертационния труд материали, публикувани още през 1921г., 1928г., 1932 г., но преобладават цитирани публикации от последните 10 години.

Целите на дисертационния труд са ясно формулирани – изследване на влиянието на изходните материали и методите на синтез върху микроструктурата и някои свойства на стъклокристални материали и нанокompозити, съдържащи PbO , B_2O_3 и MoO_3 .

Направените задълбочени изводи от литературния обзор са спомогнали за определянето на целите и правилното поставяне на задачите. Задачите, произтичащи от целите, са дефинирани конкретно и ясно като са позволили да бъдат подбрани както материалите, обект на изследното в труда, така и методите

за тяхния синтез и изследване на свойствата им. Като приоритет с определен научен и практически интерес е поставено изучаване на връзката между мрежовата структура и свойствата на оловно-боратни стъкла, съдържащи MoO_3 .

От представения обзор на литературата личи, че дисертантката добре познава състоянието на проблема, като е демонстрирала добро владение на физичните аспекти на процесите, свързани със синтез и изследване на свойствата на стъклокерамичните материали

Експерименталните методи са избрани подходящо за постигане на целите на проведените изследвания. Използвани са методи за определяне на фазовия състав – рентгенофазов анализ (РФА), за изследване на микроструктурата – Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), за изучаване на структурата – инфрачервена спектроскопия (ИЧС), термогравиметричен анализ – с цел установяване на подходящи технологични режими при синтезиране на изследваните стъклокристални композити. Много подробно са описани методите на синтез на материалите и резултатите от прилагането им. Изследванията са съпроводени с представяне на много подробен материал, съдържащ рентгенограми и микрофотографии от ТЕМ на получените при различни режими стъклокристални композити, ИЧ спектри на пропускане, термогравиметрични измервания, които са способствали за изясняване на технологичните и изследователски задачи и обобщаване на резултатите в дисертационния труд.

Ще отбележа и впечатляващия обем на проведени експерименти и представени данни от огромен брой експерименти по измервания на структурните свойства и фазов състав на синтезираните материали, които изискват продължителен и упорит труд.

Приведени са резултати по изследване на състава и свойствата на синтезираните композитни материали чрез топене и на синтез на матрицата чрез топене и по зол-гел методи, като е намерена връзка на структурата и състава и времето на топене. Чрез термогравиметричен анализ са установени температурните интервали на третиране на гелите, и времетраенето с цел пълно освобождаване на материала от органичните съставки. При прилагане на рентгонодифракционен анализ са намерени термичните режими, при които се наблюдава кристална фаза на съединението $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ както температурата-

650°C, при която материалът показва тенденция за преминаване в аморфно състояние. От ИЧ спектри на трансмисия е направено заключението, че синтезираният гел при 350°C може да се разглежда като гелно стъкло. Друг от изследваните материали е PbMoO_4 , който е получен чрез твърдофазен синтез на стехиометричната смес 50 мол. % PbO и 50 мол. % MoO_3 като съставът е определен чрез РФА.

Чрез метод на топене са синтезирани стъклокристални материали при изолзване на синтезираните компоненти, като след предварителни изследвания е възприет методът на по-бързо охлаждане. Проведени са изследвания на състава, кристалната структура и микроструктурата на композитите и е идентифицирана кристална фаза при получаване чрез топене при 850°C на прахове от състави, съдържащи 5 мас.% и 10 мас.% PbMoO_4 . Намерено е, че при наличие на MoO_3 2,3 мол.% се наблюдават кристали с размер 5-25nm и при нарастване на съдържанието на MoO_3 до 4,7 мол.% се наблюдават по-големи кристали с размер 50-100nm, което е интересен резултат за практическото използване на метериалите. Проведени са изследвания и върху зависимостите на плътността и моларния обем на композитите от съдържанието на PbMoO_4 и на MoO_3 . Във връзка с представените резултати за тези зависимости възниква въпросът как може да се обяснят разликите на съответните зависимости от съдържанието на двата оксида - наблюдаване на минимален обем за плътността и максимум за моларния обем при 10 мас % на PbMoO_4 , докато при MoO_3 се наблюдава насищане на плътността и минимум на моларния обем при около 4,5 мол.% (Фигури 48, 49, 50 и 51).

В резултат на проведените изследвания са получени следни по-важни резултати:

- За първи път чрез въвеждане в получена чрез топене и зол-гел метод стъкловидна матрица $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на прахообразен кристален материал PbMoO_4 са синтезирани композити.
- Определени са технологични условия на термична обработка - температурата, при която се образува кристална фаза $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

- Чрез ТЕМ е установено, че при използване на матрица, получена чрез топене, се образуват равномерно разпределени кристали в композита.
- От изследване на получените ИЧ спектри е намерена причината за индуциране на кристализация на стъкловидната матрицата, синтезирана чрез топене - намаляване на количеството на VO_4 групите (и на структурните единици $\text{VO}_3 + \text{VO}_4$) вследствие на разтваряне на част от PbMoO_4 и формиране на изолирани MoO_4 тетраедри.
- Установено е влиянието на съдържанието на модификатори PbO и MoO_3 , при което се образуват кристални фази $\text{V}_2\text{MoO}_{12}\text{Pb}_6$ и PbMoO_4 .
- За първи път са синтезирани чрез топене стъклообразни материали с внедрени наноразмерни поликристали и микроразмерни монокристали $(\text{Pb}_3\text{O})_2 \cdot (\text{V}_2\text{O}_3)_3\text{MoO}_4$, с което е постигнато значително съкращаване на времето на синтез в сравнение с класическите методи.

Научните приноси на дисертационния труд могат да бъдат квалифицирани като:

1. Разработване на нови методи за синтез и получаване на нови данни (приноси 1 и 6);
2. Създаване на хипотеза (принос 4).
3. Получаване на нови данни (приноси 2, 3 и 5).

Авторефератът на дисертационния труд съответства на текста и резултатите от изследванията, представени в дисертационния труд. Като забележка ще посоча намаления размер на ИЧ спектри, представени на Фигура 5 в автореферата, което възпрепятства читателя при определяне на положенията на ивиците в ИЧ спектри. В текста на надписите на някои фигури (напр. 1,2,3,5 и др.) липват названието на обектите, за които се отнасят съответните зависимости. Такъв пропуск е направен и в дисертационния труд, напр. с надписите на фигури 13,14, и 15 и др.

Дисертационният труд се базира на 2 публикации в специализирани научни списания и 3 – постерни представяния на научни конференции. Резултатите, публикувани от дисертантката, съответстват на тези, представени и дискутирани в научните статии и постери.

Считам, че докторантката има основен принос при провеждане на експериментите и представяне на резултати от изследванията, които са включени в дисертационния труд – тя е първи автор във всички публикации, които са в съавторство с научните ръководители на докторантурата и други учени, които са способствали за провеждането на експериментите и обсъждането на резултатите.

След като се запознах с дисертационния труд, автореферата и представените научни публикации на **главен асистент Ваня Димитрова Лилова**, считам, че материалите отговарят на изискванията на ХТМУ за присъждане на **образователната и научна степен „доктор”** и с пълна убеденост препоръчвам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на тази степен на **Ваня Димитрова Лилова**

14.08.2014 г.

София

Подпис:

