

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на **Станислав Славчев Славов** на тема “Структура и свойства на бисмут-титанатни стъклокерамични материали” за придобиване на образователната и научна степен “**доктор**” по научната специалност 4.1 Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя) с научни ръководители доц. д-р Светлин Първанов и проф. дхн Янко Димитриев

РЕЦЕНЗЕНТ: **Проф. дфн Людмил Петров Вацкичев**, член на състава на научното жури, съгласно заповед на Ректора на ХТМУ от 25.11.2013 г. за провеждане на процедурата за публична защита на дисертацията.

**1. Биографични данни и научни интереси на автора на дисертационния труд.** Станислав Славчев Славов е роден на 07.01.1976 г. и е оформил висшето си образование през 1993-1999 г. като “магистър по физика и математика” във Физическия факултет на СУ “Св. Климент Охридски”. От 2001 до 2008 г. придобива и степента “магистър по икономика” в Стопанския факултет на същия университет. Работи като учител по физика за времето от 2000-2007 г. и като технически сътрудник в БНТ през 2001-2004 г. От 2010 до 2013 г. е редовен докторант в катедра „Физика” на ХТМУ. Участва в 5 вътрешни за ХТМУ научни проекти и такива на МОН (свързани с ЕС), научни курсове и школи у нас и в чужбина. Като докторант е положил с отличен успех необходимите изпити по научната специалност, което е удостоверено със съответните протоколи на научните комисии. Към документите са приложени и съответните заповеди: за зачисляването му като редовен докторант (считано от 1.03.2010 г.) и отчисляването му с право на защита от 1.10.2013 г. Приложените сведения с лични данни и административни документи към тях показват, че докторантът има необходимата образователна подготовка и лични качества, необходими, за да се справи с научните изисквания към съдържанието на дисертацията си, представена на рецензента в пълен текст и с автореферат към него. Приложеният списък на вече отпечатаните научни публикации по дисертацията е кратък. Той съдържа 3 заглавия на трудове с авторски колектив, като в две от тях докторантът е първи съавтор. Приложени са копия на публикациите, които съдържат информация от широк кръг научни изследвания (различни технологии за получаване на изследваните образци, разнообразна апаратура за изследването им и обемиста (чужда) информация за сравнение и тълкуване на собствените резултати). Това многообразие обяснява защо е било необходимо съавторство с активното участие на докторанта. Подробното описание на теорията и експеримента в самата дисертация доказва в общ план придобитата му научна квалификация по дисертационната тематика.

**2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.** Дисертационният труд е с обем 166 страници и съдържа 82 фигури и 15 таблици. В него са цитирани голям брой литературни източници, свързани с тематиката на дисертацията. Посоченият обем на информация за собствени и чужди изследвания и научни резултати по дисертационната тема е достатъчен за пълноценно оформяне на дисертационния труд. Той беше обсъден и приет от научен съвет в катедра “Физика” на ХТМУ, състоял се на 10.10.2013 г., на който присъстваше и настоящият рецензент.

Авторефератът на дисертацията представлява кратко и систематично изложение на дисертационния труд и се състои от увод, изводи от литературната справка, описание на методиката на експеримента, резултати от изследванията, изводи и научни приноси в тях, както и списък от публикации на докторанта по темата и участието му в научни конференции. Систематичното изложение на многобройните научни резултати, посочени и коментирани в дисертационния труд, показват умението на дисертанта да прави обосновани съществени изводи от обемистия по количество експериментален материал, отразен в отделните глави на самата дисертация.

Съдържанието на дисертационния труд се състои от увод, 7 глави и списък на използваната във всяка глава литература, като първите три глави приключват със съответни изводи. Към съдържанието на 5-а, 6-а и 7-ма глави са посочени конкретно какви са собствените изследвания на дисертанта. Дисертацията завършва с общи изводи и научни приноси, както и с допълнителна техническа информация за използваните в текста означения, индекси и литература. Впечатляващо е старанието, с което е подредено цялостното съдържание на дисертационния труд, което улеснява рецензента да оцени високо умението на дисертанта да изложи убедително собствените научни резултати и да покаже базата на чуждите научни изследвания, с които са свързани.

Темата на дисертационния труд “Структура и свойства на бисмут-титанатни стъклокерамични материали” води началото си от 40-те години на XX век, когато фероелектричните материали привличат вниманието на учените с диелектричните и магнитни свойства на редица титанати с възможности за приложението им в електронни устройства. Оказва се, че бисмут-титанатната фаза  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  е с възможности за разнообразно приложение в кондензаторите, полупроводниковите елементи, запамятаващите устройства и др. Чрез добавки в състава на материала и различни процеси може да се променя микроструктурата и свойствата му. Затова научният колектив от катедра “Физика” на ХТМУ си поставя за цел да установи взаимната връзка между метода на синтез (преохладена стопилка), микроструктурата и електричните свойства на бисмут-титанатни поликристални материали и стъклокерамики. В уводите на автореферата и дисертационния труд са посочени конкретните задачи при изследването: установяване на тенденцията за аморфизиране и определяне на областта на стъклообразуване в системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ , фазообразуване и кристализация на фазата  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  от преохладените стопилки, синтезиране на фази с различен химичен състав от преохладените стопилки и определяне зависимостта на проводимостта от състава и вида на фазите в системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Изпълнението на тези задачи наистина изисква участието на научен колектив, лабораторни и разнообразни изследвания, резултатите от които са отразени в излезлите от печат (а може да се очакват и такива в бъдеще) научни публикации с участието на докторанта.

Съдържанието на отделните глави на дисертационния труд е подредено в логична последователност, която отговаря на необходимото подреждане в големия обем от научни изследвания. В първата глава на дисертацията е направен обзор на основните понятия и експериментални предпоставки, които са необходими, за да се установи технологията на бисмут-титанатите, която би довела до такива техни свойства и качества, които дават възможности за приложението им в електрониката. След тази “първа стъпка” във втората глава на дисертацията естествено се прави преглед на видовете фероелектрични материали, чиито структурни особености и основни оптични и други свойства са съществени за

дисертационната тематика и определят и съответното свойство (например електропроводимост на образците). Третата глава на дисертацията е свързана с прилаганите методи за синтез на бисмут-титанатните материали и се прави анализ на влиянието на различни добавки, оказващи силно влияние върху електричните и диелектрични свойства на образците. Четвъртата глава е посветена на приложения в дисертацията метод на синтез (метод на преохладената стопилка), както и на методите на определяне на фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и други свойства на синтезираните образци. Следващите 5-а, 6-а и 7-ма глави са още по-тясно свързани с показаните в дисертацията експериментални резултати. Във всяка от тях се прави обзор на физико-химичните свойства на различни бисмут-титанатни системи и се прави сравнение със собствените експериментални резултати при стъклообразуването, фазовия състав, микроструктурата, оптичните, термични и електрични свойства. В последната 7-ма глава са определени и условията за кристализация на основната фаза  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  чрез допълнителна термична обработка.

От направената литературна справка докторантът прави съществени изводи, които аргументират избора на бисмутовите титанати като материал за изследване в дисертацията, който понастоящем привлича интереса и на други изследователски институции. Оказва се, че приложеният в дисертацията метод на преохладената стопилка е перспективен и обещава (цитирам) „широки възможности за индустриално производство“, но съществуват и много проблеми при ефективното му използване, на които е посветена методиката на експеримента в дисертацията. Изборът на синтез на образците чрез метода на преохладената стопилка е направен заради посочените предимства на метода и етапите на приложението му. Детайлно са посочени и методите за характеризиране на получените състави, които определят структурата, фазовия състав и електричните свойства на бисмутовите титанати с различни добавки. Те включват апарати за рентгено-фазов анализ, за диференциален термичен анализ, спектрометри, микроскопи, съпротивителни и капацитивни мостове, конкретно посочени в дисертацията. Тази конкретизация обяснява защо научните изследвания в публикациите към дисертационния труд са проведени от разнообразна лабораторна апаратура и научни колективи с участието на докторанта.

Богатата апаратурна методика на експеримента води до множество основни резултати в дисертацията, представени чрез снимки, таблици и графики. Така при изследването на състави от системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  се установява, че наличието на  $\text{SiO}_2$  над 40 mol% (цитирам) „стимулира стъклообразуването и е предпоставка за пълна аморфизация на образците“. При системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  образците, получени при различни температури, се формират кубични кристални структури. Особен интерес представляват данните за тройната система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Детайлно се коментира зависимостта на фазовия състав от температурата на пробите, като се привеждат данни за образци и извън областта на стъклообразуване. Оказва се (например), че (цитирам) „с увеличаване на  $\text{SiO}_2$  от 20 до 60 mol% температурата на застъкляване нараства“. Образуват се две или повече кристални фази, а някои случаи в възможна появата на течна фаза. В дисертацията са приведени експерименталните резултати от изследването на структурата и състава на тройната система с инфрачервена спектроскопия и се прави анализ на абсорбционните спектри на стъкловидни и стъклокристални образци, като се коментират разликите и особеностите в тях. За двата типа образци (стъкловидни и кристални) са определени електричните свойства, като за всички образци е измерено специфичното им обемно съпротивление в зависимост

от температурата. От него е определена енергията на активация и зависимостта ѝ от съдържанието на  $\text{SiO}_2$  в образците. Получените резултати не позволяват обаче прецизна интерпретация (цитирам) “тъй като при стъкло-кристалните образци проводимостта ще зависи от вида на кристалните фази и количественото им съотношение, както и от съдържанието на стъкловидната фаза”. Предполага се (цитирам), че “получените данни могат да бъдат използвани като база за бъдещи изследвания”.

Направените от докторанта анализи на експерименталните резултати са характерни по стил и в анализа на оптическите изследвания на образците и на температурните зависимости за диелектричните загуби в тройната система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  при различно съотношение на нейните компоненти. Чрез тях са направени предположения на какво може да се дължи рязката промяна на диелектричната константа при определена температура, като например “началото на фероелектричен фазов преход” и други причини, свързани със стъклообразуването. Внимателният (и самокритичен!) анализ на други синтезирани образци от тройната система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  също са направени и подкрепени с експериментални данни, като подробно се обсъждат резултатите от инфрачервената спектроскопия и се предлагат хипотези за особеностите в тях. Наблюдава рязко нарастване на диелектричните загуби при определени температури и се предлагат хипотези, обясняващи причините за това.

Специален подраздел е посветен на състави, получени от комбинирането на двете предишни тройни системи и водещи до “четворната система”  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Оказва се, че внасянето на  $\text{SiO}_2$  в тройната система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  “стимулира стъклообразуването” (както твърди докторантът). Със съдържанието на  $\text{TiO}_2$  проводимостта на образците намалява, а диелектричните загуби нарастват с температурата. Наличието на стъкловидна фаза в образците намалява температурата на рязко увеличаване на диелектричните загуби. В тази система експерименталните резултати са илюстрирани с графики и таблици, които подкрепят убедително направените физични предположения и изводи.

**3. Основни резултати, изводи от тях и научни приноси в дисертацията.** Застъкляването на образците по метода на преохладената стопилка е основна технология, използвана в дисертацията. Определена е областта на стъклообразуване за базовата тройна система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  при определена скорост на охлаждане на стопилките и влиянието на съдържанието на  $\text{SiO}_2$  върху температурата на застъкляване. Доказано е, че от преохладената стопилка могат да се получат стълокристални материали, съдържащи само една кристална фаза, като при образците в системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  може да се формира фазата  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при силно съкратено време на синтез 30 min, докато при класическите методи това време е часове. Нов научен резултат в системата  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  е синтезираният от преохладена стопилка монофазен поликристален материал. Оригинални по състав са синтезираните стъкла от  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  с ниска температура на застъкляване.

Освен получените материали чрез приложената технология, обект на изводите в дисертацията са резултатите от измерванията на температурната зависимост на проводимостта и диелектричните свойства в зависимост от състава и вида на фазите на образците. Отбелязани са редица промени в температурния праг на стабилност в зависимост от състава на образците, както и промените в електрическите им параметри. Тези експериментални данни характеризират съществено изследваните образци, показват задълбочения характер на проведените изследвания и са свързани с направените в дисертацията приноси.

Научните приноси, посочени в дисертационния труд и автореферата, обхващат технологични резултати за изследваните оксидни системи и хипотези за формиране на методи за възпроизводим синтез на монофазни стъклокерамични материали, получени от преохладени стопилки. Изследвано е получаването на стъкла в нетрадиционната оксидна система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , в която съдържанието на  $\text{SiO}_2$  е до 40 mol%. Оказва се, че освен с класическия мрежообразовател  $\text{SiO}_2$ , във формирането на аморфната мрежа могат да участват и нетрадиционните мрежообразуватели  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Получените стъклокерамични материали пък се оказват според състава си интересни за практически цели в разработките на електронни устройства с висока стабилност и евентуално приложение в електрооптиката, при високи честоти и др. Тези разнообразни приложни възможности дават перспектива за бъдещи научни изследвания и участие в изследователски програми.

Представените 3 научни публикации в съавторство на докторанта са в специализирани научни списания, но освен тях резултати от изследванията са докладвани на научни конференции като постери, школи и уъркшопове (главно у нас, в Испания, Сърбия, Гърция и Китай). Техният брой (общо 17) не е малък за тригодишния срок на докторантурата и очевидно съдържанието им е дело на докторанта и колегите, с които е работил активно върху технологията и апаратурните измервания на изготвените образци. Обещаващите перспективи за различни приложения на изследваните материали стимулират очакването ми, че поне част от докладите на конференции ще бъдат оформени като научни статии и изпратени в реномирани научни списания. Така броят на печатни публикации по тематиката на дисертацията ще се повиши и ще бъде използван за научно-административното израстване на целия авторски колектив и участието му във финансирани научни проекти.

**Заклучение.** Към съдържанието на дисертацията и приложените към нея документи нямам съществени забележки. Съдържанието е изложено подредено, логично, като към всяка глава са цитирани голям брой чужди литературни източници, които са проучвани (надявам се) старателно от докторанта. Много полезен при рецензирането се оказва и приложеният списък с термини и означения, както и индексът на собствени резултати за образците в отделните глави. Така подредената информация показва голямото старание на докторанта за оформяне на дисертацията, автореферата и документацията към тях. Затова смятам, че дисертационният труд и постигнатите научни резултати, описани в него, отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав на РБ и Правилника на ХТМУ за прилагането му. Те са достатъчни за образователната и научна степен **“доктор”**, която убедено предлагам да бъде присъдена на **Станислав Славчев Славов**.

София, 14. XII. 2013 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

(проф. дфн Л. Вацкичев)