

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователната и научната степен
“доктор”

Автор на дисертационния труд: **Жанна Борисова Матеева**

Тема на дисертационния труд: **«СВРЪХПРОВОДИМИ НАНОКОМПОЗИТНИ
КЕРАМИЧНИ МАТЕРИАЛИ»**

Рецензент **Даниела Георгиева Ковачева**, професор д-р в ИОНХ-БАН

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата:

Жанна Борисова Матеева е родена на 11 юли 1979 година. Притежава диплома за висше образование, издадена от Технологичен колеж, ХТМУ, гр.София за **специалист** по специалност **Технология на материалите и материалознание**. След това изучава материалознание (Силикатни материали) и съответно придобива диплома за **бакалавър** от Факултета по Металургия и материалознание, ХТМУ, гр.София. През 2009г. придобива квалификация **магистър** по специалността **Материалознание (с преподаване на английски език)** с професионална квалификация **инженер** в Химикотехнологичен и металургичен университет – гр. София. В периода 2011г.- 2014 г. е редовен докторант в катедра Технология на силикатите в ХТМУ-София. На 01.03.2015 г. е отчислена с право на защита. Г-жа Матеева е представила дисертационния си труд за обсъждане на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 14.02.2017 г. в ХТМУ-София, откъдето е насочена за защита на дисертацията си пред научно жури.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:

Дисертационният труд е написан на 169 страници, съдържа 78 фигури и 26 таблици. Цитирани са 174 източника.

В литературния обзор, в обем от 78 страници е представен изследователският интерес към високотемпературните свръхпроводници обоснован от възможните им приложения в електрониката, медицината, транспорта, енергетиката. Направен е преглед на основните параметри на свръхпроводниците и структурните особености на оксидните свръхпроводящи фази, резюмирани са известните методи за синтез на свръхпроводяща керамика и влиянието на добавки от различни елементи и фази върху основните параметри на свръхпроводниците. Интересът към внасянето на различни добавки към свръхпроводяща керамика се определя от възможността да се създадат допълнително пининг центрове в материала, които да способстват за повишаване на критичния ток. Отделено е внимание и на

синтеза, структурата и свойствата на редкоземните манганати. Посочени са също така и основните методи за изследване и анализ на свръхпроводящи материали, което по мое мнение би трябвало да бъде направено в Експерименталната част. Всяка част на литературния обзор завършва с изводи. На базата на анализа на данните приведени в литературния обзор е формулирана и **целта** на дисертационния труд, а именно: **Да се определи влиянието на условията на синтез и състава на нанокompозитни керамични материали на основата на свръхпроводими фази с участие на лантанови манганити върху микроструктурата, фазообразуването и свойствата им.**

За изпълнението на така избраната цел са формулирани и изследователските задачи, както следва:

1. Получаване на BPSCCO керамика по четири различни метода за синтез - твърдофазен, Метод на Печини, механохимичен и кристализация на стопилка. Изследване на микроструктурата и фазовия състав и на тази база сравнение на образците, получени по различните методи.

2. Получаване на магнитната добавка $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ по три основни метода - твърдофазен синтез, Метод на Печини и механохимичен синтез. Изследване на микроструктурата и фазовия състав и сравнение на образците, получени по различните методи.

3. Получаване на композитни материали на основата на BPSCCO керамика с 3 и 5 мас % добавка от $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, получени чрез твърдофазен синтез и чрез Метод на Печини. Изследване на микроструктурата, фазовия състав, размера на частиците и физичните свойства.

4. Изводи относно възможността за получаването на нанокompозитни материали, в които да се съчетават свръхпроводими и феромагнитни свойства и да се докаже влиянието на манганитната добавка върху свръхпроводимите свойства на получените композити.

„Експерименталната част” (66 страници) представлява описание на условията при които са синтезирани отделните образци от свръхпроводяща керамика (вид и състав на изходните шихти, скорост на нагряване, време и температура на термичните третириания и др.), както и резултатите от изследване на фазовия състав и микроструктурата на образците, получени по различните методи. При механохимичния синтез и кристализация от стопилка са използвани термичен анализ и инфрачервена спектроскопия за получаване на допълнителна информация за етапите на синтез и фазовите превръщания в хода на синтеза. Подобни изследвания са проведени и за синтеза на лантановия манганит. Композитните материали са получавани чрез смесване в определени пропорции на свръхпроводящ материал с лантанов манганит и последващо термично третиране. С помощта на микросондов анализ е проследено фазообразуването при различните условия на синтез и

разпределението на отделните елементи в пробите. Свойствата на получените композитни материали са охарактеризирани с подходящи физични методи.

В частта „Дискусия върху проведените експерименти и получените резултати” е проведен анализ на получените резултати и са установени връзките свързващи условията на синтез, фазовия състав, микроструктурата и свойствата на синтезираните композити. Ще си позволя да отбележа по-важните от тях:

1. При твърдофазен синтез на BPSCCO е доказано, че в температурния интервал 840-870°C протичат съществени фазови промени. Направен е изводът, че монофазен продукт може да е получи само при термична обработка в тесен температурен интервал, подходящ термичен режим на нагряване и последващо охлаждане, при определен изходен състав на компонентите и газова среда.

2. Синтезирана е BPSCCO свръхпроводима керамика по метода на Печини. Доказано е, че се синтезира наноразмерен (20 nm) монофазен продукт - фаза 2223 при 820°C за 30 часа. Направено е сравнение на фазообразуването в материалите, получени по двата метода. Доказано е, че по метода на Печини се получава монофазен продукт за по-кратко време в сравнение с класическия твърдофазен синтез.

3. Приложен е методът на механохимично активиране за синтез на свръхпроводима BPSCCO керамика. След термична обработка при 830°C за 4 и 60 часа се вижда, че след 4 часа изпичане материалът е полифазен с присъствие на свръхпроводимата BPSCCO – 2212 фаза. Този резултат показва, че прилагането на механохимично активиране води до значително съкращаване на времето за термично третиране (4 часа) на свръхпроводимата фаза 2212 в сравнение с традиционния твърдофазен синтез, при който реакцията на получаване на фазата започва едва след 20 часа.

4. По метода на преохладената стопилка и последваща кристализация при 830°C за 9 часа е получен полифазен продукт BPSCCO с присъствие на фазата 2212. При увеличаване продължителността на термичното третиране до 60 часа, фазата 2212 е доминираща в получения образец, като размерът на частиците ѝ е 20-25 nm.

5. Получен е лантанов манганит с номинален състав $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ чрез твърдофазен синтез при 1000°C за 7 часа и по метода на Печини при 700°C за 2 часа.

6. Досега в литературата няма данни за прилагането на механохимичния синтез при получаването на фазата $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$. Чрез механохимичен синтез в продължение на 3 часа при 1000 rpm се наблюдава изкристализиране на фаза $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ в присъствие на минимални количества Pb_3O_4 . Размерът на частиците е 21 nm. При прилагане на смилане в продължение на 5 часа се получава изцяло монофазен продукт с размер на частиците 18 nm. За първи път е приложено успешно механохимичен синтез на наноразмерен прахове от $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ без допълнително термично третиране.

6. Доказано е, че в композитите BPSCCO/LPMO (97/3, 95/5), получени по твърдофазен метод преобладават фазите 2212 и 2223. Измерени са температурите на преходите в свръхпроводящо състояние (T_c) и от феромагнитно в парамагнитно състояние (ТКюри) в композитите: за образец 97/3 $T_c=67\text{K}$; ТКюри= 340 K; за образец 95/5 $T_c=65\text{K}$; ТКюри=360 K. Доказано е, че получените композити съчетават свойствата на основната фаза и добавката, а именно свръхпроводникови и феромагнитни свойства под съответните температури (T_c и ТКюри).

7. Въз основа на проведените физични измервания е доказано, че композитът BPSCCO/LPMO (90/10) в който участват изходни компоненти, получени по метода на Печини, притежава свръхпроводникови и феромагнитни свойства. Свръхпроводимият преход е при 86,6 K. Доказано е благоприятното влияние на лантановия манганит върху плътността на критичния ток J_c на получения композит (10^5 A/cm^2), който значително надвишава стойностите за нелегираната свръхпроводима BPSCCO керамика (10^4 A/cm^2).

8. От направените изследвания върху композитните материали, получени посредством твърдофазен синтез и по метода на Печини, може да се направи извода, че прилагането на метода на Печини е по-подходящо за получаване на нанокompозит, съдържащ двете основни фази (свръхпроводима и феромагнитна). Критичната температура на свръхпроводимия композит, получен по метода на Печини е значително по-висока (86,6 K) в сравнение с T_c на композита, получен на твърдофазен синтез.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд могат да се отнесат към получаване на нови факти и потвърждаване на факти с нови методи, а именно:

- Разработена е технология за механохимично активиране и получаване на свръхпроводими фази чрез прилагане на минимално по продължителност термично третиране.
- Разработена е схема за синтез на монофазен наноразмерен свръхпроводящ материал (фаза 2223) по метода на Печини.
- Установена е възможността за получаване на монофазни наноразмерни прахове от $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ посредством механохимичен синтез без термично третиране.
- Намерени са условия за синтез на монофазен наноразмерен $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ по прилагане метода на Печини.
- Разработени са схеми за синтез на композитни материали на база свръхпроводима керамика и манганитна добавка. Доказано е, че композитните материали съчетават свойствата на двата

изходни компонента – свръхпроводимост при температури под критичната и феромагнетизъм под температурите на Кюри. Схемите дават възможност да се моделират свойствата на получените композити.

-Установено е, че стойността на критичния ток на композитни материали, съдържащи свръхпроводима фаза и манганитна добавка значително надвишава съответната стойност на нелегираната свръхпроводима керамика.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд.

Материалите по темата на дисертацията са публикувани в три научни съобщения (публикации) и трите в списания с импакт фактор. Има забелязан един цитат. Мнението ми е, че броя и качеството на публикациите съответства на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ). Част от резултатите по дисертационния труд са докладвани на пет национални и международни научни форума.

6. Критични бележки и коментари. Критичните ми бележки, насочени не по съществото на дисертационния материал, а по-скоро по неговото оформяне са посочени конкретно по-горе в настоящата рецензия. Имам и един въпрос: Понеже в дисертацията не е достатъчно обяснена ролята на заместването на бисмута в свръхпроводящите фази и на лантана в манганитната фаза с олово, моля докторантката да даде по-подробни обяснения за избора на това заместване (защо точно олово и защо точно 0.4?).

7. Лични впечатления за дисертанта. Не познавам лично докторантката, но присъствах на предзащитата на дисертацията ѝ в катедрата. В изложението, което тя направи, личеше разбиране на материала, задълбоченост и увереност.

8. Заключение

Въз основа на направения анализ считам, че по обем на изследванията и постигнати резултати дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ). Моята рецензия е положителна. **Затова убедено препоръчвам на уважаемото жури да присъди научната степен “доктор” на Жанна Борисова Матеева.**

Дата 30.03.2017 г.

Рецензент:

/подпис/

