

## **РЕЦЕНЗИЯ**

**на дисертационния труд на инж. Светлозар Радев Ганев на тема:  
„Нетрадиционни стъкла и стъклокерамики с участието на фероелектрични  
фази” за получаване на образователна и научна степен „доктор” по  
Научна специалност 4.1. Физични науки (Електрични, магнитни и оптични  
свойства на кондензираната материя).**

**Научни ръководители**

**доц. д-р инж. Светлин Първанов и проф. дхн Янко Димитриев.  
Научен консултант гл. ас. д-р инж. Албена Бъчварова-Неделчева.**

**Рецензент доц. д-р Елена Кашчиева,**

**член на Научно жури, съгласно заповед на Ректора № НД-20-168 от 06.12.2017 г.**

### **1. Кратки биографични данни за дисертанта.**

Светлозар Радев Ганев е роден на 22.10.1987 г. През 2002 г. завършва средно образование в IX-та Френска гимназия „Ал. Де Ламартин”, София. От 2007 до 2012 г. е студент магистър по „Инженерна химия“ на френски език и по „Материалознание“ на английски език в ХТМУ, София. От 01.03.2013 г. е зачислен като редовен докторант в катедра „Физика“ при ХТМУ по Научна специалност 4.1. Физични науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя) с научни ръководители доц. д-р инж. Светлин Първанов и проф. дхн Янко Димитриев (Заповед № Р-ФХ-46/22.02.2013 г. на Зам. Ректор „Научни дейности” на ХТМУ), а впоследствие и с научен консултант гл. ас. д-р инж. Албена Бъчварова-Неделчева. Издържал е успешно изпитите по научната специалност на докторантурата, широкопрофилен изпит по „Микроструктура на материалите“, специализиращ - по „Дифракционни и сондови методи в Материалознанието“ и по английски език. Дисертантът е отчислен с право на защита от 01.03.2017 г. със Заповед № Р-ОХ-93/09.03.2017 г. на Ректора на ХТМУ.

### **2. Преглед на дисертационния труд.**

Дисертационният труд на инж. Светлозар Ганев на тема „Нетрадиционни стъкла и стъклокерамики с участието на фероелектрични фази” е обсъден и приет за защита на заседание на катедра „Физика ” при ХТМУ, състояло се на 18.10.2017 г.

Проблемите, свързани с получаването и изследването на нови материали с фероелектрични свойства, заемат заслужено място в съвременното материалознание.

Поради ниските стойности на електричната проводимост и диелектричните загуби, а също и поради устойчивостта им на външни въздействия, стъклокерамичните фероелектрици като бариев, оловен, оловно-циркониев, оловно-лантано-циркониев титанат и магнезиев ниобат намират широко приложение в кондензаторни, пиезоелектрични, релаксаторни, електроскопични и запаметяващи устройства, като сензорни, електрооптични и пироелектрични материали и полупроводникови елементи.

Обекти на изследванията на инж. Ганев са системите  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ . Дисертацията е написана на 106 страници, съдържа 50 фигури и 5 таблици. В началото на работата има кратък увод, последван от подробен литературен обзор с хронологични данни за изследванията на фероелектричните материали, техните основни кристални структури и съвременните постижения при синтеза и приложението им. Отделено е внимание на безоловните фероелектрични материали и на керамиките с ниска температура на изпичане (LTCC). Разгледани са различните методи за синтез на фероелектрици: традиционни керамични методи - твърдофазен и механохимично активиран синтез, химични методи – съутаяване и зол-гелен синтез, стъклокерамични методи и връзката им със зародишообразуването и кинетиката на кристализационните процеси, както и с формирането на нанофази в стъклокерамики. Непосредствено след изводите от литературния обзор са представени целите на изследванията и произтичащите от тях конкретни задачи, които са формулирани точно и отговарят на темата на дисертацията. Предвидено е да се проследят процесите на стъклообразуване и фазаобразуване в две неизследвани многокомпонентни моделни системи ( $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ ) при приложение на метода на преохладената стопилка, да се отчете влиянието на  $\text{TiO}_2$  върху кристализацията на стъклата, да се потърси връзката между тенденцията към аморфизирание и вида на структурните полиедри, изграждащи мрежата на образците, както и да се конкретизират съставите, в които  $\text{ZnTeO}_3$  е основна кристална фаза.

Втората част на дисертацията е посветена на експерименталните резултати и тяхната дискусия. Представена е обща информация за използваните суровини при синтеза и приложените методи за анализ на получените образци.

Преди описанието на синтеза и характеризирането на състави от системата  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  са разгледани някои физикохимични данни за съставящите я четири трикомпонентни системи, а именно:  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ . Акцентирано е върху фазообразуването, термичната стабилност, структурата и оптичните свойства на състави от тази система, като следващата стъпка в изследванията е добавянето на  $\text{TiO}_2$  като пети компонент към нея.

При синтеза и характеризирането на състави от петорната система  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  са ползвани физикохимични данни за три от съставящите я подсистеми  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ . Отражено е влиянието на  $\text{TiO}_2$  върху стъклообразуването и кристализацията на образци от тази система, изследвана е структурата им с помощта на ИЧ спектроскопия и са определени някои техни електрични свойства. В края на дисертационната работа са представени основните изводи и научни приноси, в които е включена информация за получаването на нови оригинални данни относно синтеза на стъкла по метода на преохладената стопилка в двете многокомпонентни системи с участие на  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ , като областта на стъклообразуване в системата  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  е определена за пръв път. Дефиниран е технологичния режим за получаване на стъклокерамики, съдържащи фазите  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnTeO}_3$  и  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$  и е доказано, че  $\text{TiO}_2$  стимулира кристализацията. Електричните измервания на подбрани поликристални образци показват ниска проводимост и добри диелектрични свойства.

При проведените изследвания са приложени подходящи методи за анализ (рентгено-дифракционен и диференциално-термичен анализ, инфрачервена и Раман спектроскопия, както и спектроскопия в ултравиолетовата и видимата част на спектъра), методи за измерване на електричните и диелектричните свойства на материалите (електрично съпротивление, диелектрични загуби, диелектрична проникваемост). Проследена е зависимостта на съпротивлението, капацитета, диелектричните загуби и на диелектричната проникваемост на образците от температурата и е изчислена ширината на забранената зона.

От списъка с използваната литература, който удачно е разпределен по отделните раздели, личи, че повечето от 207-те цитирани източника са публикувани след 2000 г. Отделно е представен списък на научната продукция на докторанта по темата на дисертацията.

### **3. Анализ на резултатите, представени в дисертацията.**

Резултатите от изследванията в дисертацията имат фундаментален характер и най-общо включват следното:

- За пръв път е получена информация относно стъклообразуването в системите  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  (с определена област на стъклообразуване) и  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ .

- Установено е, че получените по метода на преохладената стопилка стъкла са термично стабилни, с температура на застъкляване ( $T_g$ ) 330 - 370°C и на кристализация ( $T_x$ ) - над 400°C.

- Доказано е, че при състави, съдържащи под 45 mol %  $\text{TeO}_2$  и над 50 mol %  $\text{ZnO}$ , тенденцията към кристализация се засилва. В двете системи е уточнен режимът на синтез на стъклокерамики (от преохладена стопилка и от стъкло) с участие на фазите  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$  и  $\text{ZnTeO}_3$ , като последната се открива само в определени състави с 30-40 mol %  $\text{TeO}_2$ , с над 10 mol %  $\text{ZnO}$  и под 9 mol %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

- ИЧ спектрите показват, че в мрежата на стъкла от четириккомпонентната система основни структурни единици са  $\text{TeO}_4$  полиедрите, а от Рамановите спектри е ясно, че освен тях в мрежата участват и  $\text{TeO}_3$ , и  $\text{TeO}_{3+1}$  групи. В съставите от петкомпонентната система, съдържащи над 20 mol %  $\text{TiO}_2$ , се наблюдава силно изразена тенденция към кристализация.

- Получен е поликристален материал със състав  $20\text{TiO}_2.50\text{TeO}_2.10\text{ZnO}.10\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{Nb}_2\text{O}_5$  с ниска стойност на електричната проводимост и без съществени промени в диелектричните загуби при повишаване на температурата.

### **4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.**

Сравнението на автореферата и дисертационната работа показва добро съответствие между информацията, представената в тях. Цитирането на литературните източници в автореферата е направено по подходящ описателен начин в текста. Основните експериментални данни и тяхната дискусия са включени в автореферата, което позволява в съкратена форма да се оценят изследванията по дисертацията.

### **5. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.**

В края на дисертацията са посочени подробно научните приноси на проведените изследвания, които по мое мнение могат да се определят като:

- Получаване на нови тип материали – стъкла и стъклокерамики в две неизследвани до сега системи  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  (приноси 1 и 2).

- Характеризиране на нов тип стъкловидни и стълокристални материали по отношение на температурите им на застъкляване и кристализация (принос 3) и на тенденцията към стъклообразуване, и кристализация в зависимост от състава (приноси 4, 5, 6 и 9).

- Създаване на хипотеза относно основните структурни полиедри в аморфната мрежа на синтезираните нови стъкла (принос 7).

## **6. Мнение за публикациите по темата на дисертацията.**

По темата на дисертацията инж. Светлозар Ганев е представил две публикации. Едната е публикувана в *Bulgarian Chemical Communications*, а другата е приета за печат в *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*.

Дисертантът е съавтор и на четири изследвания, представени на международни научни форуми, три от които са под формата на постерни съобщения (VII-th Balkan Conference on Glass Science & Technology and XIX-th Conference on Glass and Ceramics, 01–04.10.2017, Nessebar; Юбилейна научна конференция с международно участие „25 години инженерно франкофонско обучение в ХТМУ“, 27–29.09.2017, София; VI-th National Crystallographic Symposium NCS2016, 05–07.10.2016, Sofia), а едно - е устен доклад (NATO Advanced Study Institute Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, 29.05-06.06.2014, Sozopol).

Докторантът е първи автор в двете публикации, в две от постерните съобщения и в устния доклад, което е указание за личния му принос при провеждане на експериментите, обсъждането на резултатите от изследванията и оформянето на научните съобщения.

## **7. Критични бележки и коментари.**

Дисертацията на инж. Ганев прави добро впечатление като съчетава точно поставени цели, оптимални подходи при реализирането им, ясно и конкретно оформяне на резултатите и направените изводи.

Нямам съществени забележки по дисертацията. По мое мнение работата би имала по-завършен вид, ако преди основните изводи и приноси е включена една по-подробна дискусия, чрез която да се обобщат и същевременно да се резюмират постигнатите резултати.

Към дисертанта имам следните въпроси:

- Как се ориентирахте към изследваните две многокомпонентни системи?
- Какво приложение могат да намерят синтезираните стъклокерамични материали?
- Какви са размерите на кристалните фази в получените стъклокерамики?

#### **8. Лични впечатления за дисертанта.**

Познавам лично инж. Светлозар Ганев от началото на следването му в ХТМУ, София. Свидетел съм на неговото развитие през различните етапи на обучението му и на постепенно събуждащия се у него интерес към научните разработки.

Неговото представяне на предзащитата на дисертацията му беше много добро, а изработването на дисертацията несъмнено ще окаже положително влияние върху бъдещото му професионално развитие.

#### **9. Общо заключение.**

Давам много добра оценка на дисертацията на инж. Светлозар Радев Ганев на тема „Нетрадиционни стъкла и стъклокерамики с участието на фероелектрични фази“ с научни ръководители доц. д-р инж. Светлин Първанов и проф. дхн Янко Димитриев, и с научен консултант гл. ас. д-р инж. Албена Бъчварова-Неделчева.

Считам, че задачата на докторантурата е решена успешно както в образователно, така и в научно отношение. Работата отговаря напълно на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Имайки предвид гореизложеното, предлагам на Научното жури да гласува за присъждане на инж. Светлозар Радев Ганев на образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 4.1. Физични науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя).

01.02.2018 г.

София

Рецензент:.....



/доц. д-р Е. Кашчиева/