

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд
на инж. Тина Радмилова Ташева

на тема:

„Електронна поляризуемост, оптични характеристики и структура на оксидни стъкла“

за придобиване на образователна и научна степен “ДОКТОР“

по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

от проф. д-р Йорданка Йорданова Иванова, ХТМУ - София

1. Кратки биографични данни за кандидата.

Инж. Тина Радмилова Ташева е родена на 18. 01. 1990г. в гр. Перник. Средно образование завършва в родния си град, след което е приета като редовна студентка в ОКС „бакалавър“ по специалността „Технология на стъклото, керамиката и свързващите вещества“ при ХТМУ-София. Дипломира се успешно като бакалавър през 2013г. и продължава обучението си в ОКС „магистър“ по специалността „Силикатни материали“ (2013-2014г.). През 2015г. след успешно издържан конкурс е зачислена в редовна докторантура при катедра “Технология на силикатите“ по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали) със срок на обучение 01. 03. 2015÷01. 03. 2018г. Положила е всички изпити предвидени в индивидуалния ѝ план на обучение. От 01. 04. 2018г. е отчислена като докторант на основание ППАД в ХТМУ и решение на ФС при ФММ, с право на защита.

На заседание на научното звено при катедра „Технология на силикатите“, проведено на 18. 04. 2018г. е обсъден и приет единодушно проектодисертационния труд на докторантката, с предложение да бъде представен за публична защита пред научното жури.

По време на докторантурата инж. Ташева е участвала с постер-доклади по тематиката на дисертационния труд в няколко научни сесии в ХТМУ и БАН, в национални форуми с международно участие. Има присъдени 2 първи и една трета награда за най-добър постер.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд е оформен на 185 страници, съдържа 55 таблици и 88 фигури. Цитирани са 306 литературни източници, в преобладаващата си част резултати публикувани през последните 10-15 години.

Темата на дисертационния труд е актуална и има дисертабилен характер. Изследването на материалите (кристали, стъкла, полимери), характеризиращи се с висока оптична нелинейност от втори и трети порядък е особено интензивно през последните години поради тяхното важно приложение в нелинейната оптика. Ето защо изучаването на особеностите в отнасянията и свойствата им, намирането на взаимовръзката между състава – структурата - оптичните свойства на тези материали е от изключително значение за получаване на възпроизводими резултати и успешно прогнозиране за различни приложения в оптиката и оптоелектрониката.

В областта на науката за стъклообразното състояние все по - широко навлиза и използването на т. нар. поляризационен подход при изучаването на прости оксидни, бинарни и многокомпонентни стъкла и получаването на важна информация относно поляризационното състояние на йоните в тях, вида на формиращите се химични връзки и взаимовръзката с техните нелинейни оптични свойства. Това е и основната цел поставена в дисертационния труд. За постигането на целта пред докторантката са стояли за изпълнение следните задачи:

- Приложение на поляризационния подход към неизучени досега многокомпонентни системи от вида $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$; $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$; $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{NiO}$ и определяне на електронната поляризуемост, оптични характеристики и структурата на стъклата. Построяване на корелационните зависимости между състав – структура – оптични свойства.
- Приложение на поляризационния подход и построяване на корелационните зависимости състав – структура – оптични свойства в неизучени телуритни и бисмутатни стъкла от системите $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$
- Определяне на груповата оптическа основност и здравина на единична химична връзка на база фракции на отделните структурни групи в бинарни силикатни и боратни стъкла. Допълване на поляризационната класификация на стъклата с новите данни и обсъждане възможностите за прогнозиране на състави с нелинейна оптическа възприемчивост от трети порядък за конкретни приложения.

На основание на поставените цел и задачи, докторантката е провела много задълбочено литературно проучване, което е позволило правилното формулиране на задачите на експерименталните изследвания. Разгледани са явленията поляризация и поляризуемост, електронна поляризуемост на свободни йони и в кондензирано състояние, теоретичните и експериментални методи за определяне на оптичската основност. Отделено е нужното внимание на химическото свързване в прости оксиди и оксидни стъкла, линейните и нелинейни оптични свойства на тези материали. Разгледани са и анализирани известни модели за нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък с примери за приложението на различни състави стъкла като нелинейни оптични материали.

Последната глава от литературния обзор е посветена на развитието на поляризационния подход през годините, като предвид целите на дисертационния труд подробно са анализирани резултатите на различни изследователи, отнасящи се до поляризационната класификация на оксидните стъкла. Мнението ми е, че обзорът е изчерпателен, добре балансиран, спомогнал е в максимална степен да бъдат определени насоките на експерименталните изследвания.

Подходящо са подбрани и съчетани използваните техники за анализ и охарактеризиране на обектите на изследване (XRD, DTA/DSC, IR).

Експерименталните изследвания са проведени в следната последователност:

- Синтез на ванадатни стъкла от вида $M_nO_m - BaO - V_2O_5$ ($M_nO_m = B_2O_3, TiO_2, ZnO, NiO$) в състава на които участват едновременно ковалентен (B_2O_3), слабо йонни (V_2O_5, TiO_2, ZnO, NiO) и силно йонен (BaO) оксиди, попадащи в I, II и III група на поляризационната класификация. Приложение на поляризационния подход за определяне на електронната поляризуемост, оптични характеристики и структура на стъклата;
- Синтез на стъкла от системите $TeO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3$ и $ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ в състава на които участват едновременно ковалентен (B_2O_3), слабо йонни (TeO_2, ZnO) и силно йонен (Bi_2O_3) оксиди. Приложение на поляризационния подход за определяне на електронната поляризуемост, оптични характеристики и структура на стъклата;
- Определяне на груповата оптическа основност и здравина на химична връзка в бинарни класически стъкла ($Na_2O - SiO_2, Na_2O - B_2O_3, PbO - B_2O_3$) чрез отчитане на фракциите на участващите структурни групи в тях. Допълване на поляризационната класификация.

Обемът експериментални изследвания надвишава изискванията към една докторантска работа. Прави много добро впечатление оформлението, онагледяването и задълбочената дискусия на резултатите.

Постигнати са важни научни и научно - приложни приноси, които се отнасят до получаване на нови данни, потвърждаване на известни факти и формулировки, което е безспорен принос за материалознанието и науката за стъклообразното състояние. По-важните от които са:

- 1. За първи път е приложен поляризационният подход за определяне на кислородната поляризуемост, оптическа основност, показател на пречупване на светлината, ширина на забранената зона и метализационния критерий към ванадатни стъкла от системите M_nO_m - BaO - V_2O_5 ($M_nO_m = B_2O_3, TiO_2, ZnO, NiO$).

1.1 Доказано е, че стъклата притежават ниски стойности за тези параметри, присъствие на по-слаби, преимуществено йонни връзки в структурата;

1.2 За първи път са предложени най-вероятни структурни модели на стъклата;

1.3 Успешно е прогнозирана нелинейната оптическа възприемчивост от трети порядък на ванадатните стъкла. Доказано е, че същата нараства в реда $TiO_2 \rightarrow NiO \rightarrow ZnO$, което е резултат от по - бавната трансформация на VO_4 - групите във VO_5 в структурата на стъклата.

2. Поляризационният подход е приложен успешно и към изследвани досега стъкла на основа TeO_2 и Bi_2O_3 . Определени са кислородната поляризуемост, оптическата основност и показателя на пречупване на светлината на стъклата.

2.1. Установено е, че стъклата притежават ниски стойности на тези параметри и присъствие на по-слаби йонни връзки в структурата им.

2.2. Построени са най-вероятните структурни модели на стъклата.

2.3 Доказано е, че прогнозираната нелинейна оптическа възприемчивост от трети порядък е висока със стойности, достигащи 10^{-13}esu .

3. За първи път е изчислена груповата оптическа активност и здравина на единична химична връзка на стъкла от бинарните системи $Na_2O - B_2O_3$; $PbO - B_2O_3$ и $Na_2O - SiO_2$, чрез отчитане фракциите на присъстващите структурни групи в тях на база данни от ЯМР ($BO_3, BO_4, SiO_4, PbO_3, PbO_4, PbO_6$). Получените данни са в много добро съответствие с експерименталните резултати за същите стъкла.

4. Поляризационната класификация, инструмент за прогнозиране на състави за конкретни приложения, е допълнена със седем нови неизследвани досега бинарни

системи ($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_2\text{O} - \text{GeO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$). Доказано е, че стъклата по свойства се отнасят към II и III група на тази класификация.

3. Мнение за публикациите по дисертационния труд.

Върху дисертационния труд има излезли 5 броя публикации, три от които в списания с импакт фактор. По три от публикациите вече са забелязани 8 цитирания от чужди автори. Наукометричните показатели, постигнати от докторанта, надвишават в голяма степен изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът отразява напълно проведените изследвания, постигнатите резултати и приноси в дисертационния труд.

5. Оценка на личния принос на докторанта.

Имам много добри лични впечатления от работата на докторанта. Нямам съмнения, че всички изследвания са проведени с нейното активно участие, проявявала се е като задълбочен, прецизен, много добре мотивиран изследовател. Като вътрешен рецензент имах възможността да поставя някои въпроси по дисертационния труд по време на обсъждането в научното звено и получих задълбочени отговори. На направените препоръки, които се отнасяха основно до крайното оформление на работата с удоволствие констатирах, че тя се е съобразила с тях. Намален е общият обем, преработени са изводите от литературния обзор и крайните изводи, по-добре е мотивиран изборът на обекта на изследване, отстранени са повторенията, отразени са изследванията на колеги от катедрата и т. н.

Ще си позволя обаче да поставя следните два въпроса към докторантката, които възникнаха по време на запознаването ми с крайния вариант на дисертационния труд:

1. При синтеза на стъклата от системата $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ някои от тях визуално са определени като „опалови“ стъкла. Не е ли по-подходящо да бъдат определени като „ликвиращи, нехомогенни стъкла“? Наблюдавани ли са някакви отклонения при определяне на оптичните им характеристики?

2. Кое Ви дава основание да твърдите, че сте доказали присъствие на смесени връзки от вида V-O-B, Ti-O-V, Zn-O-V, Ni-O-V, B-O-Te (изводи №2 и №6) на база само данните от ИЧ-изследванията?

Заклучение

Като отчитам актуалността на дисертационния труд, обема от експериментални изследвания, постигнатите наукометрични резултати, научни и научно-приложни приноси, активната публикационна дейност на кандидата, участието в научни форуми, изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, с убеденост ще гласувам положително и предлагам на членовете на научното жури да гласуват положително за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ на Тина Радмилова Ташева по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали).

10. 05. 2018г.

София

Рецензент:.....

/проф. д-р Йорданка Иванова/