

## РЕЦЕНЗИЯ

Върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор“ по научната специалност „5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)“

**Научна организация:** Химикотехнологичен и Металургичен Университет – София.

**Автор на дисертационния труд:** инж. –магистър ТИНА РАДМИЛОВА ТАШЕВА

**Тема на дисертационния труд:** “Електронна поляризуемост, оптични характеристики и структура на оксидни стъкла”

**Изготвил становището:** проф. д-р Сашо Василев, Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

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

Инж. Тина Радмилова Ташева се дипломира в Химикотехнологичен и Металургичен Университет в София като бакалавър по специалността „Технология на стъклото, керамиката и свързващите вещества“ през 2013 г. През 2014 г. защитава магистърска степен с тема на дипломната работа „Оптични свойства и структура на неконвенционални оксидни стъкла“, специалност „Силикатни материали“ в същия университет. В периода 2015 – 2018 г. е докторант в катедра „Технология на силикатите“ с Научен ръководител проф. дхн. инж. В. Димитров. Била е член на научния колектив в 6 институтски договора. Съавтор е на 9 публикации в научни списания, от които до момента има 10 цитирания. Взела е участие в 20 конференции и семинари. Има три отличия и награди за участие в научни форуми на студенти и млади учени.

Като докторант инж. Тина Ташева е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

### **2. Актуалност на проблема. Описание на представените резултати.**

Дисертационният труд на инж. Тина Ташева е посветен на изследване на стъкла в бинарни и трикомпонентни оксидни системи. Специфичното в случая е, че изследванията са проведени по отношение на електронната кислородна поляризуемост и оптическа основност на тези стъкла. Проведените изследвания са много актуални, тъй като касаят материали с висока оптична нелинейност от трети порядък. За актуалността на проблема също говори цитираната литература - по-голяма част от която е от последните 10-20 години.

Интересът към стъклата е продиктуван от техните ценни, дори уникални свойства. Изследваните в дисертацията стъкла намират приложение като оптични материали и

елементи във фотонни прибори за оптична памет, медицината, оптоелектрониката и нелинейната оптика като фотонни превключватели и материали за генерация на трета хармоника, в науката, информационните технологии, оптични мрежи и др.

Дисертационният труд на инж. Ташева е написан на 181 страници, съдържа 79 фигури и 42 таблици. Цитирани са 306 литературни източника. Добавени са и две приложения.

Дисертацията има класическа структура – литературен обзор, експериментална част, заключение и приноси, организирани в общо в 13 глави.

В първата част, състояща се от 7 глави са представени теоретичните основи на поляризационния подход в материалознанието. Направен е подробен и аналитичен преглед на електронната поляризуемост в кондензираното състояние, изчисляване на кислородната поляризуемост от рефракционните данни и ширината на забранената зона. Даден е т. нар. металizacionен критерий, предсказващ металните или диелектрични свойства на материалите. Специално внимание е обърнато на развитието на киселинно – основните теории за строежа на веществото и въвеждането на концепцията за „оптическата основност“. Основателно главно внимание е отделено на нелинейните оптични явления – нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък.

На основа на направения обстоен литературен обзор, ясно са дефинирани целта и задачите на дисертационния труд, които бих резюмирал така:

- Синтез на оксидни стъкла с участието на  $V_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ , и  $TeO_2$ ;
- Прилагане на поляризационния подход към получените стъкла и изследване на тяхната структура посредством ИЧ спектроскопия;
- Прогнозиране на нелинейните оптични свойства от трети порядък на стъклата;

### **3. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.**

Представените в дисертационния труд изследвания са добре планирани и обхващат синтеза на стъкла от три компонентни оксидни ванадатни телуритни и бисмутатни системи. В групата на ванадатните стъкла е системата  $B_2O_3$ -BaO- $V_2O_5$ , където участват оксиди от I-ва, II-ра и III-та група на поляризационната класификация. Другите трикомпонентни системи от тази група са  $TiO_2$ -BaO- $V_2O_5$ ,  $ZnO$ -BaO- $V_2O_5$  и  $NiO$ -BaO- $V_2O_5$ . Тези стъкла са с участие на оксиди от II-ра и III-та група на поляризационната класификация. От групата на телуритните стъкла е изследвана системата  $TeO_2$ - $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ , а от групата на бисмутатните стъкла системата  $ZnO$ - $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ .

Върху стъклата от посочените системи е приложен т. нар. поляризационен принцип. Определени са редица показатели, като: моларна маса, плътност, моларен обем, кислородна

поляризуемост, теоретична оптическа основност, моларна рефракция. Изчислени са също така и параметъра на междуйонното взаимодействие и здравината на химичната връзка, участващи по-нататък в дисертацията при тълкуване структурата на стъклата.

Установено е, че нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък  $\chi^{(3)}$  нараства в реда  $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$ . Т.е. ZnO обуславя най-висока оптическа нелинейност на стъклата. Същевременно, прави впечатление, че стойностите на  $\chi^{(3)}$  в системата с участието на ZnO показват стойности в широк диапазон, докато тези с участието на NiO и  $\text{TiO}_2$  са в значително по-тесен диапазон.

Използвайки ИЧ-спектроскопия, параметъра на междуйонното взаимодействие и здравината на химичната връзка е изследвана структурата на стъклата. Доказано е наличието на йонни връзки, свързващи  $\text{VO}_4$ ,  $\text{VO}_5$ ,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnO}_4$ ,  $\text{NiO}_4$  структурни групи. Стъклата от тези системи показват висок показател на пречупване, висока кислородна поляризуемост, оптическа основност и висока нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък. Тези стойности могат да бъдат обяснени с наличието в структурата на силно поляризовани кислородни йони, участващи във V-O, V=O немостови връзки, както със смесени връзки от вида V-O-Ti(Zn, Ni). Предложени са вероятни структурни модели на ванадатните стъкла. За телуритно-бисмутатните стъкла е установено, че стъклата притежават сравнително ниски стойности за здравината на химичната връзка (352-223 kJ/mol) и ниски стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие (0.159 до 0.028 Å<sup>-3</sup>). Тези резултати предполагат наличието на слаби химични връзки между  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{BiO}_6$ ,  $\text{BO}_4$  и  $\text{VO}_3$  групите, потвърдени чрез ИЧ спектрален анализ.

Натрупаният опит на колектива в областта на ИЧС не буди съмнение относно интерпретирането на ИЧ – спетри.

Стъклата са получени посредством класическия метод на рязко охлаждане на преохладена стопилка. При изследванията по дисертацията са приложени успешно комплекс от съвременни инструментални методи за анализ: с помощта на ренгенова дифракция е доказана аморфната структура; с термограмите, получени от DTA и DSC са определени характерните за стъклото температури на застъкляване и на кристализация, респективно неговата термична стабилност; ИЧ – спектроскопия дава характеристичните колебания на връзките и структурните групи в стъклото.

Избраните методи са съвременни и традиционни за този вид изследвания, а също така и удачно приложени за решаване на задачите на дисертационния труд. Всичко това, както и доброто познаване на специализираната литература от докторанта, илюстрирано с

аналитично направения обзор за състоянието на изследвания проблем в първата част на дисертацията, свидетелства за постигането на образователните цели на докторантурата.

#### **4. Основни научни и научно-приложни приноси**

Въз основа на направения задълбочен анализ на получените резултати, са обобщени основните изводи от проведените изследвания, и са формулирани научните и приложни приноси на представения от инж. Ташева дисертационен труд, които биха могли да се резюмират така:

1. В изследваните ванадатни и телуритно бисмутатни стъкла е установена корелация между кислородната поляризуемост, оптичската основност, оптическа нелинейност, показателя на пречупване на светлината, ширината на забранената зона и метализационния критерий. Стъклата с ZnO проявяват най-висока нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък  $\chi^{(3)}$ . Т.е. ZnO обуславя най-висока оптическа нелинейност на стъклата.

2. С помощта на ИЧ-спектроскопия, междуйонното взаимодействие и здравината на химичната връзка е изследвана структурата на стъклата. Доказано е наличието на йонни връзки, свързващи  $\text{VO}_4$ ,  $\text{VO}_5$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnO}_4$ ,  $\text{NiO}_4$  структурни групи. Предложени са вероятни структурни модели на ванадатните стъкла.

3. Установено е, че стъклата на база  $\text{V}_2\text{O}_5$  притежават високи стойности за нелинейната оптична възприемчивост  $\chi^{(3)}$  (в порядъка на  $10^{-13}$  esu), което ги прави перспективни материали за целите на нелинейната оптика.

4. Постигнато е прецизиране на изчисленията при определяне на оптичската основност и здравината на единичната химична връзка за стъкла от системите  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . В уравненията са взети предвид приносите на участващите в стъклата структурни групи. Получени са важни за практиката данни за изчисляване на груповата оптическа основност.

#### **5. Описание и оценка на представените материали**

Резултатите от дисертацията са обект на 5 публикации, три от които в списания с ИФ: 1 в Bulgarian Chemical Communications, 1 в Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part (B), 1 в Journal of the Ceramic Society of Japan и две публикации в индексирано списание - Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Публикуваните материали са добре приети и отразени в литературата. Работите са цитирани общо 9 пъти (всичките от чуждестранни автори). Така, че по наукометрични показатели дисертационният труд отговаря напълно на препоръчителните изисквания на Правилника за

условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ (съгласно чл. 11, т. 1 и 4).

Съдържанието на автореферата вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и неговите приноси.

#### **6. Въпроси, бележки и препоръки**

По същество към дисертационния труд нямам забележки. Не съм запознат с учебните програми в катедра „Технология на силикатите”. Но ако не е направено, бих препоръчал включването в учебните програми в катедра „Технология на силикатите” на материала касаещ поляризационния подход, оптичната основност и нелинейните оптични свойства на стъклата. Това би допринесло значително за разбиране на стъкловидното състояние и структурата на веществото.

#### **7. Лични впечатления от кандидата**

Нямам лични впечатления от работата на докторанта, но от представения труд и вътрешната защита, на която присъствах, оставам с мнение, че инж. Тина Ташева е изграден и мотивиран учен. Несъмнено основната част от приносите са лично дело на дисертанта. А за нейното научно развитие безспорно важна роля е изиграла съвместната ѝ работа с проф. дхн. инж. В. Димитров – един доказан учен с международно признание в областта.

#### **8. Заключение**

Въз основа на казаното по-горе, считам, че дисертационният труд е достатъчен по обем и качество на представените резултати и отговаря напълно на изискванията на ЗПНСЗРБ и на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ. Изразявам своето положително становище по представения дисертационен труд и предлагам на Научното жури при ХТМУ да присъди образователната и научна степен „ДОКТОР” на инж. Тина Радмилова Ташева.

Дата: 18.06.2018 г.

Изготвил рецензията:

/проф. д-р инж. Сашо Василев/