

Р е ц е н з и я

на дисертационния труд на **ас. Петър Цветанов Цветков** на тема:
**“СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОКСИДИ С ПЕРОВСКИТОВ ТИП
СТРУКТУРА И КРИСТАЛОГРАФСКИ РАВНИНИ НА СРЯЗВАНЕ”**,
представен за присъждане на образователната и научна степен **“Доктор”**

рецензент: проф. д-р Огнян Евтимов Петров, ИМК-БАН

Дисертантът ас. Петър Цветков е зачислен като задочен докторант в ИОНХ-БАН по специалността ”Химия на твърдото тяло” (01.01.2009 г.). Представя дисертационния си труд в обем от **107 страници, съдържащ 6 раздела с 53 фигури, 14 таблици и 136 източника** на цитирана научна литература.

Основен базис, върху който се гради дисертационния труд е множеството от кристални фази с перовскитов тип структура, в която могат да участват чрез заместване различни метални катиони и аниони. Това множество от химични състави се характеризира с предизвикателни физични и химични свойства на материалите с перовскитов тип структура, правещи ги високотехнологични обекти - катализатори, микровълнови резонатори, фероелектрици, от изолатори до такива с метална проводимост, с пиезоелектрични свойства, свръхпроводници и др.

Изоморфните замествания по позициите в перовскитовата структура в определени случаи водят до формиране на кислородни ваканции (подредени или неподредени), което, от своя страна, води до значими структурни промени, стигащи до едни неочаквани кристалографски формирания за този тип структури – формиране на равнини на срязване. Това са двумерни подредени дефекти на опаковката, специфициращи нов структурен тип кристални фази с потенциал за нови приложения.

Тази проблематика поставя нови задачи за научни решения в области като – начин на синтез, подбор на комплекс от методи на изследване и характеризиране на получените материали, оценка на потенциални свойства на новополучените перовскитови обекти.

Направеният от докторантът критичен анализ на научната литература впечатлява със своята задълбоченост. В кристалографско, структурно и кристалохимично отношение докторантът е изчерпателен по отношение на **класическата перовскитова структура (ABX_3)** и нейните сродни варианти - **перовскити с анионна неподреденост, инверсни перовскити, антиперовскити (A_3BX), бронзи и бронзоиди, производни структури получени чрез намаляване на симетрията, нестехиометрични перовскити, катионно вакантни и кислородно дефицитни перовскити и много други структурни специфики.**

Специално внимание е отделено на анион-дефицитни перовскити с кристалографски равнини на срязване, които заемат значима част в изследванията на дисертанта.

Тази част от дисертацията е убедително разработена и онагледена с фигури на прецизни структурни конфигурации, демонстрираща дълбоките познания на дисертанта по структурно-кристалохимичните особености на вариациите на перовскитова структура и фазообразуване.

На базата на детайлния обзор на съществуващата научна литература по перовскити логично следват и специфицирането в дисертацията на **цели и задачи**.

Основна цел в дисертацията е: **изследване на структурите на перовскитоподобни кристални фази съдържащи кристалографски равнини на срязване посредством подходящо заместване в А и В катионни структурни позиции.**

Задачите за решаване попадат в три основни области:

А. Избор на обектите за синтез – неизучени досега перовскитови фази (твърди разтвори) от системите: състав $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0.67$); серията $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_5$ ($0.67 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$); серията $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.25$).

Б. Избор на методи на синтез на съответните получени перовскитови варианти.

В. Специфициране на методи за характеризиране на получените кристални фази.

Решения на основните задачи в дисертацията на докторант **Петър Цветков:**

А. Избор на обектите за синтез

Неизучени досега перовскитови фази от системите (**общ брой 15**):

I. Система 1: $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0.67$, $\Delta x = 0.33$)

По метода „**Изгаряне в разтвор**” в тази система са синтезирани **3** кристални фази:

1. $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ – тази фаза е изследвана чрез РФА, Ритвелд, ДТА/ТГ, нагряване
2. $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_5$ – изследвана с РФА, Ритвелд
3. $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ – изследвана с РФА, Ритвелд, ДТА/ТГ,

II. Система 2: $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_5$ ($0.67 \leq x \leq 1$, $\Delta x = 0.33$; $0 \leq y \leq 1$, $\Delta y = 0.25$)

По метода „**Изгаряне в разтвор**” в тази система са синтезирани **5** кристални фази:

1. $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд, Мьосбауер
2. $\text{PbBaFe}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд
3. $\text{PbBaFe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд, ТЕМ
4. $\text{PbBaFe}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд,
5. PbBaFeCoO_5 - изследвана с РФА, Ритвелд, ТЕМ, магнитни свойства

III. Система 3: $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta y = 0.25$)

По метода „**Твърдофазен синтез**” в тази система са синтезирани **7** кристални фази:

1. $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд
2. $\text{PbBaFe}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд
3. $\text{PbBaFe}_{1.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд, Мьосбауер
4. $\text{PbBaFe}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд
5. PbBaFeMnO_5 - изследвана с РФА, Ритвелд, ТЕМ
6. $\text{PbBaFe}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд, магнитни свойства
7. $\text{PbBaFe}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_5$ - изследвана с РФА, Ритвелд, ТЕМ

Б. Избор на методи на синтез на съответните получени перовскитови варианти.

Основен аспект в предлаганата дисертация е изборът на метод за синтез желаните перовскитови фази, които да предлагат специфична кристална структура с определени свойства и възможни приложения. Дисертантът обособява два методични подхода със определени предимства и недостатъци – „**Твърдофазен синтез**” и „**Изгаряне в разтвор**”.

При **твърдофазния синтез** процедурата е: стриване, хомогенизиране и таблетирание на изходните реагенти, последвано от нагряване на 800°C за 24 ч. Недостатъци на този метод са нехомогенността на изходната смес и получените крайни продукти, водеща до допълнителни сателитни фази нарушаващи търсената монофазност.

Методът на синтез „изгаряне от разтвор” е модификация на синтеза чрез изгаряне. Отделните реагенти се смесват в течно състояние и по този начин се получава по-добра хомогенизация. Това са водни разтвори с подходяща концентрация на съответните метални соли. За инициране на реакцията на горене се използва добавка от органично съединение, наречена гориво.

Дисертантът убедително е анализирал и представил двата метода, които е избрал за своите синтези.

Резултати и изводи от синтезните процедури:

- Разработен и утвърден е метод на **твърдофазен синтез**, чрез който дисертантът успешно синтезира монофазни перовскитови обекти в системата **PbBaFe_{2-x}Mn_xO₅ (0 ≤ x ≤ 1.5, Δy = 0.25)** – 7 на брой кристални фази, подходящи за структурно-кристалохимичните изследвания, заложи в дисертацията.

- В детайли е оптимизиран метода **„изгаряне в разтвор”**, което представлява изследователски успех. Чрез този подход са синтезирани 3 перовскитови фази в системата **Pb_{1.33}Sr_{0.67-x}Ba_xFe₂O₅ (0 ≤ x ≤ 0.67, Δx = 0.33)** и 5 перовскитови фази в системата **Pb_{2-x}Ba_xFe_{2-y}Co_yO₅ (0.67 ≤ x ≤ 1, Δx = 0.33; 0 ≤ y ≤ 1, Δy = 0.25)**.

Цялото това разнообразие от синтезирани кристални обекти може да бъде оценено като съществен научен принос.

В. Избор на подходящи методи за изследване на получените перовскитови кристални фази.

Важен аспект за решаването на поставените структурно-кристалохимични задачи е сполучливо подбрани комплекс от модерни методи на изследване – прахов рентгенофазов анализ (РФА), структурни разшифровки по метода на Ритвел, електронна дифракция (ТЕМ), диференциално-термичен анализ (ДТА/ТГ), спектроскопия на Мьосбауер, измерване на магнитни свойства.

Прави добро впечатление описанието в дълбочина на посочените методи, което убеждава, че дисертантът е овладял и приложил методологията до степен на завършен специалист, като не буди съмнение способността му да решава с тази методология и други подобни задачи в материалознанието.

Рентгенофазов анализ

Праховият рентгенофазов анализ е основен метод, даващ еднозначни данни за фазообразуването във всякакъв вид синтезни системи, а изобщо и във природните минерални системи в земната кора. Дисертантът убедително показва владенето на възможностите на този анализ във разнообразните му приложения.

Резултати от рентгеноструктурния анализ:

Проследени са и установени еднозначно формиращите се кристални фази след процесите на синтез.

Параметрите на елементарна клетка на всичките 15 синтезирани перовскитови фази са пресметнати по метода на Pawley с използване на целия профил на дифрактограмата и индексирани в орторомбична пространствена група *Pnma*. Показани са очакваните тенденции за нарастване на стойностите на параметрите в зависимост от йонните радиуси в подрешетка А (йонен радиус – Sr²⁺ (1.44Å), Pb²⁺ (1.49Å), Ba²⁺ (1.61Å)) и подрешетка В (йонен радиус – Co³⁺

(0.61Å), Fe^{3+} (0.645Å), Mn^{3+} (0.645Å)). Например, с увеличаване съдържанието на барий параметрите на елементарната клетка монотонно нарастват.

Заместване в А-подрешетката на $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$

Получените монофазни образци от серията $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.33, 0.67$) са изоструктурни с $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$. Това е базата за структурната рафинация на тези съединения по метода на Ритвелд. Дисертантът успешно използва в структурните уточнения два от най-съвременните структурни софтуерни пакета базирани на метода на Ритвелд – FullProf и Toras v.3. Кристалната структура на $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ е моделирана като анион дефицитна перовскитова структура, в която кислородните ваканции са подредени в кристалографски равнини на срязване с индекс (-101) ρ . С така построения структурен модел са уточнени и трите фази от тази система с достигане на допустими фактори на достоверност ($R_B, R_{wp}, R_{exp}, \text{GOF}$). Структурните данни са представени в съответни таблици и са дискутирани в подробности – катионно заместване, катионни обкръжения, междуатомни разстояния и тенденции на промените. Наблюдаваните структурни промени са резултат от заместване на Sr^{2+} от Ba^{2+} в ограничена част от структурата. Раздуването на перовскитовите блокове предизвиква структурни промени в пространството между тях улесняващи различни катионни замествания.

Заместване в В-подрешетка на $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_5$

Успешен синтез е реализиран с увеличаване количеството на Ba^{2+} до $x = 1$ като е получена серия твърди разтвори $\text{PbBaFe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_5$ ($y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$). Получените образци са монофазни и се индексират в пространствена група *Pnma*. В резултат на заместването се наблюдава слабо нарастване на *b*- параметъра и едновременно намаляване на параметрите *a* и *c*. Сумарният ефект е намаляване на обема на елементарната клетка с увеличаване съдържанието на Co^{3+} . Този резултат е в съгласие с по-малкия йонен радиус на Co^{3+} (0.61Å) спрямо този на Fe^{3+} (0.645Å) в октаедрично обкръжение.

Уточняването на структурата на съединения от реда твърди разтвори $\text{PbBaFe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_5$ ($0.00 \leq y \leq 1.00$) потвърждава, че всички членове са изоструктурни на крайния състав $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$. Структурните данни са представени в съответни таблици и са дискутирани в подробности – катионно заместване, катионни обкръжения, междуатомни разстояния и тенденции на промените.

Заради близките атомни фактори на рентгеново разсейване на Fe^{3+} и Co^{3+} , правещи ги неразличими чрез рентгенова дифракция дисертантът успешно прилага **Мьосбауерова спектроскопия** за предвиждане на разпределението на кобалтови атоми между двете възможни кристалографски позиции В1 (тетрагонална пирамида) и В2 (октаедър) в структурата. Като резултат от тези данни се заключава, че Co^{3+} замества Fe^{3+} и в двете кристалографски позиции, но с предпочитание към позицията в пирамидата, обяснено с йонните радиуси на двата катиона- Co^{3+} има по-малък йонен радиус от желязото и предпочита позицията в тетрагоналната пирамида.

Заместване в В-подрешетка на $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$

Фазите от тази серия са синтезирани по метода на твърдофазен синтез от съответните метални оксиди. Дисертантът доказва, че всички получени образци са монофазни и се индексират в пространствена група *Pnma*. В резултат на заместването Fe^{3+} - Mn^{3+} се наблюдава монотонно намаляване на *b*- параметъра на елементарната клетка и едновременно увеличаване на параметрите *a* и *c*. Структурната разшифровка показва, че с увеличаване степента на заместване на Fe^{3+} с Mn^{3+} нараства силно и деформацията на структурата, която е обяснена с Ян-Телеровата природа на йона Mn^{3+} .

Поради близките атомни фактори на рентгеново разсейване на горните два йона тяхното разпределение чрез структурна рентгенова рафинация е невъзможно и отново дисертантът ползва „услугите“ на Мьосбауеровата спектроскопия. Резултатите подсказват, че при заместване с манган не се наблюдава предпочитание към определена кристалографска позиция и разпределението е еднакво между двете места в октаедър и тетрагонална призма, което дисертантът прилага при изграждането на структурния модел за тази серия.

Въпроси:

1. Какви са подходите, приложени при рентгенограските експерименти за избягване на ефекта на евентуална преимуществена ориентация на частиците, дължаща се на особена морфология, цепителност при стриване или други причини? Използваните програми съдържат алгоритми за текстурни корекции, но моят личен опит показва, че те не винаги коригират коректно.
2. При процедурите на структурни уточнения как е подхождено при рафинацията на съвместно заселените позиции, особено в случаите със заселване на три катиона в позиция А (например съвместно заселване с Sr^{2+} (1.44Å), Pb^{2+} (1.49Å), Ba^{2+} (1.61Å))?
3. Стр. 76 (Таблицы 6 и 7) – При уточняване на структурите на фазите **PbBaFe₂O₅** и **PbBaFeCoO₅** се достига до добри фактори на достоверност, но стойностите за двете фази значимо се различават – съответно **$R_B=3.00/1.63$** , **$R_{wp} = 12.09/4.24$** , **$R_{exp}= 7.83/1.09$** , **GOF=1,55/4.24**. Какво е обяснението за това – непълно описана фонова линия, статистика при експеримента, пре-рафинация или друго?
4. Използваният допълнителен метод TEM SAED (стр. 83) за фазата PbBaFeCoO5 показва фазов преход от пространствена група *Pnma* в *Imma*, като картините на електронна дифракция по направления [010] и [110] се индексират като суперпозиция от рефлексите на двете пространствени групи, като причината за този фазов се твърди че е загряване на изследваната проба в резултат от взаимодействието с електронния сноп на микроскопа. Тъй като методът е локален, не може ли да се допусне, че в действителност е възможно част от кристалната фаза действително да е в пространствена група *Imma* поради само структурно-кристалохимични причини?

Обобщавайки може да с твърди, че в предлаганата дисертация заложените научни цели и задачи са убедително обосновани, методично обезпечени и успешно решавани.

Приложен е списък с публикациите на дисертанта по темата на дисертацията, състоящ се от **4 статии** (в съавторство) в импакфакторни списания. Във всичките представени публикации докторантът е първи автор и във всичките работи основен съавтор е неговия научен ръководител. Забелязани са вече и 13 цитирания в престижни международни списания.

Дисертацията е написана на много добър терминологичен език и е с техническо съдържание и оформление от високо качество. Като естествен резултат от проведените изследвания авторът достига до важни научни приноси, които вече бяха тълкувани по-горе.

Заклучение

Представената дисертация е изработена на високо научно ниво и без съмнение е лично дело на Петър Цветков. Описани са редица важни и нови научни резултати за получаването и характеризирането на оксиди с перовскитов тип структура и кристалографски равнини на срязване.

Докторантът е осъществил успешно заложените от научния ръководител идеи и стратегия. Резултатите са своевременно публикувани в престижни научни списания.

Зададените въпроси са уточняващи и не засягат основните научни приноси.

Авторефератът отразява убедително основните научни приноси в дисертационния труд. Много добре е структуриран и илюстриран с фигури, графики и таблици.

Въз основа на изложеното дотук, мога убедено да препоръчам на почитаемото научно жури да оцени високо дисертационния труд на **докторант Петър Цветков** и му присъди образователната и научна степен “**Доктор**”.

18.05.2015 г.

Рецензент:

проф. д-р. Огнян Е. Петров

гр. София