

С Т А Н О В И Щ Е

от проф. д-р Даниела Ковачева за дисертационен труд на тема

“Синтез и изследване на оксиди с перовскитов тип структура и кристалографски равнини на срязване”

представен от Петър Цветанов Цветков за присъждане на образователната и научната степен “доктор” по професионално направление 4.2 “Химически науки” (специалност химия на твърдото тяло)

Дисертационният труд на Петър Цветков представя обобщени резултати от системни изследвания по синтеза и структурното характеризиране на комплексни оксиди с перовскитов тип структура, съдържащи кристалографски равнини на срязване. За изпълнение на целта на дисертационния труд са формулирани конкретни задачи даващи възможност на докторанта да работи методично по тях. Те са разделени в две групи – изследване на влиянието на заместването в А-катионна позиция и изследване на влиянието на заместването в В-катионна позиция върху структурните параметри и физичните свойства на фазите.

Дисертационният труд е написан съгласно изискванията. В литературния обзор, на 36 страници е представено състоянието на предшестващи изследвания касаещи особеностите на перовскитовия структурен тип и факторите, влияещи върху стабилността му. Считам, че представените в обзора фигури са изключително полезни за разбиране на специфичните особености на този клас структури и за вникване в детайлите на тяхното описание. Отделено е внимание на разнообразните приложения на материалите с перовскитова структура. Цитирани са значителен брой – 124 литературни източника. В много синтезиран вид са представени методите за синтез използвани при работата по дисертацията. Описани са физичните принципи на методите, използване за характеризиране на образците – прахова рентгенова дифракция и метод на Ритвелд, Мьосбауерова спектроскопия, термичен анализ, трансмисионна електронна микроскопия, магнитни методи. Резултатите и обсъждането им са представени на 33 страници, включващи 17 фигури и 14 таблици. Успешно са синтезирани монофазни образци от сериите $Pb_{1.33}Sr_{0.67-x}Ba_xFe_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.67$), $Pb_{2-y}Ba_yFe_{2-x}Co_xO_5$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), $PbBaFe_{2-x}Mn_xO_5$ ($0 \leq x \leq 1.5$). Комбинираното прилагане на методите на рентгеновата и електронната дифракция е позволило успешно да се уточнят структурите на 11 нови фази. Показано е, че заместването в А подрешетката влияе по-съществено върху разстоянията в пирамидите и веригите, отколкото върху тези в перовскитовия блок. Съществено е влиянието върху структурните параметри при заместване в В-подрешетката. Преди всичко е установено, че висока степен на заместване на железните йони с кобалтови или манганови зависи силно от степента на заместване на олово с барий в перовскитовия блок (позиция А2). Чрез Мьосбауерова спектроскопия е показано, че кобалта замества желязото и в двете

кристалографски позиции на Fe^{3+} , но с предпочитание към тази в тетрагоналната пирамида. Наблюдаван е фазов преход от пространствена група *Pnma* в *Imma* за фазата PbBaFeCoO_5 по време на изследването с трансмисионна електронна микроскопия в резултат от взаимодействието с електронния сноп на микроскопа. Определена е областта на съществуване на твърдите разтвори, с обща формула $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$, която е в границите $0 \leq x \leq 1.5$. Резултатите от структурната рафинация показват силно нарастване на деформацията на структурата с увеличаване степента на заместване на Fe^{3+} с Mn^{3+} . Тази деформация се дължи на Ян-Телеровата природа на катиона Mn^{3+} . Присъствието му в структурата води до деформация както на самите полиедри, така и на тяхното взаимно разположение. Установено е парамагнитно състояние при стайна температура за $\text{PbBaFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$. Измерванията при температура 77 К показват, че катионите на мангана заместват статистически железните йони и в двете кристалографски позиции за В-катиона. Получените нови състави силно се различават по техния отклик на външно магнитно поле в зависимост от вида на катиона в В-позиция на перовскитовата структура.

Получените резултати имат значителен принос към изясняване на структурните особености и стабилността на комплексни оксиди с перовскитов тип структура, съдържащи кристалографски равнини на срязване. Считаю, че резултатите убедително показват, че целите на дисертацията са изпълнени успешно.

Резултатите от изследванията са публикувани в 4 работи в списания с импакт фактор, върху които вече има забелязани 13 цитата. Докторантът е представил част от резултатите на 4 национални и международни конференции. Личните ми впечатления от Петър Цветков са, че той работи изключително методично, показвайки както самостоятелност и прецизност в експеримента, така и задълбоченост и критичност при анализирането на резултатите. Всичко това е предпоставка за по-нататъшното му развитие като учен в областта на химията на твърдото тяло.

Заклучение

Считаю, че по актуалност, обем на експерименталните изследвания, научните приноси и наукометрични показатели представеният дисертационен труд напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ИОНХ за приложението му. Въз основа на това убедено препоръчвам на Почитаемото научно жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по направление 4.2 „Химични науки, (специалност химия на твърдото тяло) на асистент Петър Цветанов Цветков.

София 12.05.2015 г.

проф. д-р Даниела Ковачева