

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема

„Наноразмерни прахове и високоплътна керамика от твърди разтвори на волфрамати

$Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, ($Me=Sc$ или In)”

за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

по професионално направление 4.2 „Химически науки”

научна специалност – химия на твърдото тяло (01.05.18)

на докторант Анелия Станчева Йорданова

с научни ръководители доц. д-р В. Николов и проф. д-р Р. Стоянова

Рецензент проф. дн Янко Борисов Димитриев

Дисертационният труд на докторантката Анелия Станчева Йорданова е изработен в рамките на редовна докторантура в периода 2011 – 2013 год. в лаборатория „Високотемпературни оксидни материали” към ИОНХ-БАН.

Изследванията са проведени под ръководството на доц. д-р Велин Николов и проф. д-р Радостина Стоянова. Доц. д-р Велин Николов е водещ специалист в областта на израстването на монокристали за лазерни приложения. Под негово ръководство в продължение на много години са синтезирани волфраматни монокристали легирани с йони на преходни елементи. Така че докторантката е имала възможността да осъществи предложената изследователска програма в една високопрофесионална научна среда.

Анелия Йорданова завършва висшето си образование в ХТМУ, София през 2009 година и получава магистърска степен със специалност „силикатни материали” с отличен успех.

В тематично отношение проведените изследвания се отнасят до получаването на наноразмерни прахове и плътна керамика от няколко волфраматни фази. Въз основа на основната цел, формулирана в края на обзора са поставени няколко задачи отнасящи се до изясняване на експерименталните условия за получаване на наноразмерни прахове на твърди разтвори чрез нискотемпературни методи (метод на съутаяване, зол-гел).

Изследвани са зависимостите на структурата от състава на твърдите разтвори и е разработен подходящ режим за получаване на плътна полупрозрачна керамика. Идеята е получените материали да послужат за бъдещи изследвания с евентуално приложение в лазерните технологии. Мотивацията за избора и реализирането на изследователската програма е направена много точно и аргументирано в съответствие с най-новите тенденции за получаване на активни среди за лазерните технологии.

Дисертационният труд е написан на 121 страници, съдържа 14 таблици и 84 фигури. Изложението на изследванията се характеризира с подробно описание на всички проведени експерименти и се отличава с прецизен научен стил. Литературният обзор обхваща 49 страници (1 до 49 стр.) и е написан на основата на анализа на 174 литературни източника. В него последователно са анализирани основните видове волфрамати от вида $\text{Me}^{2+}\text{WO}_4$, $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Me}^{3+}_2(\text{WO}_4)_3$. Разгледани са публикувани материали свързани основно с лазерно приложение, висока йонна проводимост, нисък коефициент на термично разширение и диелектрични свойства. По този начин е получена една цялостна достоверна представа за ролята на изследваните класове волфрамати в съвременното материалознание. Така направеният обзор може да послужи като изходна база за организирането на фундаментални и приложни изследвания. Специално внимание е отделено на някои най-нови изследвания върху получаването на прозрачна керамика като алтернатива на монокристалните среди. Обсъдени са положителните и нерешените проблеми свързани с разработването на подобни материали. Тези анализи са послужили да се направи аргументирана мотивация за избора на изследователска програма.

Експерименталните изследвания са планирани и осъществени с една добре разработена стратегия за постигане на основната цел на дисертацията. Изследванията стартират с експерименти за получаване на наноразмерни прахове от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ по три различни метода: твърдофазен синтез, зол-гел и съутаяване. Сравняването на резултатите с предишни изследвания в лабораторията показват преимуществата на метода на съутаяване за получаване на нано размерни прекурсори с възпроизводими структура и свойства. Разработени са подходящи термични режими за дотиране на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ с Cr^{3+} и вграждането на тези йони в октаедричните позиции на кристалната решетка. Използвани са подходящи структурни методи за контролиране на микроструктурата на синтезираните материали (Раман, ИЧ, ЯМР, ТЕМ). Оптичните характеристики са важен етап от изследванията и акумулирането на нови знания в тази област са били гаранция за успешната реализация на дисертационния труд. Прави впечатление, че те са проведени на високо професионално ниво. Анализирани са абсорбционните и емисионни спектри на

дотирани с Cr^{3+} , образци от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ след термична обработка в широк температурен интервал. Изчислени са параметрите Dq и параметъра на Рака, които са мярка за поведението на лазерно активните йони. Доказано е, че в $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, Cr^{3+} йоните се намират в средно по сила кристално поле. Интересен резултат е промяната в интензитета на пиковете свързани с прехода ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ (R ивици) от температурата и размера на наночастиците. Този резултат заслужава внимание с цел провеждане на самостоятелно изследване в бъдеще, тъй като е известно, че тези преходи са характерни за оксиди (Al_2O_3) със силно лигандно поле.

Централно място в дисертационния труд е отделено на експериментите свързани с получаване на наноразмерни прахове на твърди разтвори от вида $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$. Описани са акуратно процедурите по синтеза на твърди разтвори, изчислени са стойностите на параметрите на елементарните клетки и са приведени неопровержими доказателства, че те се подчиняват на закона на Вегард. По този начин е доказано, че твърди разтвори могат да се получат в целия концентрационен интервал от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Друг съществен резултат е доказаната възможност да се контролира размерът на наночастиците чрез вариране на състава и времето на термична обработка.

По аналогична схема е проведен синтезът на твърди разтвори от вида $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$. Направен е кристалографски анализ и са определени параметрите a , b , c на елементарната клетка. Микроскопските изследвания потвърждават получените данни за средните размери на наночастиците, които са определени и от рентгенофазовия анализ. Прави впечатление доказаната слаба тенденция към агрегация на частиците както и съществената роля на Sc (в сравнение с In) за увеличаване на размерите им (таблици 10 и 15). Спектралните изследвания с ИЧ, Раман и особено с ЯМР са безспорен личен успех на докторантката, тъй като резултатите са анализирани в съответствие с установените международни критерии за анализ на оксидни материали. Освен това от получените данни е извлечена много съществена информация за локалното обкръжение на катионите и е изградена една правдоподобна хипотеза за формирането на свръхструктури както в монокристалите така и в нанопраховете на твърдите разтвори. От тези резултати за сходството в локалното обкръжение на катионите е направено важното заключение, че оптичните свойства на нанопраховете на твърдите разтвори и тези на монокристалите ще бъдат идентични, което има пряко отношение за разработването на активни лазерни среди.

Оптичните свойства на твърдите разтвори, както вече беше отбелязано и за $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, (абсорбционни спектри на възбуждане и емисия) са интерпретирани на

основата на диаграмата на Танабе-Сугано за спин орбитално разрешените 4A_2 - 4T_2 и 4A_2 - 4T_1 преходи. Доказано е, че чрез вариране на състава на твърдите разтвори от $Al_2(WO_4)_3$ до $Sc_2(WO_4)_3$ е възможно да се променят емисионните свойства по интензитет и местоположение на пиковете. В случая се осъществява един плавен преход от средно по сила лигандно поле към слабо по сила лигандно поле.

В последния раздел на дисертационния труд са описани експериментите за получаването на високоплътна керамика от волфрамати $Me_2(WO_4)_3$ $Me=Al, Sc$ и техните твърди разтвори $AlSc(WO_4)_3$ и $AlIn(WO_4)_3$. Сравнени са резултатите от прилагането на студено и горещо пресоване. Въз основа на огромен брой изследвани образци е установено преимущество на горещото пресоване. Степента на спичане, относителната плътност при различни времена на експониране и температури са послужили за разработването на подходящ режим на спичане, който включва стъпково нагряване с повишаване на температурата и на налягането. Освен това са проведени допълнителни изследвания за обработка във вакуум в резултат на което е постигната относителна плътност 99,6% спрямо теоретичната. Представените фотографии (фигури 83, 84) илюстрират по безспорен начин този технологичен успех и възможностите за получаване на полупрозрачна волфраматна керамика.

Оценка на проведените изследвания. Дисертационният труд има напълно завършен вид. Постигната е поставената цел. Резултатите са предоставени за обществена оценка тъй като са публикувани 5 броя статии от които 4 в международни списания с импакт фактор. Постигната е висока продуктивност на публикуване, като се има предвид краткия срок за завършване на дисертационния труд. Регистрирано е активно участие в национални и международни научни форуми. Приемам напълно направените изводи в края на дисертацията, което потвърждавам със своята положителна оценка. Към съществените постижения на дисертационния труд трябва да се отбележат:

1. синтезирането на наноразмерни прахове от твърди разтвори на волфрамати от вида: $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, където ($Me=Sc$ или In) с участието на Cr^{3+} ;
2. определяне на параметрите на елементарната клетка с вариране на състава;
3. спазване на закона на Вегард и доказване на възможността за постигане на пълна разтворимост в целия концентрационен интервал;
4. хипотезата за формирането на свръхструктури в синтезираните оригинални твърди разтвори открива широки възможности за нови структурни изследвания;
5. разработената оригинална схема за горещо пресоване на нанопрахове и постигането на висока степен на плътност и прозрачност е важен приложен

успех с които се откриват широки възможности за разработване на нови изследователски проекти с участието на волфрамати;

Резултатите от горещо пресоване демонстрират сериозни преимущества на метода за синтезиране на активни лазерни среди от конкретния вид фази в сравнение с монокристалите. По същество реализираната изследователска програма е в пълно съответствие с най – новите тенденции за разработване на поликристални лазерни системи и е доказателство за актуалността на тематиката и стойностния характер на проведените приоритетни изследвания.

Към представения дисертационен труд нямам принципни възражения относно начина на изложение, използваните методики и получените положителни резултати. В хода на запознаването ми с дисертацията и публикуваните материали в мен възникнаха няколко въпроси, които биха могли да се оформят като препоръки за бъдещи изследвания.

1. Полезно би било да се представи диаграмата на Танабе-Сугано за Cr^{3+} , което значително би улеснило читателите при анализа на възможните електронни преходи в силно и слабо кристално поле;
2. Не е дискутирана достатъчно структурата на аморфните образци за които са представени достатъчен брой спектрални данни. Този въпрос не е бил предмет на изследователската програма, но може да бъде обект на бъдещо изследване върху различията в близкия порядък на аморфната и кристална фаза;
3. Успешните резултати получени чрез горещо пресоване би било полезно да се анализират в съответствие с теорията и практиката на този метод, използван в оксидната керамика;

Заклучение

Образователната програма е изпълнена перфектно: докторантката е получила нови знания за оптичната спектроскопия, луминесценцията, лазерните материали, кристалохимията; професионално са използвани подходящи структурни методи - XRD, ЯМР, Раман, ИЧ, Ув-Вис, ТЕМ.

Представени са оригинални приоритетни резултати за получаване на нов клас прозрачни керамики с използването на нанопрахове;

Обемът на проведените изследвания надхвърля изискванията за придобиване на образователната и научна степен „доктор” съгласно Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ.

Придобитите знания и получените резултати в една актуална област на материалознанието от докторантката са гаранция, че тя успешно може да развива своята кариера като изследовател в областта на високотемпературната химия и материалознанието;

С убеденост препоръчвам на уважаемото жури да гласува с „ДА” за присъждането на образователната и научна степен „доктор” на Анелия Станчева Йорданова по научната специалност „химия на твърдото тяло”.

Рецензент

Проф. дн Янко Димитриев