

Р е ц е н з и я

на дисертационния труд на **Анелия Станчева Йорданова** на тема:
“Наноразмерни прахове и високоплътна керамика от твърди разтвори на волфрамати $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, (Me=Sc или In)”,
представен за присъждане на образователната и научна степен **“Доктор”**

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

Волфраматите с обща формула $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$ (Me=Sc/In), синтезирани във вид на наноразмерни прахове и високоплътна керамика имат потенциал за разнообразни приложения като многофункционални материали. Изследванията по тази проблематика в последните години поставят важни задачи за научни решения в неизучени досега области – начин на синтез, контролирани размери и морфология, подбор на комплекс от методи на изследване и характеризирание на получените материали, оценка на техните потенциални свойства.

Направеният от докторантката анализ на научната литература (213 източника) впечатлява със своята изчерпателност. Нещо повече, тази част от дисертационния труд е една убедителна база за написването на монографичен труд в близко бъдеще.

Логичен резултат от анализа на публикуваните научни резултати по наноразмерни прахове и високоплътна керамика от твърди разтвори на волфраматите е специфицирането в дисертацията на **цели и задачи**, които могат да се обобщат в 3 основни области:

А. Аргументиране на обектите на синтез – неизучени досега фази (твърди разтвори) на $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$ (Me=Sc/In, x - от 0 до 2) и техни дотирани с Cr^{3+} варианти.

Б. Анализ и избор на метод на синтез на съответните наноразмерни прахове и високоплътна керамика

В. Специфициране и използване на подходящ комплекс от методи за характеризирание на получените нано-продукти.

Основна цел на представените в дисертацията изследвания е **получаване на наноразмерни прахове и високоплътна керамика от чисти и дотирани с Cr^{3+} волфраматите с обща формула $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, (Me=Sc или In, а x варира от 0 до 2)**.

Решения на основните задачи в дисертацията на докторант **Анелия Йорданова**:

А. Аргументиране на обектите на синтез

Анализът на научната литература в представената дисертация води до извода, че контролирания синтез на различни по състав твърди разтвори от разглеждания клас волфраматни съединения е перспективен за получаване на материали с оптимални свойства по отношение на йонна проводимост, коефициент на термично разширение, оптични свойства на лазерно активни среди, вероятно и други приложения.

Според докторантката получаването на наноразмерни прахове (все още неизучено в случая на волфраматите) е необходимо условие за получаване на високоплътна керамика.

1. Получаване и охарактеризиране на чисти и дотирани с Cr^{3+} наноразмерни прахове от твърди разтвори $Al_{2-x}Sc_x(WO_4)_3$ и $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$

На базата на опита с керамики от други съединения, в предлаганата дисертация се обосновава, че получаването на нанопрахове и последващото им уплътняване чрез студено пресоване и термично синтероване или директно чрез горещо пресоване е алтернатива за получаване на високоплътна керамика, с възпроизводими свойства, съпоставима с класическата керамика и избягваща проблемите при получаването на монокристали.

Синтезирани са наноразмерните прахове от твърди разтвори с обща формула $Al_{2-x}Sc_x(WO_4)_3$, при $x=0, 0.5, 1, 1.5$ и 2 , получени по метода на химичното съутаяване. В допълнение са синтезирани твърди разтвори със същите атомни съотношения на Al и Sc, (2:0; 1,5:0,5; 1:1; 0,5:1,5, 0:2), но дотирани с Cr^{3+} с обща формула $Al_{2-x-y}Sc_xCr_y(WO_4)_3$ при $y=0.02, 0.04$ и 0.1 .

2. Получаване на високоплътна керамика от изследваните волфраматни

Детайлният литературен обзор позволява на докторантката да прогнозира, че при получаване на керамика с плътност близка до теоретичната тя би могла да замени монокристалите в използването им като лазерни среди, което е актуална задача, доколкото получаването на монокристали е свързано с редица проблеми. Това е нов подход за синтез на лазерни среди - получаване на прозрачна керамика със същия химичен състав като при монокристалите, при които, обаче, са налице синтезни проблеми. В литературата няма данни за получаване на високоплътна, прозрачна керамика от които и да е от класовете разглеждани волфраматни. Прозрачна керамика е била синтезирана само от Al_2O_3

Обекти на изследването са получените наноразмерни прахове със състав $Al_2(WO_4)_3$, $Sc_2(WO_4)_3$, $In_2(WO_4)_3$, както и техни твърди разтвори. Въз основа на изследванията върху синтеза на нанораховете са избрани условия за термично третиране осигуряващи прахове със средни размери 20, 90 и 200 nm. За сравнение на свойствата на керамиката са синтезирани и волфраматни със същите състави, но по класическия твърдофазен синтез. Потвърдената последователност за получаване на прозрачна керамика е: синтез на наноразмерен изходен прекурсор; калциниране на прекурсора; уплътняване и синтероване на керамиката.

Резултати и изводи за синтезните продукти:

- Важно заключение е, че наноразмерни прахове и керамики от разглежданите чисти волфраматни на Al, Sc и In, както и техни твърди разтвори не са синтезирани до настоящото изследване. Също така, дотирани с Cr^{3+} представители на изследваната серия от фази са от особено значение за прогноза на перспективни високотехнологични свойства.

- За първи път са получени наноразмерни прахове от твърди разтвори на недотирани и дотирани с Cr^{3+} волфраматни с обща формула $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, където Me е Sc и In, а съставите им се променят в целия концентрационен диапазон от 0÷2.

- За първи път е получена високоплътна керамика от изследваните волфраматни. Чрез оптимизиране на условията на горещо пресоване е достигната плътност на керамиката до 99.6% спрямо теоретичната и прозрачност на керамиката до 65% от тази на монокристалите.

Б. Анализ и избор на метод на синтез на съответните наноразмерни прахове и високоплътна керамика

За получаване на монофазен $Al_2(WO_4)_3$ докторантката цитира три метода - твърдофазен синтез, съутаяване и зол – гел процедура, но условията за синтез и особеностите на продуктите са различни. Твърдофазният синтез изисква висока температура и продължително време на третиране, което води до по-голям размер на частиците (до 200 nm).

При съутаяването се получава продукт с почти сферични частици и едринна 20 – 30 nm при значително по-оптимални условия: 630°C и по-кратко време на третиране. (Междинно място по отношение на температурата на третиране и размера на частиците заема зол - гел методът). По този начин методът на съутаяване е избран убедително при синтезните процедури като най-подходящ за постигане на контролирана наноразмерност и форма на частиците и възможност за бързото им нарастване с температурната и силно уплътняване на керамиката.

Избраният от докторантката метод на **съутаяване** е разработен в детайли за всеки отделен синтез в системата $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$ и дотирани с Cr^{3+} варианти.

За получаване на високоплътна керамика от волфраматите са приложени два метода: студено пресоване с допълнително синтероване и горещо пресоване с допълнително синтероване под вакуум, които са изследвани подробно и оптимизирани.

Резултати и изводи от синтезните процедури:

- Разработен и утвърден е метод на съутаяване за синтез на наноразмерни фази в системата $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$ и дотираните с Cr^{3+} варианти.
- Оптимизирани са методите „студено пресоване (+синтероване)” и ”горещо пресоване (+синтероване)” за получаване на керамика с висока плътност в изучената система.
- Размерът на частиците и тяхното разпределение в обема могат да бъдат задавани и контролирани чрез условията на крайната термична обработка.

В. Избор на подходящи методи за изследване на получените нано-продукти.

Важен аспект за успешното решаване на поставените научни проблеми е сполучливо подборния комплекс от методи на изследване за структурно и микроструктурно охарактеризиране на получените наноразмерни прахове от твърдите разтвори и съответните керамики.

1. Рентгенофазов анализ

Праховият рентгенофазов анализ е основен метод, даващ еднозначни данни за фазообразуването във всякакъв вид синтезни системи. Докторантката убедително показва владенето на възможностите на този анализ. Проследени са и установени еднозначно формиращите се кристални фази след процесите на съутаяване и последващо термично третиране при различни температури.

Определян е размерът на кристалитите на синтезираните кристални материали, чрез анализ на дифракционните пикове, присъстващи в получената дифрактограма. За изчисляване на размера на кристалитите е приложено известното уравнение на Шерер, което описва зависимостта на полуширината на дифракционната линия от размера на кристалитите. Изчисленият среден размер на „частиците???, стр58” (кристалитите!) от чист $Al_2(WO_4)_3$ на база уширението на дифракционния пик [102] е 29.2 nm за термично третирани проби при 430°C и 68.1 nm за проби при 630°C. Съизмерим размер на частиците притежават дотираните с 3 at% Cr^{3+} образци от $Al_2(WO_4)_3$, термично третирани при 430°C (28.7 nm). Пробите дотирани с 3 at% Cr^{3+} $Al_2(WO_4)_3$, термично третирани при 630°C са със значително по-малки кристалити (36.3 nm) в сравнение със съответните им недотирани образци.

Забележка: Тук е мястото да се направи забележка относно използваните определения „размер на кристалити” и „размер на частици”. Както правилно докторантката специфицира на подходящо място „размерът на кристалитите” на синтезираните кристални материали, се изчислява чрез анализ на полуширината на дифракционните пикове, присъстващи в получената рентгенограма”. „Размерът на частиците” се изчислява по други начини – напр. измерване в СЕМ и ТЕМ, лазерна гранулометрия, DLS – dynamic light scattering. Ето защо е допусната неточност на определени места в текста в това отношение – напр. **на стр. 58** „Изчисленият среден размер на „частиците???,” от чист $Al_2(WO_4)_3$”; **на стр. 74** „Средният размер на частиците ?? беше изчислен от полуширината на всички пикове (в праховата рентгенограма).....”; **на стр. 75** „.....(ICDD No. 21-1065) дифракционни пикове, което намалява с повишаване на температурата. Този факт е указание за получаване на наноразмерни частици??, чийто размер силно зависи от температурата....”; **стр. 78** „Рентгенограмите се характеризират с широки дифракционни линии, характерни за образци притежаващи наноразмерни частици??”

Друг важен резултат който докторантката използва е получаването на изчислени параметри на елементарната клетка на структурата на получената серия от кристални фази. Добре изкристализираните прахове при 900°C за 3 часа са използвани за определяне на параметрите на елементарната клетка, в зависимост от състава на твърдите разтвори. Установена е очакваната тенденция за промяна в параметрите в зависимост от йонния радиус на изоморфно заместващите се йони – това са много информативни данни.

2. Електронмикроскопски изследвания на наноразмерни прахове

Морфологията на получените образци е изследвана с помощта на трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ). Частиците са изометрични и разпределението им по размер е в тесни граници за $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{AlSc}(\text{WO}_4)_3$ (от 10 до 40 nm) и в значително по-широки граници за $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (от 10 до 140 nm). Установено е, че образецът от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, дотиран с Cr^{3+} , синтезиран при 430°C е съставен от частици с размери от 20÷50 nm, притежаващи неправилна форма и нехомогенно разпределение по размер. Термичното третиране при 630°C, води до нарастване на размера на частиците (40 - 100 nm).

Кристалната структура на образците е потвърдена, използвайки HRTEM и електронна дифракция на избрана област (SAED). Демонстрирани са решетъчни ивици с $d=12.57\text{Å}$, което съответства на разстоянието между равнините в направление [010] в орторомбичната структура (и в частност на параметъра b на елементарната клетка)

3. Микроструктурни изследвания. Раманова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, ядрено магнитен резонанс

Докторантката провежда изследвания с ИЧ и Раманова спектроскопия и ядрено магнитен резонанс, на микроструктурно ниво, което е важен етап за прогнозиране на потенциални приложения на получените чисти и дотирани материали като активна среда за пренастройваеми лазери, като керамика с нисък коефициент на термично разширение и като Al^{3+} йонен проводник. Детайлното изследване на Рамановите и ИЧ спектри показва, че с намаляване на размера на частиците се наблюдават някои промени - отместване на ивици към по-високи стойности на дължината на вълната, както и отместване на други ивици към по-ниски стойности на дължината на вълната, дължащи се на възникнали напрежения, структурни деформации, разпределение на кристалитите по размери, образуването на дефекти и т.н.

За едно от основните потенциални приложения на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, а именно като активна лазерна среда, е особено важна локалната позиция на Al^{3+} йоните, тъй като лазерно активните Cr^{3+} йони заемат позицията на Al^{3+} в структурата на волфрамата и определят основните лазерни характеристики - области на абсорбция и емисия, условия за възбуждане, време на живот във възбуденото енергетично ниво и т.н. Изключително подходящ метод за изследване на това локално обкръжение на Al^{3+} е ЯМР спектроскопията.

Важен резултат е фактът, че след третиране на наноразмерните прахове при 630°C и 800°C, в ЯМР спектрите се наблюдава само резонансна линия при -3.7 ppm, която е характерна за Al^{3+} , в координация 6. Това означава, че заместващият Al^{3+} , лазерно активен Cr^{3+} йон ще бъде в желаната октаедрична координация и може да се очаква, че наноразмерните прахове от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ дотирани с Cr^{3+} ще притежават лазерни свойства, характерни за монокристалите.

4. Оптични изследвания

Абсорбционните спектри са регистрирани с помощта на Jasco UV-VIS-NIR спектрофотометър. Спектрите на възбуждане и емисия са заснети на SSF-01 спектрофотометър.

Дотираните с Cr^{3+} фази на $\text{Al}_{2-x}\text{Me}_x(\text{WO}_4)_3$ притежават широка емисия в областта 700 - 1000 nm и могат да намерят приложение като пренастройваеми твърдотелни лазери.

Допълнително тяхно предимство в тази посока е абсорбция в подходящи за диодно напompване (възбуждане) области и висока концентрация на активния йон Cr^{3+} , заместващ Al^{3+} .

Резултати и изводи от микроструктурния анализ:

- ЯМР изследването на наноразмерните прахове и на еднакви по химичен състав монокристали показва свръхструктура на твърдите разтвори, която не зависи от вида на продуктите (монокристали или наноразмерни прахове). Изясняването на специфичните особености на тази свръхструктура изисква отделни систематични изследвания.

- Оптичните свойства на наноразмерните твърди разтвори, съответстват на очакваните, според изчислените параметри на Dq/B . Широката ивица на емисия става все по-силно изявена с повишаване на съдържанието на Sc или In във волфраматите, като едновременно с това максимума на емисията се отмества към по-големите дължини на вълните. Този резултат означава, че оптичните свойства могат да бъдат контролирани чрез вариране на състава на твърдите разтвори.

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

Представеният дисертационен труд е в обем от 123 страници, включващи 84 фигури, 14 таблици, и 213 цитирани литературни източника.

Приложен е списък с публикациите на дисертантката по темата на дисертацията, състоящ се от 5 статии (в съавторство) в импакфакторни списания. В 1 от статиите докторантката е първи автор и във всичките работи основен съавтор е нейн научен ръководител.

Дисертацията е написана на много добър терминологичен език и е с техническо съдържание и оформление от високо качество. Като естествен резултат от проведените изследвания авторката 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 докторантката. Описани са редица важни и нови научни резултати за получаването и характеризирането на **наноразмерни прахове и високоплътна керамика от твърди разтвори на волфраматите $\text{Al}_{2-x}\text{Me}_x(\text{WO}_4)_3$, (Me=Sc или In)**. Докторантката е осъществила успешно заложените от научните ръководители идеи и стратегия. Резултатите са своевременно публикувани в престижни научни списания.

Анелия Йорданова е овладяла набор от съвременни методи за изследване и се е справила успешно до ниво на завършен специалист, като не буди съмнение способността ѝ да решава с тази методология и други подобни задачи, свързани с високотехнологични материали

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 **Анелия Йорданова** и ѝ присъди образователната и научна степен **“Доктор”**.

30.04.2014 г.

Рецензент:

проф. д-р. Огнян Е. Петров

гр. София