

## СТАНОВИЩЕ

от проф. дхн Георги Цветков

Факултет по химия и фармация, СУ

за дисертационния труд на Мартин Кръстев Недялков, Софийски Университет „Св. Кл. Охридски“, Катедра “Неорганична химия”, представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2 “Химически науки” (Неорганична химия)

Мартин Кръстев Недялков е възпитаник на Факултета по химия и фармация на СУ. През 2018 г. придобива квалификацията магистър по химия в специалност ИХСМ. През същата година Мартин Недялков е зачислен като редовен докторант в катедра „Неорганична химия” на ФХФ на СУ с научен ръководител проф. д-р Мария Миланова (впоследствие съ-ръководител му става доц. д-р Мартин Цветков). Отчислен е с право на защита през 2022 г.

Темата на дисертационния труд на докторанта е „ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА ЛАНТАНОИДНИТЕ ЙОНИ ВЪРХУ НЯКОИ ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА НА ВОЛФРАМАТИ ОТ ТИПА  $MW_2O_8$  ( $M = Zr, Hf$ )“. Пред докторанта са били поставени следните задачи: синтез на прахови образци от  $ZrW_2O_8$  и  $HfW_2O_8$ , чисти и модифицирани с лантаноидни йони ( $Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$ ), чрез хидротермален метод; охарактеризиране на получените проби чрез набор от инструментални методи, сред които високотемпературна прахова рентгенова дифракция, Раманова спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия, УВ/Вис абсорбционна спектроскопия; определяне на коефициентите на термично разширение и температурата на фазовия преход чрез високотемпературна прахова рентгенова дифракция. Горепосочените задачи са мотивирани със значимостта на циркониевия и хафниевия волфрамат и техните свойства за практическото им приложение при получаване на композити с незначително термично разширение или нисък отрицателен КТР.

Дисертацията съдържа 75 страници, включени са 41 фигури, 1 схема, 4 таблици. Цитирани са 78 литературни източника. Представеният Автореферат точно отразява

основните резултати и изводи на дисертационния труд. Изложените резултати са оригинални, със значим научно-приложен принос. Те са включени в 2 научни публикации с IF и 4 доклада. Направените изводи изцяло се вписват в концептуалната рамка на предварително поставените задачи. Те са обобщени както следва:

Чрез хидротермален метод са модифицирани  $ZrW_2O_8$  и  $HfW_2O_8$  и получени твърди разтвори  $M_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$ ), за които е установено влиянието на модифициращите лантаноидни йони върху (i) параметъра на елементарната клетка, (ii) температурата на фазовия преход, (iii) коефициента на термично разширение, (iv) енергията на забранената зона, (v) валентните трептения на W-O-W в Рамановите спектри. Сравнително ниската стойност на граничното съдържание на модифициращия лантаноиден йон,  $x = 0,07$  за твърдите разтвори  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $Ln = Eu, Tm, Lu$ ), би могло се дължи и на използвания метод на синтез.

Използването на налични данни за изоструктурни съединения, както и литературни данни за изходни структурни параметри, позволи чрез решаване на структурата на полиморфната модификация  $\beta$ - $HfW_2O_8$  да се реши и структурата на високотемпературните модификации на получените твърди разтвори.

Получените стойности за КТР за нискотемпературните модификации  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  и  $\alpha$ - $HfW_2O_8$  са много близки, докато стойностите за високотемпературните модификации  $\beta$ - $ZrW_2O_8$  и  $\beta$ - $HfW_2O_8$  значително се различават, като ниската абсолютна стойност за  $\beta$ - $HfW_2O_8$  се отличава значително и от литературните данни, което може да се дължи и на метода на получаване. Наблюдаваното незначително свиване при  $\beta$ - $HfW_2O_8$  в сравнение с  $\beta$ - $ZrW_2O_8$  може да е резултат от разлика (i) в атомната маса Zr/Hf, (ii) в дължината на връзките Zr-O/Hf-O, (iii) в свободния обем на кристалната решетка, но е възможно влияние и на други фактори, като методи на синтез, тяхната възпроизводимост, особено като се има предвид установената разлика между нашите и литературните данни, но също и между литературните данни от различни източници.

Изследваните свойства на получените твърди разтвори на основа на циркониев и хафниева волфрамат  $M_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$ ) се определят в

голяма степен от подредеността на  $WO_4$  - тетраедрите, върху която влияние оказва както вторичната прекристализация, така и температурата и частичното заместване на  $Zr^{4+}/Hf^{4+}$  с  $Ln^{3+}$  в  $MO_6$  – октаедъра. По-големите по размер  $Ln^{3+}$  йони причиняват по-значимо изкривяване/неподреденост на  $WO_4$  при ниско съдържание на модифициращия йон,  $x = 0,01$ , докато по-малките по размер йони, близки до размера на  $Zr^{4+}/Hf^{4+}$ , поради подобрата си разтворимост в кристалната структура, оказват по-силно влияние при повисокото съдържание на модифициращия йон  $x = 0,05$ .

Дисертационният труд на Мартин Недялков съответства на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение, както и на изискванията за придобиване на степента „доктор“ от Правилника на СУ „Св. Климент Охридски“. Давам положителна оценка на представения ми за разглеждане труд и предлагам на Научното жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на Мартин Кръстев Недялков по научна специалност 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

30.04.2023

Георги Цветков