

РЕЦЕНЗИЯ

от

**проф. дфн. ДОРИАНА ИВАНОВА МАЛИНОВСКА, асоцииран професор в
ЦЛ СЕНЕИ-БАН,**

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'
в област на висше образование *4 Природни науки, математика и информатика*,
професионално направление *4.2 Химически науки*, докторска програма *Технология на
неорганични вещества*.

Автор: ИРЕНА ПЕТРОВА КОСТОВА;

**Тема: „Синтез и изследване на модифицирани цинк борофосфати, дотирани със
самарий“;**

**Научни ръководители: Доц. д-р ДАНЧО ТОНЧЕВ ТОНЧЕВ - Пловдивски
Университет „Паисий Хилендарски“,**

**Доц. д-р ГЕОРГИ ИВАНОВ ПАТРОНОВ - Пловдивски
Университет „Паисий Хилендарски“**

1. Общо описание на представените материали

Със заповед № Р33-1289. от 28.03.2016.г. на Ректора на Пловдивския университет „Паисий Хилендарски" (ПУ) съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „*Синтез и изследване на модифицирани цинк борофосфати, дотирани със самарий*“ за придобиване на образователната и научна степен 'доктор' в област на висше образование *4. Природни науки, математика и информатика*, професионално направление *4.2. Химически науки*, докторска програма *Технология на неорганичните вещества*. Автор на дисертационния труд е **ИРЕНА ПЕТРОВА КОСТОВА** – докторантка в редовна докторантура към катедра „Химическа технология“ с научни ръководители **доц. д-р ДАНЧО ТОНЧЕВ ТОНЧЕВ** и **доц. д-р ГЕОРГИ ИВАНОВ ПАТРОНОВ** - от Пловдивски Университет „П. Хилендарски“.

Представеният от **ИРЕНА ПЕТРОВА КОСТОВА** комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Чл.36 (1) от Правилника за развитие на академичния състав на ПУ, включва следните документи:

- молба до Ректора на ПУ за разкриване на процедурата за защита на дисертационен труд;

- автобиография в европейски формат;
 - нотариално заверено копие от диплома за висше образование (ОКС ‘магистър’);
 - заповед за записване в докторантура;
 - заповед за прекъсване на обучението (поради провеждане на специализация в чужбина);
 - заповед за продължаване на обучението;
 - заповед за отчисляване от докторантурата;
 - заповед за комисия за провеждане на изпита от индивидуалния учебен план;
 - протокол за издържан изпит по специалността с успех отличен (5.50);
 - протоколи от катедрени съвети, свързани с докладване на готовност за откриване на процедурата и с предварително обсъждане на дисертационния труд;
 - заповед за промяна на темата на дисертационния труд;
 - автореферат;
 - дисертационен труд;
 - списък на научните публикации по темата на дисертацията;
 - копия на научните публикации;
 - списък на забелязани цитирания;
 - декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи;
 - справка за спазване на специфичните изисквания на съответния факултет;
- Докторантката е приложила 6 броя публикации.

2. Кратки биографични данни за докторанта

ИРЕНА КОСТОВА е дипломирана през 2010 г. като химик-бакалавър по специалностите: „Обща и неорганична химия“, „Физикохимия“, „Органична химия“, „Химична технология“ и като учител по специалността: „Педагогика:Методика на обучението по химия“, а през 2011 г. – като магистър химик-еколог по специалностите „Обща екология; технология“ в ПУ „Паисий Хилендалски“. Работила е за кратко време през 2009 г. като стажант-химик в „Арсенал-Медет“ гр. Панагюрище. През 2011 г. постъпва като редовен докторант на катедра „Химична технология“ на ПУ. Специализирала е в Университета на Саскачеван- гр.Саскатун, Канада. След отчисляване ѝ от докторантура през 2015 г. е назначена като преподавател-асистент в ПУ „Паисий Хилендалски“, където работи и понастоящем.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Бурното развитие на съвременните технологии, свързани с разработване на елементи и прибори за различни области като микро- нано- и оптоелектроника, оптика, енергетика,

медицина, сензорика и др., изисква задълбочени изследвания върху разработване на методи на получаване и изследване на материали с нови свойства и усъвършенстване на тяхните качества. От тази гледна точка темата на дисертационния труд е изключително актуална и резултатите от изследванията, представени в него, имат определен значим принос за тези тенденции, както в научен, така и в научно-приложен аспект.

Целите на дисертационния труд са ясно формулирани: получаване на модифицирани стъкла и стъклокристални борофосфатни материали, както и охарактеризирането на структурните и оптичните им свойства във връзка с тяхното приложение. Поставените задачи съответстват за осъществяване на целите на дисертационния труд: i) Синтез и охарактеризиране на цинк-фосфатни материали с високо съдържание на ZnO, дотиран със Sm; ii) Получаване на прозрачни стъклени образци чрез добавяне на B_2O_3 в състава на матрицата, изследване на влиянието на концентрацията на Sm_2O_3 в избран състав и образуването на нанокристали чрез отгряване; iii) Изследване на възможността за въвеждане на флуориди в оксидната матрица с цел подобряване на йонизацията на Sm и охарактеризирането им; iv) Получаване на стронциеви (бариеви) борофосфатни композиции, дотирани със Sm_2O_3 с цел индуциране на конверсията на Sm йони под действие на рентгенови лъчи; v) Изследване на възможността за приложение на получените материали за рентгенови дозиметри, за защита на ценни документи и за преобразуване на ИЧ част на слънчевия спектър във видимата област с цел повишаване на ефективността на слънчевите фотоелементи.

4. Познаване на проблема

В дисертацията е изложено много подробно съвременното състояние на проблемите и е направена творческа оценка на използвания литературен материал. Цитирани са 179 литературни източници, датиращи от 1939 г. (1 публикация) до 2015 г., с преобладаващ брой от последните 15 години. За изготвяне на литературния обзор са разгледани 152 литературни източника. Представената литературна справка демонстрира задълбочено познаване от страна на докторантката на състоянието на резултатите от изследванията върху материалите, предмет на изследване в дисертационния труд, както и на проблемите, които предстоят да бъдат решени, което е стимулирало избора на методите на проведените изследвания.

5. Методика на изследването

Избраните подходи, които включват широка гама от съвременни методи и техники, са подбрани целенасочено за постигане на поставените цели и задачи. Избран е методът на високотемпературно топене на шихти с даден състав за получаване на образците въз основа на направения литературен преглед. Използвани са методи за изследване на основни

физико-химични параметри на синтезираните образци: плътност – чрез пикнометър по Метода на Архимед, химическа устойчивост – чрез изследване на загуба на маса на единица площ и скорост на разлагане. За изследване на структурните свойства са приложени: методи на Рентгенова дифракция и Раманова спектроскопия при прилагане на фокусиран лазерен лъч от Nd:YAG лазер (1064 nm). Диференциално-сканираща калориметрия (ДСК) и температурно-модулираща диференциално сканираща колориметрия (ТМДСК) са използвани за изследване на термичните свойства с приложение на подходящи компютърни програми за анализ на получените данни. Оптичните свойства са изследвани чрез фотолуминесцентен и рентгено-луминисциращ анализи. Всички измервания са осъществени с помощта на висококачествени съвременни апаратури, някои от които са проведени в чуждестранни лаборатории, включително по време на специализацията докторантката в Канада.

Тези методи са способствували за прецизно измерване и получаване на експерименталните данни, както и задълбоченото обобщаване на резултатите и формулиране на изводите.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд съдържа 139 страници. Структуриран е по следния начин: **Въведение**; **Раздел I** - Литературно проучване; **Раздел II**: Представени са целите и задачите; **Раздел III**: Описани са методите на синтез и изследване на свойствата на получените материалите; **Раздел IV**: Представени са резултатите от проведените изследвания и изводи за възможни приложения на материалите; **Раздел V**: Заключение- Описани са основните изводи научни и научно-приложни приноси; **Раздел VI**: Представени са списък на използваните литературни източници и визия за бъдещи изследвания; **Приложения**: Представен е списък на публикациите и на представени доклади на автора на научни конференции, на които се основава настоящият дисертационен труд. Материалът е илюстриран с 80 фигури и 8 таблици.

В резултат на проведените изследвания са синтезирани стъклокристални оксиди ZnO – P₂O₅ със съдържание на ZnO, по-голямо от 70 mol.%, легирани със Sm₂O₃, които имат преобладаващ бял цвят и една основна кристална фаза на α-Zn₂P₂O₇. Изследванията на фото- и рентгено-луменсциентните свойства показват наличието на Sm³⁺. Показано е, че Sm₂O₃ е разтворен както в стъклообразната, така и в кристалната фракция, което е позволило на дисертантката да направи извод за потенциала за тяхното приложение като защита на документи. Тук ще отбележа, че би следвало да се приведат съображения по какъв начин би следвало да бъдат синтезирани тези материали за подобни приложения. Изследванията показват, че въвеждането на B₂O₃ в системата ZnO – P₂O₅, легирана със Sm₂O₃, води до получаване на прозрачни материали при високо съдържание на ZnO. Идентифицирани са

кристални фази на цинк-борат-фосфат $Zn_3(BO_3)(PO_4)$ и цинк-борат - $\alpha-Zn_5B_4O_{11}$, като се запазва прозрачността на образците след отгряване, което е идентификация за наличие на микро- и нано-кристали. При това се запазва интензитетът на ивиците на луминесценция, което показва потенциал за приложение. Наблюдавано е намаляване на прозрачността на състав $72.81-x ZnO - 9.69 P_2O_5 - 18B_2O_3 \cdot x Sm$ при въвеждане на Sm_2O_3 с концентрации близки до 1 mol.% в резултат на образуване на кристали от $SmPO_4$ с размери 80-120 nm, като е предположено, че това е причина за частично преобразуване на Sm^{3+} в Sm^{2+} .

При синтез на оксифлуориди $ZnO-ZnF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3/SmF_3$ е установено, че е необходимо да се въведе оптимално съдържание на Sm_2O_3 и SmF_3 - по 0,125 mol.% (за всяко съединение) за получаване на визуална хомогенност и прозрачност на образците.

Намерено е, че при състав $72.06-x Zn-x ZnF_2-9.69 P_2O_5-18 B_2O_3-0.25 Sm_2O_3/SmF_3$ синтезираните образци са стъкла без фазово разделяне, които са термично устойчиви и имат интензивна луминесценция при възбуждане с дължина на вълната в ултра-виолетовата област на спектъра. Съединенията на Sm - Sm_2O_3 и SmF_3 в тази матрица показват частична йонизация при рентгеново облъчване.

Синтезирани са нестехиометрични стъкло-керамики $BaBPO_5$ и $SrBPO_5$, дотирани със Sm (при използване на SmF_3). При облъчване със синхротонни рентгенови лъчи само в някои образци, съдържащи поликристална фаза, е наблюдавано превръщане на Sm^{3+} в Sm^{2+} . Образец, съдържащ SrF_2 , показва стабилност при рентгеново облъчване.

Резултатите от проведените изследвания са позволили на дисертантката да направи изводи за възможните приложения на синтезираните материали в оптиката, за защита на документи, за преобразуване на ултравиолетова част на спектъра във видимата област с потенциал за приложение във фотоелементи за повишаване на ефективността им.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

а) получаване на нови материали

i) За пръв път са синтезирани стъклокерамики $ZnO - P_2O_5$ със съдържание на ZnO, по-голямо от 70 mol. %, легирани със Sm, както и стъкла $ZnO-P_2O_5 - B_2O_3$.

ii) За пръв път чрез прилагане на високотемпературен синтез са получени оксифлуоридни стъкла от системата $ZnO - ZnF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3/SmF_3$.

б) получаване на нови факти: i) Под действието на облъчване с рентгенови лъчи на получените стъклокерамични и поликристални оксифлуоридни бариери фосфати е наблюдавана конверсия на самариеви йони - Sm^{3+} в Sm^{2+} .

ii) Наблюдавана е смесена луминесценция на Sm^{3+} и Sm^{2+} от синтеровани прозрачни стронциеви оксифлуоридни борофосфати при възбуждане с дължина на вълната 470 nm.

iii) Наблюдавана е промяна на интензитета на луминесценция на Sm^{2+} при облъчване със синхротонно рентгеново лъчение в оксифлуоридни борофосфати.

iv) За пръв път в $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$, синтезирани чрез високотемпературно топене във въздушна атмосфера, е постигната частична конверсия на Sm^{3+} и Sm^{2+} при осветяване с лазер с дължина на вълната 535 nm.

Резултатите от изследванията, представени в дисертационния труд на **ИРЕНА КОСТОВА**, имат определен принос, както от научна гледна точка, така и за практическото им приложение. Наблюдаваните свойства на синтезираните стъклокерамики показват потенциал за приложение в различни области - като оптични материали за защита на документи, УВ детектори и за увеличаване на ефективността на слънчеви фотоелементи.

Дисертантката е представила визия за бъдещи изследвания в областта на проведените изследвания на материалите, обект на дисертационния труд.

Резултатите от проведените научните изследвания, включени в дисертационния труд на **ИРЕНА КОСТОВА**, са намерили отзвук в международната научна колегия, като 1 от публикациите е цитирана 3 пъти от чуждестранни изследователи.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Публикациите (6 бр. в научни списани и 8 бр. представени постери и доклади на международни и национални научни форуми), на които се основава надстоящият дисертационен труд, са публикувани в реномирани научни списания – 3 бр. с импакт фактор, и 2 бр. – в сборници със статии с импакт ранг (публикувани след рецензии). Две от публикуваните в списания статии са в съ-авторство с 2 съ-автора, 1бр. – с 4 съ-автори, 1бр. – с 6 съ-автори, 1бр. – с 8 съ-автори и 1бр.- с 10 съ-автори. Дисертантката е участвала с 8 постери и доклади, представени на международни и национални научни форуми. Трябва да се отбележи, че проведените изследвания са осъществени при използване на уникални апаратури, където се изисква провеждане на експериментите със специално обучени специалисти, включени като съ-автории в някои от публикациите. Съ-автори в публикациите са и нейните ръководители.

9. Лично участие на докторантката

Не буди съмнение, че **ИРЕНА КОСТОВА** има основен принос в проведената изследователка дейност и публикуваните резултати.

10. Автореферат

Авторефератът отразява правилно представените в дисертационния труд резултати и е изготвен според изискванията на съответните правилници.

11. Критични забележки и препоръки

Ще отправя някои критични бележки от технически характер. Някои от фигурите, представени в автореферата, са с малък размер и на тях не могат да се разграничат представените спектри, букви и цифри (напр. Фигури 36,37,43,44, 45, 49, 50, 55).

В надписите към фигурите и в дисертационния труд, и в автореферата липсват данни за образците, за които се отнасят, което затруднява проследяването на съответните текстове. В първата точка от **V. Раздел: Заключение** стойността на съдържанието на ZnO е показаната в % без вписана мерна единица (mol.% или ат. %) както и на съдържанието на Sm на фигура – напр. Фиг. 52 – б от дисертацията и др.

Не е посочена точността на определяне на температурата на стъклообразуване, на съставите на материалите (напр. как е определен състав в mol. % с разлика от, напр. 0.25 mol. % - Таблица 5?).

Ще поставя и въпрос, свързан с обясненията на резултати: **Защо „в стронциево борофосфати, дотирани със Sm, дължината на вълната 470 nm е по-ефективна за възбуждане на йоните на Sm²⁺ в сравнение с тази при 535 nm“ ?** (Обяснение, приведено на стр. 115 - фигури 78 и 79 от Дисертацията, и на стр. 33 - фигури 53 и 54 – от автореферата).

12. Лични впечатления

Личните ми впечатления са много положителни от представянето на асистент **ИРЕНА КОСТОВА** на семинара за предзащита, където тя демонстрира увереност при представяне на резултатите и при отговорите на поставените й въпроси.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Считам, че представените от докторантката насоки за продължаване на научните изследвания в направлението, което е застъпено в дисертационния труд, ще спомогнат за получаване на резултати, демонстриращи реалното приложение на получените материалите в практиката. Ще препоръчам изработване на концепция за разработване на методи за получаване на материалите във вид на тънки слоеве с цел разширяване на тяхното приложение в различни прибори и устройства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ПУ „Паисий Хилендарски“. Представените материали и дисертационни резултати напълно съответстват на специфичните изисквания на Химическия Факултет, приети във връзка с Правилника на ПУ за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката **ИРЕНА ПЕТРОВА КОСТОВА** притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност: 4. Природни науки, математика и информатика; Професионално направление 4.2. Химически науки; докторска програма: „Технология на неорганичните вещества“ като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’* на **ИРЕНА ПЕТРОВА КОСТОВА** в областта на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; Професионално направление 4.2. Химически науки; докторска програма: „Технология на неорганичните вещества“.

29.05.2016 г.

Рецензент:

Проф. дфн Дориана Иванова Малиновска

(ак. дл. н. ст. име фамилия)