

РЕЦЕНЗИЯ

от Владимир Стоянов Кожухаров , проф. дхн инж.
от Химикотехнологичен и Металургичен Университет- София

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 неорганичните вещества“

Автор: Ирена Петрова Костова, асистент

Тема: Синтез и изследване на модифицирани цинк борофосфати, дотирани със самарий

Научни ръководители:

Доцент д-р Данчо Тончев Тончев- Пловдивски Университет “Паисий Хилендарски“

Доцент д-р Георги Иванов Патронов - Пловдивски Университет “Паисий Хилендарски“

1. Общо описание на представените материали

Съгласно заповед № Р33-1755/26.04.2016г. на Ректора на Пловдивския Университет “Паисий Хилендарски“ (ПУ) съм определен за член на научното жури за осъществяване 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 **асистент Ирена Петрова Костова**, докторантка в редовна форма на обучение към катедра: “Химична технология“ при ПУ с научни ръководители: Доцент д-р Данчо Тончев Тончев и Доцент д-р Георги Иванов Патронов и двамата от Пловдивски Университет “Паисий Хилендарски“.

Представеният от докторантката **Ирена Петрова Костова** комплект материали на хартиен носител е в съответствие с чл.36 (1) от Правилника за развитие на академичния състав на ПУ и включва следните документи:

- Молба до Ректора на ПУ с рег. № К1-33/09.05.2016 за разкриване на процедурата за защита на дисертационен труд;
- Автобиография на три страници в европейски формат;
- Копие от диплома за висше образование (ОКС ‘магистър’) с едно приложение.
- Заповеди, съответно: № Р33-761/05.03.2012 за зачисляване в докторантура, заповед Р33-3300/ 22.07.2013 за прекъсване на обучението (поради специализация), заповед Р33-805/25.02.2014 за продължаване на обучението и заповед Р33-3535/22.07.2015 за отчисление с право на защита;
- Заповед №Д-1/07.02.2013 за провеждане на изпит от индивидуалния план и съответно протокол от 18.02.2013, за издържан изпит по специалността с успех Отличен (5.50);
- Заповед Р33-2147/05.06.2015 за промяна на темата на дисертационния труд;
- Протоколи от катедрени съвети (три броя), свързани с докладване на готовност за откриване на процедурата и с предварително обсъждане на дисертационния труд;
- Дисертационен труд;
- Автореферат;
- Списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- Копия на научните публикации;

- Декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи;
- Справка за спазване на специфичните изисквания на Химически факултет-ПУ;

Докторантката е приложила 6 броя научни публикации и е представен списък на забелязани цитирания на стр. 138 в Дисертацията.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Докторантката **Ирена Петрова Костова** е завършила ОКС 'бакалавър'-квалификация „химик“ през 2010г. и ОКС 'магистър'- специалност „Химия и Екология“ през 2011г. в Пловдивски Университет "Паисий Хилендарски". От началото на академичната 2015-2016 година е на работа като асистент в ПУ- Химически факултет. Провежда упражнения по Неорганична химична технология, Приложна неорганична химия и Материали за медицината. Налице е повишаване на квалификацията, чрез специализация в University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, съответно през 2013г. и 2014 г. по направление: Лабораторен синтез и анализ на стъкла и стъклокерамики. Член е на СУБ, има участие в национални и международни договори и до момента е с научен актив от 14 публикации, над 7 цитата и 15 участия в национални и международни конференции.

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

Актуалността на дисертацията е в синтеза, свойствата, структурата и приложението на многокомпонентни фосфатни оксидни и оксифлуоридни стъкловидни и стъклокерамични материали, с изключително високо съдържание на модификатор, дотирани със самариеви йони. Тези самарий дотирани нови материали са обект на контролируема конверсия на лантанидния йон, под действието на рентгенови лъчи и лазерни източници с различни оптични характеристики. Открита е промяна в спектъра на Sm^{2+} емисия под действието на синхротрон –генерирано рентгеново лъчение. Този авангарден клас лантанид- дотирани оптични материали, притежават стъкловидна мрежа, съдържаща инградиенти (катиони и аниони) с нисък атомен номер, стимулираща ниска степен на оптична поляризуемост. Изследванията са ориентирани, преимуществено върху материали в стъкловидно състояние (без и с нано-индуцирана кристализация) за приложение в оптичното производство, сцинтилатори, рентгенови детектори, слънчеви клетки и специални сензори. Правилно е отбелязано, че в България оптични стъкла не се произвеждат и разработката може да се счита, като иновативна за страната и интердисциплинарна по своя замисъл и изпълнение.

Целта на дисертацията е да се синтезират многокомпонентни борофосфатни стъкла с високо съдържание на ZnO и/или ZnF_2 , дотирани със самарий, като преимуществено да се изследва тяхната структура, оптичните и термо-физичните им свойства с оглед на тяхното приложение. За изпълнение на целта, логично са формулирани пет основни задачи, касаещи синтеза на стъкла и стъклокристални материали от бинарни-, три- и многокомпонентни системи с високо съдържание на ZnO и/или ZnF_2 , дотирани със $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$ (т.е. оксидни и оксифлуоридни стъкла), както и стимулиране на обемна нанокристализация чрез контролирано отгряване. Амбициозни задачи са изследване конверсията на самариевите йони ($\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Sm}^{2+}$) под действието на рентгеновите лъчи, изследване на структурата и свойствата на стъклата като функция от състава, степента на кристализация и йонизация на Sm и други параметри с цел приложението им като енергийни преобразуватели за слънчеви клетки, рентгенови дозиметри и за защита на ценни документи.

4. Познаване на проблема

Представено е детайлно литературно проучване, включващо 179 литературни източника, по-голямата част от които са статии на актуални научни изследвания по тематиката на дисертацията, публикувани около и след 2000год. Цитирани са издания на автори със световен ранг на експертност в областта на стъкловидното състояние, като Ст.Гуцов, W.Vogel и D.Erth, A. Wright, M.Poulain, J. Lucas, R. El-Mallawany и др. Проблемът е успешно анализиран, като вниманието е насочено върху ролята и поведението на основните използвани стъклообразуватели, подходящи модификатори, поведението на редкоземните елементи в стъклата, корелационната зависимост между състав, структура и свойства на стъклата и съответни стъклокерамики. Дадени са ключови фазови диаграми на използваните системи, областите на стъклообразуване, проследена е ролята и поведението на редкоземните йони в подбрани системи, съдържащи оксиди, флуориди и оксифлуориди. Удачно са проследени традиционни и иновативни приложения на фотолуминисцентните материали и тяхното усъвършенстване за изработването на елементи и системи за нуждите на ключови индустриални сектори.

5. Методика на изследването

Използваните методи на синтез и анализ са удачно подбрани за изпълнението на поставената цел и задачи. Като икономически ефективно, предложени са стандартни методи за синтез чрез високотемпературно топене и високотемпературен твърдофазен синтез. Методите са широко достъпни, евтини и подходящи за индустриално приложение. Методите за изследване на структурата са съответно СЕМ и ЕДАХ, рентгенодифракционен анализ и Раман-спектрален анализ. Удачно е проведен анализ на подбрани физико-химични свойства като: химична устойчивост, измерване на плътност и моларен обем, термичните свойства на стъклата чрез диференциално сканираща калориметрия (ДСК) и температурно моделирана ДСК (ТМДСК), а така също, фотолуминесцентен анализ и рентгенолуминесцентен анализ са използвани за определяне на оптичните свойства и поведение на синтезираните материали.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Кратко описание и характеристика на дисертационния труд, касаещи проведените експерименти, получените резултати и дискусия, са представени в следните подглави: **(i)- IV.1** Синтез и охарактеризиране на $ZnO-P_2O_5:Sm$; **(ii)- IV.2** Получаване и изследване на $ZnO-P_2O_5-B_2O_3:Sm$, съответно *IV.2.1. Синтез на $71,81ZnO-18-xP_2O_5-xB_2O_3:0.5 Sm_2O_3$* и *IV.2.9. Синтез на $72,81-x ZnO-9,69P_2O_5-18B_2O_3:x Sm_2O_3$* ; **(iii)- IV.3.** Изследване на образци синтезирани от системата $ZnO- ZnF_2-P_2O_5-B_2O_3:Sm$, съответно *IV.3.1. Синтез на $71,81-x ZnO/ ZnF_2-9.69P_2O_5-18B_2O_3- xSm_2O_3/SmF_3$* и *IV.3.5 Синтез и структура на серия със състав $71,81-x ZnO- xZnF_2-9,69P_2O_5-18B_2O_3-0,25Sm_2O_3/SmF_3$* ; **(iv) IV.4.** Получаване на бариеви и стронциеви борофосфатни стъклокерамики, съответно *IV.4.1 Получаване на $BaBPO_5$ стъклокерамики*, и *IV.4.6 Получаване на нестехиометрични стронциеви борофосфати, дотирани със самарий*; **(v) IV.5.** Приложения на получените материали и **(vi) V.5.** Заключение.

Качеството на проведените експерименти е много добро, интерпретацията е компетентна, достоверна и е направено заключение, съдържащо седем извода. Последните са логично следствие от синтеза на стъкловидните и стъклокерамични материали и изследваните на техните структурни и физикохимични свойства. Последния извод касае тяхното практическо приложение, като е налице визия за продължаване на изследванията на получените нови стъкловидни материали.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Поставената цел и задачи са изпълнени. Синтезирани и са изследвани важни физико-химични свойства на стъкла и стъклокерамични материали (оксидни и оксихалкогенидни) на базата на бинарната система $ZnO-P_2O_3$, с високо съдържание на модификатор (ZnO над 70 мол.%) и дотирани с Sm_2O_3 компонент. За редица състави удачно е използван B_2O_3 като втори стъклообразувател, с цел повишаване аморфната стабилност, и е изследвано неговото влияние върху структурата и свойствата (увеличаване на оптичната пропускливост, химическата устойчивост и термичната стабилност) на стъклата.

Основните **научни приноси** на дисертационния труд могат да се резюмират, съответно: Принос е формирането на нанокристали в системата $ZnO-P_2O_3-B_2O_3: Sm_2O_3$ чрез контролирана термична схема на отгряване на образците. Друг безспорен научен принос са получените оксифлуоридни стъкловидни материали от системата $ZnO-ZnF_2-P_2O_3-B_2O_3: Sm_2O_3/SmF_3$, както и бариев- и стронциев- борофосфатни стъклокерамики. Принос е и прецизно изследване на оптичните свойства: абсорбционни, емисионни спектри, фото- и рентгенова луминесценция и проведен корелационен анализ за редица подбрани състави, съдържащи самарий, като е изследвана, установена, анализирана и интерпретирана ($Sm^{3+} \leftrightarrow Sm^{2+}$) конверсията и спецификата на самарий йонната луминесценция по време и след прекъсване процеса на третиране на високоенергийното облъчване с различни източници. Следва да се подчертае, че настоящата дисертация вероятно е пионерна за България, включваща експерименти, извършени чрез синхротронно рентгеново излъчване. Придобитите опит и знания, безспорно са надеждна предпоставка, за сключване на договори за бъдещи научни изследвания чрез използване на Европейски синхротронни центрове, като ELETTRA Synchrotron center, Триест, Италия, ALBA Synchrotron center, Барселона, Испания и др.

Научно- приложните приноси са в няколко аспекта. Чрез въвеждането на флуориди в оксидната матрица е подобрена йонизацията на самария, като и под действието на рентгеново облъчване успешно е регистрирана $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ конверсия. За първи път е постигната частична конверсия на $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ при лазерно третиране с $\lambda = 535nm$ което доказва, че редуцирането на Sm^{3+} йон е възможно в цинк-борофосфатните матрици без специални условия на синтез. Положителните страни са безспорни. Основен принос е получаването на нови стъкловидни и стъклокристални материали, притежаващи ефективен неорганичен УВ абсорбер (в случая ZnO) с luminescent down shifting (LDS) ефект на $Sm^{3+}+Sm^{2+}$ емисия от високочестотната (рентгенова и УВ) към по-ниско честотната (видима) област на електромагнитния спектър, което е важно за енергетиката (енергийни преобразуватели), автоматика, електроника и технологичен контрол (сензори) и за медицината (рентгенови дозиметри). Дисертационният труд има перспективи за развитие по- отношение на технологичните условия на синтез, подбор и патентоване на състав с цел подобряване на важни експлоатационни свойства, като рентгенова луминесценция и др. за бъдещо практическо приложение.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Дисертационният труд има издадени шест публикации, пряко свързани с проведените изследвания. Всички статии са на английски език, а по отношение на тяхната значимост налице са 3 статии с импакт фактор, 2 статии с SJR ранг (което е индикация, че списанието се реферира от SCOPUS база данни) и 1 статия от Научни трудове на СУБ- клон Пловдив. Забелязани са общо 5 цитата на трудове от дисертацията, съответно на публикация №1 – 4 цитата, и публикация № 3 - 1 цитат.

Дисертантката участва във всички публикации, 2 от които са от трима автори (дисертантката и ръководителите), а останалите повече от трима автори. Налице са 8 участия в 4-национални и 4-международни конференции, съответно с 3 постера и 5 доклада. Прави добро впечатление представената и подписана декларация на докторантката за оригиналност на резултатите и научна етика за отсъствие в дисертацията и публикациите относно използване на чужди данни за лични, без нейно лично участие.

9. Лично участие на докторантката

Докторантката **Ирена Костова** безспорно има лично участие в литературното проучване, проведените синтези и изследвания, представени в дисертацията. Като добро научно ниво и илюстрация на личния принос могат да се представят актуалните лични данни по SCOPUS, валидни до 30 май 2016г. За периода 2012 – 2015 са регистрирани 11 нейни публикации, 6 публикации от които имат регистрирани 7 цитата. Данните показват, че дисертантката има повече публикации, извън тези депонирани в дисертацията. Личният h- индекс е 1, което за един дисертант е отлична индикация за нейното бъдещо кариерно развитие като млад учен.

10. Автореферат

Представеният автореферат на дисертационния труд е направен според изискванията и е написан на четиридесет страници. Той отразява основните цел, задачи резултати и дискусия, представени в дисертацията, хронологически следвайки нейното съдържание по глави от 1 до 5, както е описано по- горе в т. 6. Може само да се съжالياва, че никъде не е отбелязано актуалното ниво и проведеното литературно проучване т.е. колко страници, фигури, графики, уравнения, таблици и цитираните 179 литературни източника. Вероятно това се предвижда да се направи на празния лист на стр2? Следва да се отбележи, че дисертационната работа е обсъдена на разширен катедрен съвет (Протокол №99 /13.04.2016г.), съответно с данни за достъп до материалите и предложение на дата за защитата на дисертационния труд.

11. Критични забележки и препоръки

Нямам съществени критични забележки към дисертационния труд. Може само да се съжالياва, въпреки направената добра и достоверна интерпретация, че на някои от фигурите (напр. страница 91 фиг.56; страница 106 фиг.71; страница 107 фиг.73) липсва маркировка на точната позиция на регистрираните максимуми, така както е направено на част от фигурите в публикациите (напр. статия 1- фиг.4; статия 4 - фиг.2; статия 6- фиг.6). Тъй като са налице научно-приложни приноси, за в бъдеще е препоръчително да се направи патентно проучване и да се регистрира заявка за патент, при иновативност на състав и ефективност на важни физико-химични параметри, каквито според мен са налице в дисертацията.

12. Лични впечатления

Докторантката **Ирена Костова** се е справила отлично с проучването, разработката, интерпретацията и има безспорен личен принос. Тя е амбициозна и налице са опит и знания за израстването ѝ като млад надежден учен.

13. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Кратки насоки и намерения за бъдещи експерименти са представени накрая в дисертацията и автореферата. Безспорни са научните приноси от изследваните нови стъкловидни и стъклокристални материали, притежаващи LDS- ефект на

луминесцентно отместване, както и иницираната, изследвана $\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Sm}^{2+}$ конверсия и специфика на самарий йонната луминесценция, особено в поликристалните Ba- и Sr-оксифлуоридни борофосфати. Резултатите са с висок потенциал за използване в рентгеновата дозиметрия, енергийните преобразователи, бариерни OPV-слоеве и оптични сензори. В бъдеще при използване например на външно механично силно въздействие (налягане) и изследване на съответните $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ емисионни спектри, получените материали биха могли да се използват и за изработка на нови оптико-механични сензори за налягане и други приложения в мехатрониката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд на тема: **Синтез и изследване на модифицирани цинк борофосфати, дотирани със самарий, съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати в областта на съвременното материалознание, които представляват оригинален принос в науката** и отговаря 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 Пловдивския Университет за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката **Ирена Петрова Костова** притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност “Технология на неорганичните вещества“. Тя убедително демонстрира качества и умения за едно етично провеждане и компетентно интерпретиране на научните резултати от проведените изследвания.

Предвид гореизложеното, убедено давам своята **положителна** оценка за проведеното комплексно изследване, представено в рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, като **ПРЕДЛАГАМ на почитаемото научно жури да присъди 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“.

02.06.2016 г.

Рецензент:

Проф. дхн инж. Владимир Кожухаров