

РЕЦЕНЗИЯ

за конкурс за заемане на академичната длъжност "Професор" в професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Физикохимия“, обявен в ДВ брой 79 от 04 октомври 2022 г. за нуждите на Институт по оптически материали и технологии (ИОМТ) – БАН

Кандидат: д-р Даниела Богданова Карашанова, доцент в ИОМТ - БАН

Рецензент: д-р Драгомир Младенов Тачев, професор в ИФХ – БАН

1. Кратки биографични данни за кандидата

Единствен кандидат в конкурса е д-р Даниела Богданова Карашанова, доцент в Институт по оптически материали и технологии ИОМТ- БАН. Тя е завършила висше образование във Физическия факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, със специалност Физика и специализации по метеорология и педагогика през 1994 година. Образователната и научна степен „Доктор“ получава през 2005 година в Централна лаборатория по фотопроекти „Акад. Йордан Малиновски“, Българска академия на науките. Като защитава дисертационен труд на тема „Физикохимични свойства на вакуумно отложени тънки слоеве от сребърен сулфид: епитаксиален растеж и повърхностни електрични свойства“. От 1995 година д-р Карашанова работи в Институт по оптически материали и технологии ИОМТ- БАН (по-рано Централна лаборатория по фотопроекти „Акад. Йордан Малиновски“,) като заема последователно длъжностите „Физик“, „Главен асистент“ и „Доцент“. От 2010 година тя ръководи Лабораторията по електронна микроскопия на Института.

Доцент Карашанова има и научно-организационен опит. Между 2014 и 2020 година е Представител в Програмния комитет на РП Хоризонт 2020 към Министерство на науката и образованието, а от 2019 година насам е Член на постоянната научно-експертна комисия по Химически науки към Фонд „Научни изследвания“.

2. Оценка на представените материали

Доцент Карашанова е представила пълен комплект документи за участие в конкурса в съответствие с изискванията на Правилника за прилагане на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОМТ - БАН. Документите са оформени прецизно и предоставят необходимата информация за оценка на научно-изследователската дейност на доцент Карашанова.

Кандидатката участва в конкурса с 18 броя публикации, от които 6 са пиравнени на хабилитационен труд (група показатели „В“, показател „4“) и 12 по група показатели „Г“, показател „7“. Прави впечатление, че всички представени статии с изключение на една са публикувани след 2019 година. Статиите представени като еквивалент на хабилитационен труд са тематично свързани под заглавието „Трансмисионна електронна микроскопия на материали с каталични приложения“ и се отнасят до охарактеризиране основно на графеноподобни въглеродни фази.

От първите 6 публикации 4 са в научни списания с ранг Q1, а 2 - с Q2. От вторите 12 публикации 6 са в списания с ранг Q1, 2 с Q2 и една с Q3. Посочен е и един патент. Така по група показатели „В“ кандидатката събира 140 точки от 100 изисквани, а по група „Г“ – 305 при 220

изисквани от Закона за развитието на академичния състав в РБ (ЗРАСРБ) и Правилника за приложението му в ИОМТ-БАН.

За участие в конкурса са представени 84 цитата на публикации с участие на кандидатката, което ѝ носи 158 точки по показатели „Д“ при изисквани 120. Цитатите са на статии с участие на кандидатката не по-стари от 2012 година като отново преобладават статии публикувани след 2019 година.

Даниела Карашанова е участвала в 12 национални и 5 международни научни или образователни проекта. Била е ръководител на два национални проекта. Този актив ѝ носи общо 260 точки в Група „Е“.

По този начин д-р Даниела Богданова Карашанова набира общо 923 точки при изисквани 640 с което значително надхвърля минималните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор“, определени в Закона за развитието на академичния състав в РБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОМТ-БАН.

Най-старата от всички представени статии, включително като цитирани, е публикувана през 2012 година, две години след придобиването на академичната длъжност "Доцент" и 7 след получаването на ОНС "Доктор". Следователно, публикациите и цитатите на кандидатката, включени в настоящия конкурс, не са използвани от нея нито при придобиване на ОНС "Доктор", нито при присъждането ѝ на академичната длъжност "Доцент".

3. Обща характеристика на научно-изследователската, научно-приложната и педагогическата дейност на кандидата

Научно -изследователската дейност на доц. д-р Карашанова от 2010 година е концентрирана около трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ) и свързаната с нея електронна дифракция (SAED). Като универсален метод в материалознанието, ТЕМ се използва за охарактеризиране на наноструктура на широк кръг нови материали. Това е и случаят с изследванията на доц. Карашанова – те обхващат нанесени върху подложка метални катализатори, Оксиди върху порьозни подложки, графенови и тънкослойни материали, метални и композитни наночастици, в различни среди. Научната дейност на кандидатката се състои в подготовката на различни по вид характер и свойства образци за изследването им с ТЕМ, планиране и провеждане на експеримента, както и анализ на резултатите за структурата морфологията и фазовия им състав.

Общият брой статии с участието на кандидатката в базата данни Скопус към момента е 120, като 104 от тях са публикувани след 2012 година. Очевидно ръстът на публикационната дейност на доц. д-р Карашанова е положително повлиян от успешното ръководство на лабораторията по електронна микроскопия към ИОМТ-БАН с което е натоварена през 2010 година. Цитатите без самоцитати на всички съавтори, отново в базата данни Скопус, на всички статии с участието на доц – д-р Карашанова е 540, а Хирш индекса е 11.

Преподавателската дейност на доц. д-р Карашанова включва курс лекции за докторанти към Центъра за обучение на БАН със заглавие „Електронната микроскопия и електронната дифракция в морфологичния и фазов анализ на материалите“. Продължителността е 30 часа лекции и 15 часа упражнения. Тя е била още и ръководител на една дипломна работа за придобиване на бакалавърска степен и съръководител на две дипломни работи за придобиване на образователна степен „магистър“.

4. Основни научни и научно-приложни приноси

Основните научни приноси на работите, представени като еквивалент на хабилитационен труд касаят изследването на микроструктурата и фазовия състав на иновативни каталитични материали.

С TEM е изследван класически златен катализатор върху подложка съдържаща цериеви оксиди. Установен е размерът, 3-4 нм на златните наночастици, както и техния афинитет към Ce_2O_3 . Доказано съществуването на нестехиометрична фаза $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$, която е междинен продукт при редукцията на CeO_2 до Ce_2O_3 , която също има отношение към образуването на златните частици. Установено е, че добавянето на калий в подложката не променя фазовия ѝ състав. За пръв път е доказано, че когато в подложката съществуват алуминиев оксид и алуминиев оксихидроксид, златните наночастици се образуват на повърхността на първия и в непосредствена близост до втория. Четворната система Co_3O_4 , CeO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-AlOOH}$ е предложена за първи път при окислението на формалдехид до въглероден диоксид и вода.

Смес от CeO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е използвана и като подложка за меден катализатор, като в някои случаи $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ се дотира с Итрий. С TEM е установена разликата във фазовите състави на подложки получени по различен начин, с което се обяснява и различното каталитично поведение на съответните каталитични системи.

Друг изследван с TEM нанокатализатор е система от метали: Ni, Ru и Pt, по единично или в комбинация от два метала: Ni-Pt и Ru-Pt, нанесени върху порьозна подложка от бета зеолит. Установено е, че използваните зеолитни частици имат елипсовидна форма, за разлика от рапортуваната в литературата сферична форма. Зеолита е охарактеризиран като тип „бета“ с тетрагонална решетка. Металните частици са охарактеризирани в режим на микроскопа за високо разрешение, тъй като установените размери отново са под 5 нм. Селектронна дифракция са открити и оксиди на Ni и Ru, дължащи се на по-голямото количество от тези метали в катализатора. Метал съдържащите частици се разполагат по повърхността на зеолита.

Серия от катализатори, в които активните фази са оксиди на Co, Mn и техни смеси, са нанесени на Макро-мезопорьозен силициев диоксид. С TEM са установени детайли за структурата на подложката, фазовия състав на активните компоненти и разпределението им по повърхността на подложката. При едновременно присъствие на двата метала в съотношение 1:1 или 2:1, с електронната дифракция и високото разделяне са открити стабилни смесени оксиди от вида $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Определено е положението на металните наночастици върху мезопорестия силициев диоксид. Установените размери са отново между 2 и 5 нм, като в случая на чист Кобалт се наблюдава и клъстериране. Важен резултат е загубата на каталитична активност при навлизане на част от частиците в мезопорите на подложката.

Изследвани са и смесени манган-цериеви оксиди върху мезопорьозен аморфен силициев диоксид. Установено е, че процедурата по получаване на оксидите директно върху силициевия диоксид не изменя структурата му. С TEM и EDS е показано, че мангана и церия са равномерно диспергирани по повърхността и в порите на мезопорестия силициев диоксид, без да запущват последните. Тъй като оксидните частици са прекалено малки, то задоволителна дифракционна картина не се получава нито с рентгенова дифракция нито с електронна дифракция (SAED). По тази причина за образците с две различни молни съотношения на металите Mn:Ce, 2:1 и 1:2 за установяване на фазата MnO_2 е използвана Фурие трансформация на изображения снети в режим на висока разрешаваща способност. Така се доказва наличието на Манган от четвърта валентност, който играе съществена роля за каталитичната способност.

Извършено е и охарактеризиране на катализатор с активна компонента от смесени $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ферити, нанесени върху модифицирана въглеродна пяна. С ТЕМ е установена силно развита повърхност на въглеродната подложка, което я прави годна за употреба в каталитична система. Активната фаза се състои от сферични частици с размер 5-10 нм, като са открити и клъстери с размер над 20 нм. Регистрирани са значителен брой фази с участието на Co, Zn и Fe.

Обобщено, приносите на кандидатката представни като хабилитационен труд представляват охарактеризиране с ТЕМ и електронна дифракция на каталитични системи, за които са характерни изключително малки количества и размери на активната компонента, която е диспергирана върху носител с голяма разгъната повърхност. Определянето на размера, разположението и фазовият състав на активната компонента, както и морфологията на носителя са от изключителна важност за каталитичните свойства на системата. Тези фактори определят както важността на направените приноси, така и необходимостта от използване на напреднали експериментални практики, които кандидатката явно владее.

Научните и научно-приложни приноси на работите **извън хабилитационния труд** на доц. д-р Карашанова са разделени тематично в две области: „Трансмисионна електронна микроскопия на графенови и тънкослойни материали“ и „Трансмисионна електронна микроскопия на метални и композитни наночастици, получени чрез лазерна аблация в различни среди“, като обединяваща отново е трансмисионната електронна микроскопия.

Наблюденията с ТЕМ са част от усилията за получаване на графен и графеноподобни въглеродни слоеве с потенциално приложение в микроелектрониката и оптоелектрониката. Слизането на размерите до атомен монослой предопределя трансмисионната електронна микроскопия като неотменим инструмент за определяне на връзката между условия на получаване и получен резултат. Тук е и основният принос на кандидатката. Изследваните методи на получаване на графен и графеноподобни фази са химично отлагане от парова фаза (CVD) лазерната аблация на различни графитови мишени с отлагане върху няколко вида подложки и вода и директно облъчване на графит-съдържаща суспензия с лазер.

Голямото разнообразие от методи и параметри при получаване предопределя голямото разнообразие от въглеродни фази за охарактеризиране, а наноразмерите и различния вид носител, подложка или суспензия, предполагат максимум усилия и знания при планирането и извършването на експеримента. Според установеното с ТЕМ, отлагането от парова фаза върху медно фолио предлага послойно образуване на графенови равнини, като е доказано получаването на двуслоен графен на по-големи площи по усъвършенстван начин. Чрез електронна дифракция е показано че наблюдавания графен е двуслоен, като е определено и завъртане на втората равнина спрямо първата. По завъртането е определен и момента на получаване на трета графенова равнина.

При нанасянето на въглерод върху силициева подложка посредством лазерна аблация не се образуват подредени графенови равнини. Приносът тук е проследяването на началните стадии на образуване на нанокристален графитообразен слой. Проследено е изменение на кристалографската ориентация на растящите частици.

Установено е също, че при лазерна аблация на графитова мишена във вода се образуват главно графитообразни фази и дифракцията от избрана област разкрива дифракционна картина, типична за монокристален графит. Подмяната на графитовата мишена с графитова суспензия и варирането на условията на облъчване, включително облъчване на течащ поток от суспензията води до получаване на множество графеноподобни фази, измежду които редуциран графенов оксид, дефектен графен, графенов оксид, графитови микрочастици, аморфен въглерод и

фулерен C60. Тези фази са установени и разграничени посредством ТЕМ и електронна дифракция в избрана област. Наблюдавани са тънки и сравнително прозрачни въглеродни люспи с микрометрични размери, наноразмерни образувания с форма наподобяваща луковица и аморфизирани наноразмерни въглерод. Най-често наблюдаваните форми са въглеродните люспи.

Втората тематика в работите представени извън хабилитационния труд касаят охарактеризирането на наночастици, получавани с импулсната лазерна аблация при широко вариране както на условията на облъчване така и на облъчвания материал и средата в която се образуват частиците. Начинът на получаване предполага малки количества материал, често недостатъчен за рентгенова дифракция, което подчертава значението на електронната дифракция при ТЕМ наблюдения. Приносите на доц. д-р Карашанова са в електронно-микроскопското охарактеризиране на получаваните по този начин наночастици, което е необходима стъпка при оптимизация на процеса на получаване.

Отлично решена задача от колектив с участието на доц. д-р Карашанова е получаването на сребърни наночастици със зададено разпределение по размер в особено чиста среда за приложение в офталмологията. При тази задача е прилагана статистическа обработка на ТЕМ изображенията за да се определят разпределенията на сребърните частици по размер. Така са установени зависимости на количеството и размера на частиците от дължината на вълната на лазера и интензитета на лъчението. Съществен резултат е, че поглъщането на лазерната радиация с близките по дължина на вълната на повърхностния плазмонен резонанс на среброто води до стопяване и сливане или слепване на наночастиците и оформяне на дълги вериги. С помощта на ТЕМ изследванията е разработен двустепенен метод за получаване на сребърни наночастици с размер под 10 nm, при който с лазерно облъчване на мишена се получават по-едри частици, които в последствие са раздробявани посредством второ облъчване с сължина на вълната близка до тази на плазмонния резонанс. Прецизен ТЕМ анализ, придружен от статистическа обработка на изображенията е използван на всяка стъпка от приготвянето на наночастиците за да се види как променят размера на частиците и разпределението им по размер и да се настройат параметрите на лазерното лъчение при всеки следващ експеримент. В резултат, със съществения принос на електронната микроскопия и на кандидатката, успешно са получени сребърни наночастици с размер под 10 nm в изключително чиста среда. От този резултат произлиза и успешно защитен национален патент.

С ТЕМ биват охарактеризирани златни и сребърни наночастици в твърда матрица SiO₂ или ZnO. Частиците в SiO₂ са получени чрез съотлагане при импулсна лазерна аблация, а в ZnO чрез йонна имплантация. За модифициране на частиците са прилагани лазерно облъчване или обичайно отгряване. Определени са размерите на така получаваните частици от порядъка на няколко nm до няколко десетки nm, които след третиране обикновено нарастват. Като интересен резултат бих отбелязал установяването с електронна дифракция на метастабилна фаза на сребро с хексагонална решетка успоредно с равновесната кубична в ZnO с имплантирано сребро. Още повече лазерното третиране при дължина на вълната 355 nm води до изчезване на равновесната кубична решетка на среброто.

Друг научен принос на кандидатката е охарактеризирането на никелови и железни в комбинация със сребро частици, получени в течност или върху подложка с лазерна аблация, включително с приложено магнитно поле. Отново е определена морфология, размер в областта на нанометри и десетки нанометри. Обособени са три размерни порядъка на частиците, най-големият от които е в микронния обхват, и са свързани с три различни продукта от лазерната

аблация. Магнитното поле има влияние само върху частиците с голям размер, които имат феромагнитни свойства.

Съществен принос е наблюдаваният растеж на никелова частица с размер под 10 нм в камерата на електронния микроскоп под въздействието на електронния лъч. Това се счита за доказателство за наличието на никелови атоми в течността, които са останали върху въглеродната мембрана при приготвянето на микроскопската проба.

5. Значимост на получените резултати и личен принос на кандидата.

Съвременните тенденции в областта на материалознанието обхващат сложни физикохимични процеси свързани с получаването и използването на материали с определена наноструктура водеща до благоприятни електрични каталитични или оптични свойства. Поради това колективната дейност на специалисти с познания в различни области са необходимост наложена от практиката. В тази картина трансмисионната електронна микроскопия заема едно от централните места. Изследваните от доц. д-р Карашанова системи и получените резултати имат съществен принос в областта на катализа и установяването на методики за получаване на графен и разнообразни по състав наночастици при преимуществено ползване на лазерна аблация.

Познавам доц. д-р Карашанова от повече от 10 години като отдаден, прецизен и отговорен научен работник. Не съм имал честта пряко да работя с нея, но отзивите на близки колеги с които тя има общи работи са изключително позитивни. Приносите на доц. Карашанова са добре описани и разграничени в авторската справка. Нямам съмнение в нейния личен принос към получените научни резултати

6. Заключение

Представените от кандидата публикации са по темата на конкурса и представляват оригинални научни разработки с принос в областта на приложната физикохимия и по-специално в катализа и получаването на наноматериали с потенциални приложения в електрониката и оптоелектрониката.

Характера и резултата от научната дейност на доцент д-р Даниела Богданова Карашанова, както и представените научни приноси и формални критерии покриват всички изисквания за заемане на академичната длъжност „Професор“ определени със Закона за развитието на академичния състав в РБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОМТ-БАН.

Във връзка с посоченото по-горе, предлагам доц. д-р Даниела Богданова Карашанова да бъде избрана за "Професор" по професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност „Физикохимия“ за нуждите на Института по оптически материали и технологии "Акад. Й. Малиновски" – БАН.

30 януари 2023 г.

Рецензент:

/ проф. д-р Д.Тачев /