

РЕЦЕНЗИЯ

НА МАТЕРИАЛИТЕ ПО КОНКУРС

за заемане на академичната длъжност **ДОЦЕНТ**,
по професионално направление 4.2. „Химически науки”
и научна специалност „Неорганична химия” (01.05.02),
обявен в ДВ бр. 10/03.02.2012

КАНДИДАТ: Йовка Иванова Косева, гл. асистент, д-р,
Лаборатория „Високотемпературни оксидни материали”,
Институт по Обща и неорганична химия при БАН

РЕЦЕНЗЕНТ: Огнян Евтимов Петров, професор, доктор, ИМК-БАН

I. Оценка на кандидата за заемане на академичната длъжност ДОЦЕНТ, според изпълнението на условията по чл. 29 от Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН.

I.1. Единственият кандидат в конкурса, гл. асистент, д-р Йовка Иванова Косева е родена през 1965 г. Завършва висшето си образование през 1988 г. в Софийски университет „Св. Климент Охридски”, Химически факултет, магистър, Неорганична химия.

Придобива образователната и научна степен „**доктор**” през 1998 г. с дисертация на тема: „Физикохимични свойства на някои високотемпературни разтвори и израстване на монокристали от чист и дотиран калиев титанилфосфат”

I.2. За период от 22 години заема следните академични длъжности:
1991-1998, Институт по обща и неорганична химия, БАН, н.с.ІІІ ст. (асистент)
1998-2001, Институт по обща и неорганична химия, БАН, н.с.ІІ ст. (главен асистент)
2001- , Институт по обща и неорганична химия, БАН, н.с.І ст. (главен асистент)

I.3. Кандидатката е научен експерт по химия и физика на кондензираната материя, материалознание, кристален растеж, синтез на високотехнологични кристали.

Представя по конкурса 18 (16 в списания с импакт фактор отпечатани публикации, като четири от тях (Публикации 1, 2, 5 и 6 от списъка) ще бъдат изключени при рецензирането защото са използвани в дисертацията за придобиване на научната степен „**доктор**”.

I.4. Изводи: Професионалната квалификация на кандидатката съответства на специалността на обявения конкурс. Представените документи са редовни. Кандидатката **отговаря** на условията за заемане на академичната длъжност **доцент**, съгласно чл. 29 от ЗРАС в Република България.

II. Обща характеристика на научната и научно-приложната дейност на кандидата

II.1. Всичките разглеждани 14 публикации са отпечатани в списания с импакт фактор. (13 от публикациите са отпечатани в списания с импакт фактор и 1 е в сборник материали от конференция). Публикувани са в реномирани международни и национални научни списания като: *Z. Naturforsch.* (импакт фактор – 0.953), *Mater. Res. Bull.* (имп. ф. – 1.879), *Physica C* (имп. ф. – 0.723), *J. Alloys and Comp.* (имп. ф. – 2.135), *Acta Crystallographica B* (имп. ф. – 1.801), *Bulg. Chem. Communications* (имп. ф. – 0.153),

Належащо е да се отбележи публикацията - *I. Koseva, P. Peshev, S. Pechev, P. Gravereau and J.-P. Chaminade, A new strontium lithium titanium oxide phase, SrLi2Ti6O14: crystal growth and structure determination. Z. Naturforsch. 57b, 512 (2002)*, предизвикала значим интерес и селектирани кратки съобщения-препечатки в списанията *Acta Cryst. A* и *Chemical Sciences*.

Научно-изследователската дейност на кандидатката е фокусирана върху физикохимията на кристалния растеж, израстване на високотехнологични монокристали с уникални свойства, модифициране на високотемпературните методи за синтез и израстване на кристални фази, приложение на модерни физични и химични методи за характеристика на синтезираните материали (кристали и керамики).

Научно-изследователската дейност, отразена в публикациите на кандидатката могат да бъдат обособени в две основни направления – 1) моделиране на синтеза и израстване на високотехнологични монокристали и 2) дизайн на синтеза на перспективни наноразмерни поликристални керамики:

1. Моделиране на синтеза и израстване на високотехнологични монокристали

Монокристалите са в основата на съвременните високи технологии, което е пряко свързано с качествата на синтезирания обект.

Един от най-широко използваните методи за израстване на монокристали е израстване от високотемпературни разтвори. Непрекъснато се усъвършенствуват и апаратурите за израстване и оптимизиране на съответните технологии, водещи до получаването на високотехнологични кристали.

1.1. Монокристали за оптични и лазерни приложения

А) За първи път са публикувани данни от изследването на калиевия титанилфосфат KTiOPO_4 в тройната система $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ и в четворната система $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{WO}_3$ [статии 1 и 2 от списъка с публикациите на кандидатката], като са изследвани концентрационните и температурните области на кристализация. На базата на получените експериментални данни са избрани най-подходящите разтвори за израстване на монокристали от KTiOPO_4 . Израстването на монокристали от двете системи показва, че присъствието на WO_3 в разтвора повишава скоростта на израстване 4-5 пъти. Монокристалите от KTiOPO_4 притежават уникални нелинейно-оптични свойства и се използват при изработката на лазери с различни приложения.

Забележка: Коментарът по публикации 1 и 2 (включени в докторската дисертация) се основава единствено на факта, че те са най-цитираните).

Б) Естествено продължение в изследванията на кандидатката е модифициране на свойствата на монокристалите на KTiOPO_4 , чрез подходящото им дотиране с различни йони.

За различни приложения е осъществено оптимално дотиране на монокристали от KTiOPO_4 с четиривалентни на мястото на титана [статия 7]. Използвани са Ge^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , като са определяни концентрациите на дотиращите елементи в кристалите. Установено е влиянието на тези йони върху скоростта на израстване на кристала, параметрите на елементарната

клетка, йонната проводимост и оптичните характеристики на материала. Определени са оптималните условия за израстването на кристалите - температурен гредиент в разтвора, температурен режим на охлаждане и скорост на въртене на зародиша. Получени са кристали при продължителност на процеса на израстване от 5 дни, с добро качество и подходящи размери.

В) В серия от експерименти е изследвано дотирането на монокристали от KTiOPO_4 с ниобий, но едновременно и с германий, който стабилизира структурата [статия 9]. Кристалите са израствани чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация, както и чрез кристализация върху зародиш от волфраматни разтвори. Изследвано е влиянието на концентрацията на дотиращите йони върху хабитуса на кристалите. За разлика от дотирането само с ниобий, дотираните с ниобий и германий кристали са изометрични и с добро качество.

1.2. Монокристали от свръхпроводникови материали

А) Стронциев титанат, SrTiO_3

Интересът за тези изследвания на кандидатката се базира на факта, че SrTiO_3 фазата е с параметри на елементарната клетка на кристалната си структура близки до тези на оксидните свръхпроводникови материали, което прави стронциевият титанат оптимална подложка за моделиране на епитаксиални свръхпроводникови тънки слоеве.

Изследвани са температурната и концентрационната области на съществуване на SrTiO_3 в четворната оксидна система $\text{SrO-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ при три различни съотношения между Li_2O и B_2O_3 [статия 3]. Установено е, че с намаляване на B_2O_3 концентрацията в разтвора, разтворимостта на SrTiO_3 значително намалява и областта на съществуване на фазата се измества към по-богатата на SrO област.

Б) Свръхпроводяща фаза La_2CuO_4

Статия 4 е посветена на детайлно изследване на фазовата диаграма $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-}0.8\text{CuO}$ с цел подготовка на експериментални условия за израстване на монокристали от La_2CuO_4 - перспективни свръхпроводници. Установена е свръхпроводимост на израстнатите кристали при условия на висока температура и кислородна среда под високо налягане.

1.3. Монокристали от нови съединения с йонна проводимост

Стронциево литиево титанов оксид, $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$

За първи път е получено съединението $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, в резултат на изследване на системата $\text{SrO-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Това съединение е интересно по принцип като новосинтезирана неизвестна до този момент фаза, но то е перспективно и като материал с йонна проводимост поради присъствие на литиеви йони. Структурата на тази нова фаза е решена върху подходящ монокристал с класическия метод на монокристалния рентгеноструктурен анализ [статия 8]. По-късни данни на други автори потвърждават, че тези

монокристали са с висока йонна проводимост, което ги прави подходящи за използване в литиево-йонните батерии.

Структурни аналози на $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$

В продължение на своите изследвания кандидатката изучава монокристали от аналози на $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ получавани чрез заместване на стронция с барий, олово или калций [статия 10], като за оловото няма изследван до този момент аналог. Предпоставка за това изследване е перспективността на тези материали за използване като йонни проводници и електрохимични газови сензори.

Кристалите са израстнати след детайлно изучаване на тройната оксидна система $\text{MO-TiO}_2\text{-LiBO}_2$.

$\text{SrLiCrTi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{SrLiFeTi}_4\text{O}_{11}$

Двете кристални фази $\text{SrLiCrTi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{SrLiFeTi}_4\text{O}_{11}$ са синтезирани за първи път от кандидатката [статия 11] – те са подходящи за различни електрохимични устройства. Получени са след анализ на четворните системи $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-LiBO}_2$ и $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-LiBO}_2$.

2. Дизайн на синтеза на перспективни наноразмерни поликристални керамики

Обособена част от научните резултати на д-р Косева са свързани с получаването на високоплътна прозрачни керамики – едно ново направление в областта на материалознанието, с голям потенциал за приложение в оптиката, електрониката и лазерната техника. Керамиката притежава изотропност на свойствата във всички направления и е по-евтина. Могат да бъдат получавани елементи с желан размер и форма.

2.1. Алуминиев волфрамат, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

Алуминиевият волфрамат е с важни приложения. Притежава Al^{3+} йонна проводимост важна за презареждащите се батерии. При дотиране с Cr^{3+} йони съединението е перспективен материал за пренастройваеми лазери.

Получаването на прозрачна керамика е алтернатива на проблемите при израстване на монокристали от $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, свързани с анизотропията при растежа на кристалите. Премахва се през етап на синтез на нанопрахове с подходящ размер на кристалитите [статията 13 – зол-гел метод]. Нанофазата, обаче се получава при висока температура и продължително време на греене.

Съобщават се и други методи на синтез на нанопрахове [статия 14] - твърдофазен синтез със или без механоактивиране и метод на съутаяване, като най-подходящ е вторият метод.

2.2. Твърди разтвори от системите $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

Синтезирането на твърди разтвори в системите $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ е трудоемка задача, но успешното ѝ решаване води до

определени предимства – промяна на химизма при синтеза води до промяна на свойства, пряко свързани с йонна проводимост, коефициент на термично разширение, диапазон на лазерна емисия. В резултат, наноразмерните прахове от тези твърди разтвори е прелюдията към синтеза на високоплътна и прозрачна керамика.

Кандидатката съобщава за първи път резултати от синтез на нанопрахове от чисти и дотирани с Cr^{3+} твърди разтвори от горните системи по метода на съутаяването. За получаването на твърди разтвори с различен състав стойностите на рН варират от 4.15 за $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до 2.8 за $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$.

В статия 17 се дискутират условията за получаване на частици с различни размери и структурните промени в реда от твърдите разтвори. Орторомбичната структура се запазва при съставите от чист $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до $\text{Al}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{WO}_4)_3$. Твърдите разтвори по-богати на индий са моноклинни. Получаването на нанопрахове от твърди разтвори от системата $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ - $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ чрез съутаяване не изисква поддържане на специално рН на разтвора [статия 18].

2.3. Натриево-алуминиев волфрамат, $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

Натриево-алуминиевият волфрамат е интересен материал за лазерната техника, защото притежава висока абсорбция и широк емисионен спектър. Чрез дотиране с хромни йони той е потенциален материал за направата на самонапомпващи се лазери.

Данни за получаването на нанопрахове от $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ са публикувани от кандидатката в статия 15. Подобни прахове също не са получавани от други изследователи. Класическият твърдофазен синтез и зол-гел методите са неприложими. Получаването чрез съутаяване при стехиометрично съотношение на компонентите също не дава чиста фаза.

В конкретния случай се използва съотношение $\text{Na}_2\text{WO}_4: \text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 3:1$ и след съутаяването се получават водоразтворими волфраматни фази. Изчистването им става чрез промиване с вода след предварително стабилизиране на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ при температури над $550\text{ }^\circ\text{C}$. Термичното третиране на продукта при $600\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ за 1-2 часа води до получаването на добре оформени почти сферични частици с размери 40-80 nm.

Параметрите на кристалната решетка, чистотата на получените прахове, термичните им отнасяния, размерът на частиците и тяхната морфология, за всички нанопродукти са системно изследвани с помощта на рентгенофазови анализи, ДТА-ТГ анализи, СЕМ и ТЕМ анализи [статии 12-18].

Обобщение

От гледна точка на естеството на изучаваните обекти, на целите, методите на изследванията и на изводите от тях, публикациите са органично свързани със направление 4.2. „Химически науки” и научна специалност „Неорганична химия” (01.05.02). По мое мнение, научните приноси на гл. асистент. д-р Йовка Косева се заключават в разработването, усъвършенстването и приложението на специфичен

набор от методи за синтез, анализ и охарактеризиране на синтетични (неорганични) материали и монокристали; към получаване на нови и обогатяване на съществуващи познания за структурните превръщания в твърдофазни системи.; в нови виждания за практическото приложение на редица моделирани и модифицирани кристални фази, кристали, технологични монокристали, наноматериали в химията, материалознанието (специално лазерната техника) и практиката като цяло..

III. Отражение на научните публикации на кандидата

Забелязаните цитати върху всичките 18 публикации на кандидатката са 98. Н-индексът на кандидатката е 6 въз основа на всички публикации. и надхвърля прага $H=5$, приет във Вътрешният правилник в ИОНХ-БАН.

Налице е една сериозна цитируемост, преимуществено от чуждестранни автори. Средната цитируемост е около 5 цитата на публикация. Между най-цитираните публикации следва да бъдат отбелязани трудове: No 1, 30 цитата; No 2 – 27 цитата

Считам, че тези показатели надхвърлят приемливите при присъждане на академичната длъжност “доцент”.

IV. Оценка на допълнителни показатели, приложими за специалността:

1. Свързани с научно-изследователската дейност.

1.1. Кандидатката е спечелила и е провела две специализации в изключително реномирани лаборатории:

а) Лаборатория „Кларендон”, Оксфордски университет, Оксфорд, Англия, на тема "Flux single crystal growth of superconducting materials", ръководител Dr. Barbara Wanklyn, 1993, 3 месеца

б) Институт по физика на кондензираната материя, Бордо, Франция, на тема “Investigations on the preparation, structure, single crystal growth and physical properties of materials derivative to $SrLi_2Ti_6O_{14}$ ”, ръководител J-P. Chaminade, 2001-2002, 9 месеца

1.2. Участие в научни проекти.

В проекти финансирани по **Европейска шеста рамкова програма** –член на работния колектив в 1 проект.

В проекти, финансирани от **Фонд „Научни изследвания”**: в 5 е била член на работния колектив.

Член на работните колективи по съвместни проекти с чуждестранни организации в рамките на **междуакадемични договори и споразумения** – Институт по физика, Полска академия на науките; Институт по теоретична химия, Университет „Хайнрих Хайне”, Дюселдорф, Германия; Факултет по физика и кристалография, Университет „Ровира и Вергилий”, Тарагона, Испания.

В резултата на цялостната оценка на материалите на гл. асистент д-р Йовка Косева предложени по настоящия конкурс се налага изводът, че кандидатката е изграден учен и ерудиран специалист по кристален растеж и методите на синтез на кристални вещества с желани свойства, получаване на

технологични керамики от нанопрахове; експерт в знанието за кристалите, кристалографията и съвременните методи на синтез.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение изразявам своята убеденост, че нивото на научната, и експертна дейност и наукометричните показатели на главен асистент.д-р Йовка Косева напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и правилниците за неговото приложение за заемане на академичната длъжност „доцент”.

Кандидатката участва в конкурса с напълно достатъчен брой съдържателни трудове, които са намерили адекватно отражение в научната литература и отговарят на изискванията на ЗРАС. Със своята квалификация и опит на специалист тя отлично се вписва в общността на учените със значими достижения, давайки своя принос към изясняването на съществени страни от сложните взаимодействия в синтетичните кондензирани системи и материали с ценни свойства. Убедено препоръчвам на почитаемото Научно жури да одобри кандидатурата на главен асистент.д-р Йовка Иванова Косева като гласува „ЗА” заемане на академичната длъжност “доцент” по научна специалност „Неорганична химия” (01.05.02).

София, 1 юни, 2012 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:



(проф. д-р Огнян Петров)