University of Chemical Technology & Metallurgy
Department of Physics , Thin Films Technology Lab
1756 Sofia, 8 Kl.Ohridsky blvd., Tel. +359 2 81 63 447 , Fax. +359 2 868 54 88
p.petkov@uctm.edu plamen.petkov@abv.bg

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ЕЛЕКТРОНИКА
Вх. № 922 / 10.10.2023 г.

Р Е Ц Е Н З И Я

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен **"Доктор"** в научно направление 4.1 "Физически науки", научна специалност – „Радиофизика и физическа електроника".

Научна организация: Институт по Електроника „Акад. Емил Джаков" - Б А Н

Автор на дисертационния труд: маг.-физ. Таня Димова Малакова

Тема на дисертационния труд: „Неутронно-дифракционни изследвания на оксиди с перовскитоподобна структура "

Рецензент: Пламен Костадинов ПЕТКОВ, професор, доктор, инж. , Физически Департамент – Химикотехнологичен и Металургичен Университет

1. Кратки биографични данни за дисертанта.

Таня Малакова е родена в гр. Бяла Слатина през 1981 г. След завършване на средното си образование през есента на 2000 г. записва бакалавърска програма на Софийския Университет, Физически факултет – „Физика". Защитава първата си образователна степен през 2004 г. с дипломна работа - „ Електромагнитни формфактори на протона". Следващите две години се обучава в магистърската програма „ Теоретична и математическа физика". Магистърската си степен защитава блестящо с дипломна работа на тема: „Независещи от спина и изоспина съсодействащи корелации в леки ядра".

През 2006 г. постъпва на работа в И Ф Т Т – Б А Н на длъжност физик с основно занимание - рентгенова дифрактометрия и обработка на неутронни спектри. Поради естеството на работа през 2010 г. печели докторантски конкурс в И Я И Я Е – Б А Н на тема „Неутронна физика". През 2018 преминава в И Е – Б А Н, като продължава да работи в областта на структурните изследвания на кондензираната материя. От следващата година е докторант на свободна практика, а от 2022 г е назначена за асистент в лаб. „Жиромагнитна електроника

Работейки активно в един от най-добрите институти на БАН, докторантът натрупва достатъчен опит, като паралелно с провеждане на експеримента, участва в няколко научни проекта и повече от 25 научни форума. Особено приятно впечатление остави в мен публикационната активност на дисертанта - в последните години подготвя 5 публикации в списания с IF и SJR, на които е базирана и самата и дисертация, като до момента са забелязани и два цитата.

2. Актуалност на проблема и обща характеристика на дисертационния труд.

Актуалността на научната проблематика не буди абсолютно никакво съмнение. Разработването на нови обемни оксидни материали и особено моделирането на свойствата им на база изяснена структура е една особено важна задача, с оглед натрупване на фундамент и обезпечаване нуждите водородната енергетика. Рецензираният дисертационен труд може да се определи като комплексно структурно изследване на перовскитни оксидни системи, основно за приложение като горивни елементи. Целта на дисертационния труд е формулирана правилно, конкретно и обосновано, което се отразява и в правилната постановка на поставените работни задачи свързани със изясняване структурата на сложни оксидни системи от перовскитен и шпинелов тип за електрохимични приложения.

Дисертационният труд е написан на 142 страници, съдържа 81 фигури и илюстрации и 18 таблици. Използуваната литература се простира на 184 литературни източника, по-голямата част – публикации от последните 10 - 15 години. Дисертацията има класическа структура – увод, литературен обзор, експериментална част и заключение организирани в 6 глави, завършващи с обширни коментари.

Първата глава е представлява въведение в научната проблематика като ретроспективно авторът се е спрял на различните модификации на перовскитната структура. Естествено фокусът е поставен в областта на бариево цериеви керамики с оглед на последващо приложение. Докторантът е успял да направи един обстоен анализ на възможните структури – основни и деформирани способни да коментират изследваните оксидни системи. Теоретичната част завършва с **Втора глава**, която е посветена на физичните основи на метода на Rietveld. Метод основополагащ при пълнопрофилния анализ на еластичното неутронно разсейване от кондензираната материя. Експерименталната част на дисертацията е представена от три самостоятелни глави, но по същество става дума само за различни обекти на изследване. **Трета глава** е посветена на изясняване структурата на перовскитна керамика - $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$ използувана в твърдотелна горивна клетка. Проведените неутронно-дифракционни и рентгеноструктурни експерименти показват, че материалите на базата на BCY15 са анион дефицитни, с орторомбична симетрия инвариантна по отношение на темпрратура, размери на частиците и условия на синтероване. В **Четвърта глава** са обобщени структурните изследвания върху прахообразни образци от вещества, синтезирани в Института по катализ на БАН (с индекс IC) и фирма Marion Technology (с индекс MT) : $Co3O_4$_IC; Ni-$NiCo_2O_4$_IC; Co_3O_4_MT- фирма Marion Technology; $NiCo_2O_4$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Ca_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCO), $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF), $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM), в температурен диапазон от хелиеви до стайна температура. Изследваният клас съединение е температурно инвариантен по отношение на конфигурацията. За кобалтатите са установени аномалии, произтичащи от антиферомагнитното подреждане на атомните магнитни моменти. По принцип материалите са монофазни, като разбира се съставът Ni70-$NiCo_2O_4$ проявява метален никел. Проведени са и XRD и SEM изследвани на лантан-съдържащите проби, като е потърсено оптимизирането на бифункционелен електрод на тяхна основа. В последната експериментална Пета глава са представени резултати относно структурата на заместени бисмутови манганити (бисмутова субституция с (неодим и стронций) и (неодим и калций). Представени са данни не само за структурата, но и за магнитните отнасяния, разгледа в светлината на променливата валентност на мангана. Изяснено е влиянието на степента на заместване на диамагнитни Bi^{3+} с редкоземните магнитни Nd^{3+} йони върху структурните и магнитни свойства на поликристалните $Bi_{0.25}Nd_{0.25}Sr_{0.5}MnO_3$ и $Bi_{0.25}Nd_{0.25}Ca_{0.5}MnO_3$.

Двете вещества принадлежат към класа на смесено-валентните манганити, чиито електрически и магнитни свойства се обясняват с помощта на теорията за взаимодействие на двойния обмен (DE), ефекта на Ян-Телър, теорията на полярона и фазовото разделяне.

От направеното изложение достатъчно ясно проличава добрата подготовка на автора, която и дава възможност да завърши дисертационния труд с релевантна оценка на научните приноси. В последната **Шеста глава** докторантът в доста синтетичен вид представя основните научни приноси на това изследване, както и представянето на най-важните експериментални резултати пред научната общественост.

Що се отнася до образователната страна, в мен не остава съмнение, че и тя е постигната – ас. Малакова е запозната напълно със съвременното състояние на тази проблематика и самостоятелно може да тълкува научни резултати от областта на физиката на кондензираната материя и в частност стуктурното поведението на комплицирани оксидни системи. Съгласно индивидуалния план на докторантурата всички заложени дейности са изпълнени, факт който рефлектира в съответния брой кредити. Националните изисквания за придобиване на ОНС „Доктор“ са преизпълнени почти три пъти.

Авторефератът на дисертационния труд е изготвен съгласно утвърдените стандарти и изисквания на Правилника за придобиване на научни звания и заемане на академични длъжности на И Е – Б А Н и отразява коректно постигнатите резултати и научни приноси, отразени в дисертационния труд.

3. Научни приноси на дисертационния труд.

По мое мнение, основните научни приноси на дисертационния труд корелират с авторските претенции и всъщност представляват получаване на нови данни и факти. Приносите на дисертационния труд могат да се отнесат към чисто научни такива, като структурното охарактеризиране може да придобие приложен характер. Бих обобщил накратко, както следва:

- На база на неутронна дифракция е установена структурата на прахообразни, слоести и порести материали, базирани на състава $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$ (BCY15), които изграждат съвременна твърдотелна горивна клетка. Кристалната структура е орторомбична и демострира статистическо разпределение на кислородните ваканции, независимо от порьозността и предварителната подготовка при таблетиране. Предложени са адекватни структурни в пространствена група Pnma;
- Получени са нови данни за температурната зависимост на шпинели със състав Co_3O_4_IC(MT), $NiCo_2O_4$, Ni-$NiCo_2O_4$ и перовскити $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Ca_{0.8}O_{3-\delta}$ и $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$, които доказват стабилността на тяхната структурна симетрия в изследвания температурен обхват 20K ÷300K. Този факт определя възможност за приложение като бифункционални катализатори в иновативен **безвъглероден** газово-дифузионен електрод в презареждаеми батерии цинк - въздух;
- За първи път е установено, че при запазване на постоянна електронна концентрация в манганитите $Bi_{0.25}Nd_{0.25}(Sr,Ca)_{0.5}MnO3$, изменението на ефективния размер на катиона в А-възела в изходните $Bi_{0.5}Ca_{0.5}$ и $Bi_{0.5}Sr_{0.5}$ манганити води до съществени структурни промени, които са в подкрепа на значението на самотната електронна двойка на катиона Bi^{3+} . Определено е основното магнитно състояние на изследваните състави като антиферомагнитно

от СЕ тип (орбитално, зарядово и магнитно подреждане), но реалната антиферомагнитна подредба се различава силно от подредбата при перфектно зарядово и орбитално СО/ОО.

➢

4. Преценка степента на личното участие на докторанта.

Личното участие на докторанта в провеждане и анализиране на експеримента е неоспоримо. Основание за това твърдение ми дава дългогодишните научни контакти с групата в която работи дисертантът, както и от публикуваните в научната периодика резултати. От друга страна, дисертантът е положил значителни усилия за дълбоко навлизане в теоретичната проблематиката на научното направление, както се вижда от приложената справка за изпълнението на задачите, заложени в индивидуалния план. От предоставените ми материали и от лични впечатления от работата на колектива, стигам до извода, че представеният дисертационен труд основно е лично дело на дисертанта, като естествено, изследванията са планирани и проведени под вещото ръководството на научните и ръководители.

5. Критични бележки и препоръки

Концептуални критични бележки нямам. Забелязах някои терминологични неточности във физичен план, които вероятно се дължат на използваната чуждоезикова литература.

6. Публикации по дисертационния труд.

Основните резултатите от изследванията по дисертацията са обект на пет научни публикации в реномирани международни списания и сборници от международни научни конференции, разпределени както следва: една статия в *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*; една статия в *Bulgarian Chemical Communications* и една статия в *The European Physical Journal* и два доклада в пълен текст.

Части от дисертационния труд са докладвани в на 25 национални и международни научни форума, като дисертантът е участвал и с устни доклади.

Високата публикационна активност на докторанта (основно в последните години от докторантурата), както и забелязаните вече 2 цитата (само върху статиите от дисертацията), са недвусмислена оценка за актуалността на научния проблем от една страна и на качеството на проведените изследвания, от друга. Независимо от това бих искал да подчертая несъмнения принос на дисертацията в разширяване на фундаменталното познание в областта на специализираното материалознание – разработване на нови среди за електрохимични приложения – твърдотелни горивни елементи и иновативни газодифузионни електроди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По своя обем и качество дисертационният труд определено отговаря на препоръчителните изисквания отразени в Правилника за приложение на З Р А С Р Б и на Правилника на И Е – Б А Н за придобиване на научни степени и заемане на

академични длъжности. На базата на гореизложеното, отразявайки неоспоримите научните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати в областта на специалното материалознание и електрониката, доброто отражение и приемане на експерименталните резултати от специалистите в това научно направление, както и добрата подготовка на докторанта в областта на физиката на кондензираната материя, убедено препоръчам на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен **"Доктор"** в научно направление **4.1** "Физически науки" - научна специалност "Радиофизика и физическа електроника" на **маг.- физ. Таня Димова Малакова.**

София, 05.10.2023 г.

Рецензент:

/проф. д-р инж. Ил.Петков/