

## РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академичната длъжност професор  
по професионално направление 4.2. Химически науки  
и научна специалност „физикохимия“,  
за нуждите на лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“ на ИФХ БАН,  
по тематика „Електронно-микроскопски и симулационни изследвания  
на процеси на фазообразуване в кондензирана материя“,  
обявен в ДВ брой № 20 с дата 10.03.2020 г.  
и с кандидат доцент д-р Богдан Ставрев Рангелов  
Рецензент: професор дхн Стефан Атанасов Армянов

### 1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

В областта на материалознанието е трудно да се намери комплексно изследване, което да не включва електронно-микроскопски анализ, прилагайки много често няколко от свързаните с него методики. Популярността на симулационните изследвания нараства с усъвършенстването на компютърната техника. Интересът към фазообразуването и кристалния растеж е традиционен за ИФХ БАН. Всичко това съвсем накратко обосновава актуалността на тематиката на настоящия конкурс.

Богдан Ставрев Рангелов е роден на 16 юли 1970 г. в София. През 1988 г е завършил Софийската математическа гимназия, профил физика, а през 1995 г. - Физическия факултет на Софийския Университет „Св. Кл. Охридски“, ставайки магистър по физика. През 2009 г. в ИФХ БАН Б. Рангелов е защитил докторска дисертация на тема: „Нестабилност на вицинални кристални повърхности – групиране на стъпала“. Той е доцент в ИФХ БАН от 2011 г. От 2010 г. е ръководител на лаборатория по електронна микроскопия и микроанализ на същия институт. От 2019 г. е ръководител на Странски-Кайшев колоквиум по фазообразуване и кристален растеж, секция „Фазообразуване, кристални и аморфни материали“, ИФХ БАН. Бил е на специализации в Германия, Франция и Русия. Съръководител е на един докторант. През 2008 г. е получил награда „Акад. Р. Кайшев“ от НС на ИФХ за научни постижения в областта на физикохимията. Доцент д-р Б. Рангелов е представител на България в European Network on Crystal Growth 2015–2021 и член на Изпълнителния борд на European Network on Crystal Growth. От юли 2020 г. е директор на ИФХ БАН.

### 2. Описание на представените материали.

Доц. д-р Б. Рангелов е представил списък от 41 публикации. Четири от тях са включени в докторската му дисертация. Други 8 са в списъка на публикации, които са равностойни на хабилитационен труд. (Според мен е странно изискването на НАЦИД за последното отделяне на трудове при липса на хабилитационен труд.) По-важното е, че 25 от 41 работи са датирани след годината, когато е станал доцент (2011 г.), т.е. [17-41]. Болшинството от представените в общия списък публикации са в реномирани специализирани списания: *Journal of Physics: Conference Series* (7), *Journal of Crystal Growth* (4), *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences* (4), *Physical Review B* (3), *Surface Science* (2), *Crystals* (2) и други. Б. Рангелов е първи автор в 11 и втори в 6 публикации. Представен е списък на 11 научни проекта, в които

е участник, а на един друг е ръководител. Освен това е и участник в 2 проекта по ЕБР (с Института по физика на полупроводниците на СО на РАН и с АУТН - Аристотеловия университет, Солун). Като ръководител на лабораторията по електронна микроскопия и микроанализ има принос за привлечени извънбюджетни средства за ИФХ БАН. Показателите за дейността на доц. Б. Рангелов надхвърлят минималните изисквания на ИФХ БАН към научната дейност на кандидатите за заемане на академична длъжност „професор“. Това е демонстрирано в таблицата:

Група показатели	А	В	Г	Д	Е
Минимални изисквания	50	100	220	120	150
Активност на Б. Рангелов	50	160	302	226	185

Приемам всички представени публикации, като отнасящи се до конкурса. В рецензията обаче ще се съсредоточа на онези от тях, чиито приноси са съществени или/и в които участието Б. Рангелов е значимо.

### **3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата.**

Въз основа на представените материали и тяхното групиране, направено от Б. Рангелов, бих пренаредил изследванията с елемент на градация по важност според мен, както следва:

1. Симулационни и теоретични изследвания на нестабилност върху вицинални кристални повърхности.
2. Монте Карло симулационни изследвания.
3. Електронно-микроскопски изследвания на процеси на двумерно зародишообразуване, кристален растеж и процеси на нестабилност върху вицинална кристална повърхност Si(111).
4. Електронно-микроскопски изследвания на процеси на фазообразуване и охарактеризиране на различни материали.

### **4. Основни научни и научно-приложни приноси.**

#### *1.1. Нестабилност тип вълни на плътността на стъпалата*

Идеята за нестабилност на кристален растеж на вицинална кристална повърхност с вълни на плътността на стъпалата е разгледана най-напред в две публикации, включени в докторската дисертация на Б. Рангелов [7, 8], а след това е доразвита в [10] и [29]. Експерименталното потвърждение на подобни явления е представено в [29]. В изброените четири труда Б. Рангелов е първи автор.

Разглежда се вицинална кристална повърхност с монотомни стъпала, разделени от гладки тераси. Проследява се процесът на растеж/изпарение чрез движение на стъпала, когато скоростта им е висока. Това означава, че няма условията за стационарност и адатомната концентрация върху дадена тераса зависи от времето. Определена е еволюцията с времето на системата от стъпала и е изследвана промяната на ширините на терасите между стъпалата. Предполага се, че концентрацията на адатомите върху дадена тераса е постоянна върху цялата тераса, но се влияе от ширината на терасата.

### *1.2. Групиране на стъпала върху вицинална кристална повърхност*

Разгледани са условията за нестабилност, при които стъпалата по моделна вицинална повърхност няма да са на еднакво разстояние едно от друго, а ще възниква групирането им (поява на бънчове). Предполага се, че разликата в равновесната адатомна концентрация от двете страни на стъпалата е причина за дестабилизация на системата [5, 12]. Изведени са отношения между броя стъпала в дадена група, ширината на цялата група и времето. Два хибридни модела на групиране на стъпалата са разгледани в [18].

### *1.3. Критична ширина на терасата за преход от растеж с движение на стъпала към двумерно зародишообразуване*

Разгледана е прозрачността на стъпала и влиянието ѝ върху прехода от растеж чрез движение на стъпала към растеж с двумерно зародишообразуване по терасите. Растеж чрез движение на стъпала се осъществява, когато температурата на повърхността на кристала е достатъчно висока и свободният пробег на адатомите е по-голям от средната ширина на терасите. Вероятността за образуване на критичен зародиш и появата на двумерни острови върху терасите, като нов механизъм на растеж, се увеличава при снижаване на температурата. Видът на растеж при дадена температура се определя от ширината на терасите. Преходът от единия към другия механизъм се осъществява при така наречената критична ширина на терасата за дадената температура. Изведен е общ израз за критичната ширина на терасата за растеж с движение на стъпала, отчитащ както прозрачността на стъпалата, така и асиметричното включване на атоми към възходящи и низходящи стъпала. Включени са двата гранични режима на растеж: както дифузията, така и прилъкмяването и откъсването при високи и ниски температури. Влиянието на прозрачността на стъпалата е най-голямо в среден температурен интервал между кинетичен и дифузионен режими в „чист“ вид [6]. Тази работа е включена в докторската дисертация и в последствие е цитирана 19 пъти.

### *2.1. Монте Карло симулационни изследвания на процеси на дифузия върху вицинални кристални повърхности и влиянието на прозрачността на стъпалата*

Моделът разглежда случайна миграция на адатом по квадратната решетка. Предполага се отсъствие на ре-изпарение или зародишообразуване. Когато атомът достигне до чело на стъпало, може да дифундира по него, да се отдели от стъпалото и да се върне на терасата, от която е дошъл, или да прескочи стъпалото и да отиде на съответно по-горна или по-долна тераса. За всеки един от тези процеси е зададена някаква вероятност. Показано е, че при отсъствие на външна сила и или Ерлих-Швьобел бариера, има симетрични спрямо нулевата тераса криви на разпределението на броя прескоци през стъпалата, намиращи се по-високо и по-ниско от нея. Основният извод е, че дори и да има прозрачност на стъпалата, то скоростта на движение на стъпалата не би следвало да се променя, защото рано или късно всички адатоми ще се присъединят към някое от стъпалата, дори и да не е първото, което срещнат [9]. Б. Рангелов е първи автор в тази работа. Тя е цитирана 5 пъти.

Изследвано е влиянието на външна сила върху атомите на острова, с оглед запазване целостта на монатомен двумерен остров върху повърхността. Въвеждането на външна сила повишава вероятността за дифузия на адатом в дадена посока. Балансът между нормалните,

латералните и външните сили, действащи върху атомите на острова, определя и критичните стойности на външната сила, при която компактен по форма в началото остров еволюира [23].

Изследва се влиянието на плътността на кинковете по стъпалата върху прозрачността им при отчитане на действието на електромиграционна сила. Предлага се модел за обяснение на сложното поведение на явлението групиране на стъпала върху повърхност Si(111) в зависимост от посоката на електромиграционната сила и температурата [24].

Намерена е промяната на формата на първоначално равновесните двумерни острови или ваканционни клъстери в следствие на насоченото действие на външната електромиграционната сила, предизвикваща дифузия на двумерни острови и ваканционни клъстери върху стена (111). В този прост модел е заложена безкрайна бариера на Ерлих-Швьобел, т.е. атомите не могат да прескачат стъпала [38].

## *2.2. Монте Карло симулационни изследвания на термичната стабилност на метални нановерижки.*

Изследвана е термичната стабилност на едномерни моноатомни верижки, свободно стоящи в пространството и без стабилизиращия ефект от подложката. Стабилността е нарушена от поява на ваканции, т.е. отдалечаване на атоми на повече от един решетъчен параметър. Това води до поява на дупки, след което верижката се разпада [28].

Стабилизиращият ефект от подложката е отчетен при двумерни хомоепитаксиални ивици от атоми. Това са няколко една до друга едномерни верижки върху повърхност (111). Под действие на термичните флуктуации механизмът на скъсване преминава през изтъняване на ивицата до образуване на участък с едномерна верижка. Така се формират ваканции, които обаче могат да бъдат отново запълнени. Ако „дупка“ в ивицата не може да бъде запълнена, настъпва скъсване и разпадане на ивицата [35].

## *2.3. Монте Карло симулационни изследвания на частици с анизотропни взаимодействия и дифузионно контролиран растеж в система с два типа частици*

Към познатия модел на дифузионно контролираната агрегация се добавя коефициент на присъединяване към растящия двумерен клъстер. Така се отмества процесът от дифузионно контролиран към кинетично контролиран. Представен е модел на дифузионно контролирано обединение в присъствието на два типа частици (А и Б). Частиците А се отлагат/присъединяват само до/към А, а Б се отлагат само до/към Б [19].

Полиморфните форми на протеиновите кристали могат да претърпяват преходи в процеса на растеж. С помощта на двумерна Монте Карло симулация се разглеждат взаимодействия между моделни молекулни комплекси, които не са пространствено симетрични. Спонтанният полиморфен преход зависи от избран порядък на протеиновите частици „патчи“. Преходът е осъществим в тесен температурен интервал, зависещ от силата на свързване на „патч“ към „патч“ [39].

## *3.1. Двумерно зародишнообразуване, кристален растеж (мултислоен островен и спирален) и критична ширина на терасите върху вицинална кристална повърхност.*

Използвайки усъвършенствана електронно-микроскопска техника REM и LODREM (Low Distortion Reflection Electron Microscopy) във Франция е изследвано разстоянието между две последователни стъпала при спиралния растеж (или изпарение) в условия на пресищане и

подсищане на повърхността Si(111). Установено е, че както за случая на растеж, така и за случая на изпарение, е получена обратно пропорционална степенна зависимост между разстоянието на две съседни извивки на Архимедовата спирала и пресищането. Степента в тази зависимост е между  $1/3$  и  $1/2$ . Така се потвърждава припокриването на дифузионните полета на съседни стъпала поради големия свободен пробег на адатомите за съответния високотемпературен интервал [4]. Тази работа е включена в докторската дисертация. Тя е цитирана 9 пъти.

Установена е връзка на теоретично-симулационните изследвания [6, 9] с експерименталните резултати, получени с UHV REM [16, 20, 27]. За целта е използвана успешно експериментална техника в Русия. Фокусът е критична ширина на терасата, при която се осъществява преход от растеж чрез движение на стъпала към растеж с двумерно зародишообразуване върху терасата на вицинална кристална повърхност Si(111). Определена е стойността на степенния показател, който дава отношението (скалирането) между критичната ширина на терасата и стойността на падащия поток от адатоми. От него е определена и големината на критичния зародиш, както и активиращите енергии за двумерно зародишообразуване в интервалите под и над  $720^{\circ}\text{C}$ . Във връзка с теоретичните и симулационни резултати от [6] е определена и енергетичната бариера за вграждане на адатом в „долно“ стъпало на терасата.

### *3.2. Нестабилност върху вицинална кристална повърхност Si(111) – вълни на плътността на стъпалата*

Установено е съществуването на нов тип нестабилност при вицинален растеж чрез теоретичен анализ и експериментална REM и LODREM техника във Франция. Определено е съществуването на критична скорост на стъпалата, която има значима роля за определяне на критерия на стабилност. При голям падащ поток от адатоми, голяма скорост на движение на стъпалата в кинетичен режим, т. е. бърза дифузия на адатомите по повърхността и бавно присъединяване или откъсване на адатомите към/от стъпалата, растежът ще бъде нестабилен, дори и когато липсва какъвто и да е дестабилизиращ фактор. Подбрани са подходящи експериментални условия за поява на вълни на плътността на стъпала. Така е доказано, че когато движението на стъпалата е много бързо, не е валидно квази-статичното приближение на теорията на Бъртон–Кабрера–Франк за кристален растеж и важни са нестационарни ефекти на кинетиката на кристализация [29]. В тази теоретико-експериментална работа Б. Рангелов с първи автор.

От казаното досега ясно личи, че симулационните и теоретичните изследвания са съчетани с експериментални доказателства (понякога в една работа). Това е много добра илюстрация за същността на приносите на Б. Рангелов като теоретик и експериментатор.

## **4. Електронно-микроскопски изследвания на процеси на фазообразуване и охарактеризиране на различни материали.**

В този раздел е разгледан приносът на Б. Рангелов като съавтор в комплексни изследвания, включващи различни методики, извършени предимно с колеги от ИФХ БАН. Те илюстрират способността му да работи с различни колективи по разнообразна тематика.

Б. Рангелов сътрудничи в приготвянето на тънки слоеве от CdS върху проводяща подложка [1]. Впоследствие тази работа е цитирана 22 пъти.

Изучено е електроотлагането на мед в слоеве от полианилин (PAN) в различни редуцирани състояния. Електрохимичните изследвания са съчетани с данни, получени със SEM и XPS. Показано е, че процесите на отлагане и характеристиките на метал-полимерните композити зависят от хомогенността и редуцираното състояние на полимера [3]. Това е най-цитираната работа - 40 пъти. В авторската справка под [3] е описана друга статия, а именно [2].

С цел да се замени платината за катализатори за HER/OER реакции Ebonex (нестехиометричен  $TiO_2$ ) най-напред е механично третиран с различна продължителност, за да се увеличи активната площ. След това по зол-гел метод е дотиран с кобалт. Морфологията на катализаторите Co-Ebonex е изследвана с помощта на TEM и SEM, а електрохимичното поведение – с циклична волтаперометрия и поляризационни криви [13]. В друга работа, отново с колегите от факултета по технология и металургия от университета в Скопие, са приготвени наночастици от  $TiO_2$ , използвайки за прекурсор титанов тетраизопророксид (TTIP). Проследена е промяната на кристалното състояние в зависимост от последващото термично третиране. Използвани са TGA/DTA, XRD и Раманова спектроскопия. Размерът и формата на нано-образуванията са наблюдавани с TEM, а морфологията на  $TiO_2$  агрегати е изследвана със SEM [26]. Участието на Б. Рангелов в тези две работи е свързано с електронно-микроскопската част. Публикацията [13] е цитирана 22 пъти, а [26] – 6 пъти.

Важна и според мен значима част от изследвания е проведена съвместно с групата по стъкло и стъкло-керамика в ИФХ БАН. В тях се разглежда проблемът за третирането на специфични отпадни суровини след преработката им в инсинератор и използването на немалка част (до 60%) за получаване на синтеровани стъкло-кристални материали. Следва да се подчертае и възможният положителен екологичен ефект от тези изследвания. След получаване на така наречената фрита (стъклен прах/зърна) същият се пресова и синтерова в различни температурни режими, а именно скорости на нагряване и стъпала на задръжка на температурата. След отделяне на зърна със зададен среден или максимален размер могат да се използват и различни изходни фракции. Особено внимание е обърнато на образуването на така наречените отворена и затворена порьозности и зависимостта им от скоростта на нагряване. Приносът на Б. Рангелов е предимно в електронно-микроскопските изследвания [14, 15, 17, 25]. Работата [17] е цитирана 37 пъти.

Получаването и охарактеризирането на стъклокерамики, получени от металургични отпадъци от производството на стомана и фероникел е разгледано в [30, 36]. Изследвани са процесите на зародишообразуване и е определена оптималната температура, както и времена на задръжка за получаване на кристална фаза. Доказано с образуването на кристализационно предизвикапа порьозност при обемна кристализация в този тип стъклокерамика. Установено е, че основната структура на стъклокерамика, получена от отпадъците от производство на фероникел, е резултат от протичане на разслояване на две течности. Това води до създаване на много фина кристална магнетитна фаза. Тя служи за основа на растежа на главната пироксенова фаза в материала.

## **5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.**

В документите е представен списък от 198 цитирания от чужди автори. Намерих още 50 цитата, които са главно от 2019 г. и 2020 г., а също така и от докторски дисертации. Повечето от тези дисертации са защитени в престижни университети: Imperial College, UK (2); University of California Berkeley, USA; University of Southampton, UK; Universität zu Köln, Deutschland; Linköping University, Sweden; Université de Grenoble, France; Nanyang Technological University, Singapore; Technische Universität, Darmstadt, Deutschland, а така също и в един патент и други. Според мен тези цитати не са по-малко престижни от тези в научни списания. Най-цитирани са експерименталните работи: [3] – 40 пъти, [17] – 37 пъти, [13] – 22 пъти, [1] – 22 пъти. Теоретичната работата [6] е цитирана 19 пъти.

## **6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.**

Определено мисля, че авторската справка би могла да бъде написана по-добре. Бих дал пример за това. Съвременната тенденция в оформяне на подобни текстове предполага достатъчно често въвеждане на нови редове, което спомага за възприемане на съдържанието. Така например на стр. 13 няма нито един нов ред. Изложението би спечелило от скъсяване на изреченията и лаконичност на изказа.

## **7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.**

Познавам доцент д-р Б. Рангелов като колега от ИФХ БАН. Той се отличава със скромност, съсредоточеност и старание в своята научна работа, на която е изцяло посветен. Като ръководител на лаборатория по електронна микроскопия и микроанализ той положи много усилия тя да изпълнява своите функции и лично участва в поддържането в изправност на апаратурата.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представените документи от доцент д-р Богдан Ставрев Рангелов, единствен кандидат по обявения конкурс за професор в ИФХ БАН, отговарят на тематиката по научна специалност "физикохимия", като удовлетворяват напълно изискванията на ЗРАСРБ, Правилника му и Правилника за приложението му на ИФХ БАН. Приносите на кандидата са ясно различни. Анализът на цялостната му научно-изследователска работа и научно-организационна дейност, както и моите лични впечатления, ми дават основание да считам, че доцент д-р Богдан Рангелов притежава необходимите професионални качества и постижения, за да бъде избран на академичната длъжност "професор" при Институт по физикохимия на БАН. С убеденост препоръчам на членовете на научното жури по провеждане на конкурса да подкрепят този избор.

Дата 18.08.2020 г.

(професор д-р Стефан Армянов)