

## РЕЦЕНЗИЯ

По конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2 „Химически науки”, специалност „Физикохимия”, за нуждите на Лабораторията за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография при ИФХ-БАН,  
обявен в ДВ брой № 20 от 10.03.2020 г.

с единствен кандидат: доцент д-р Драгомир Младенов Тачев ИФХ-БАН

Рецензент проф. д-р Даниела Георгиева Ковачева -ИОНХ- БАН

**Кратки биографични данни за кандидата:** Доцент д-р Драгомир Младенов Тачев е придобил магистърска степен в Софийски университет „Св. Св. Климент Охридски“, Физически факултет, 1995г. по специалност „Инженерна физика, Микроелектроника” Докторската си дисертация на тема „Първична кристализация в псевдоевтектична аморфна никел-фосфорна сплав” защитава в Института по физикохимия „Акад. Р. Каишев“ през 2005 г. В периода 2006-2007 г. специализира в Хумболдтов университет в Берлин, Химически факултет, а през 2007-2009 г в Хелмхолц Център Берлин за материали и енергия. През 2009 г. е избран на академичната длъжност „доцент” в ИФХ-БАН. Работи в Лабораторията за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография. От средата на 2020 г. е заместник директор на ИФХ-БАН.

### **Общо описание на представените материали:**

Общият брой работи на кандидата е 49, от тях 23 от са в списания в група Q1, 9 – в Q2, 3 – в Q3, 4 – в Q4, една публикация е глава от книга, а останалите 9 са публикувани в пълен текст в сборници с доклади на симпозиуми. От тях 15 са свързани с докторската му дисертация и хабилитирането му като „доцент”. Цитатите върху тези трудове са 488. Индексът на Хирш за работите на доц. д-р Тачев е 13. Кандидатът има участие с 18 доклада в 13 национални и международни научни форуми. Участвал е в 20 национални и международни проекти, на 1 от които е ръководител.

Доцент д-р Драгомир Тачев участва в конкурса с 23 публикации, от тях 12 представени в качество на хабилитационен труд. (182 точки, съгласно критериите на МОН и правилниците на БАН и ИФХ, набрани от 5 публикации в Q2, 2 - в Q3, 1 - в Q4, и 4 - в списания с SJR) и 11 – извън него в секция Г на справката (270 точки). От тези 11 статии 10 са в списания, попадащи в Q1 и 1 - в Q2 за съответната област.

След хабилитирането си, доцент д-р Тачев е съавтор и на още 11 статии, невключени в настоящия конкурс.

*С тези показатели, представените от доцент д-р Тачев материали многократно надвишават националните минимални изисквания (съгласно чл. 29б от ЗРАСРБ), тези на БАН (чл. 2 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН и изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН).*

**Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата:**

Научните изследвания на д-р Тачев са в областта на неорганичното материалознание и по-специално по приложение на метода малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи за охарактеризиране на кристализационни процеси и фазови превръщания в комплексни обекти като стъклокерамики, сплави и покрития, композити с участие на полимери и др. Обединяващ е методът малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи, който кандидатът владее и доразвива успешно. В тази връзка кандидатът има приноси към теоретичните основи на метода, изложени в две самостоятелни работи, едната е публикувана преди избирането му за доцент и няма да я коментирам, а другата е включена в материалите по настоящия конкурс. Работата (25) касае въвеждането на многофазно приближение в теорията на малкоъгловото разсейване на рентгенови лъчи. В рамките на това приближение интензитетът на разсеяна вълна от система със сложна структура се представя като сбор от разсейване на двуфазни системи с въвеждане на допълнителни фактори, описващи интерференцията на вълните, разсеяни от точки съдържащи се във всяка двойка фази. Използването на многофазното приближение е естествено взаимосвързано с техниката на вариация на контраста при разсейване, за която двуфазната апроксимация не е приложима. Въведените разсейващи функции на фазите и на местата на припокриване съдържат уникална структурна информация, която не зависи от варирането на контраста на разсейване. В преобладаващата част от публикациите на кандидата се прилага малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи и в по-малка част на неутрони. Експериментите по малкоъглово разсейване във всички статии, с изключение на една, е извършвано на синхротроните BESSY II в Берлин, DESY в Хамбург или ESRF в Гренобъл. Експериментите по неутронно разсейване са извършвани на реактора BER II в Берлин и на реактора на ILL в Гренобъл.

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

В справката за статии, еквивалентни на хабилитационен труд, са включени 12 публикации на кандидата. Освен методичната работа (25) отбелязана по-горе, другите

публикации касаят приложението на метода на малкоъгловото разсейване към различни конкретни системи . Те могат да се разделят условно в следните тематики:

1. *Изследване на кристалizacionни процеси в оксидни стъкла.* (30, 31, 34, 40)

Чрез комбиниране на метода на малкоъглово разсейване на неутрони, (SANS POL - Small Angle Neutron Scattering using Polarized neutrons), аномално малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи (ASAXS – Anomalous Small-angle X-ray Scattering), и трансмисионна електронна микроскопия са получени оригинални резултати за структурата на частиците от шпинелни метални оксиди от системата Fe-Mn-O кристализиращи в стъклена матрица. Анализът на разсейването по двата метода разкрива формирането на сферични наноразмерни частици тип ядро-обвивка (core-shell) със среден размер между 10 и 100 nm, които нарастват с нарастване на времето за термично третиране. Използваният форм-фактор на разсейване, който успешно напасва данните от ASAXS е именно на сферична частица в обвивка. Тези изследвания показват, че частиците имат по-висока концентрация на желязни атоми в ядрото, което е по-плътно, а обвивката е обеднена на желязо и обогатена на SiO<sub>2</sub>. В изследвания случай обвивката се интерпретира като дифузионен обем и резервоар на ядрото. SANS POL изследването показва, че ядрото на частиците е кристален магнетит, в който има частично заместване на желязото с манган, Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и проявява магнитни свойства, докато обвивката е немагнитна. Размерът на ядрото определен по двата метода съвпада напълно. Резултатите за разпределението на елементите в обема и за размера и структурните особености на кристализираните частици са обяснени на базата на предложен модел на кристализация. Работи (30, 31, 34) от списъка с публикации на кандидата.

В работа (40) се докладва за кристализация на BaTiO<sub>3</sub> в стъклокерамика чрез прилагане на подходящи режими на отгряване и променливо съотношение на Na<sub>2</sub>O към Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в натриево-алумино боросиликатно стъкло. Методът на компютърната томография се е приложен за определяне на обемните фракции и разпределението на размера на кристалите на бариев титанат в стъклокерамиката. Наблюдавана е висока обемна концентрация на кристали. Ниска концентрация на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сравнително ниска температура на термичния режим водят до кристализация единствено на фаза BaTiO<sub>3</sub>, докато при по-високи температури се наблюдава и формиране на втора фаза Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Установено е, че нарастване на концентрацията на алуминиев оксид води до намалена тенденция на кристализация и по-малки кристали на фазата BaTiO<sub>3</sub> за един и за същия термичен режим на отгряване. По-големите концентрации на алуминиев оксид,

обаче са склонни да улесняват кристализацията на две или повече кристални фази, поне една от тях, съдържаща Al, например  $\text{NaAlSiO}_4$ . Установено е, че  $\text{BaTiO}_3$  винаги кристализира като първа фаза, като и обемната фракция на кристалите, и техния среден размер за един и същ изходен състав се увеличават с увеличаване на времето на кристализацията. Методът на компютърната томография е използван успешно за оценка на средния размер от кристалите на бариевия титанат, който е около  $17 \pm 3 \mu\text{m}$  и обемната част на тази фаза е от порядъка на  $58 \pm 1\%$  за стъклокерамиката с 3 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## *2. Изследване на покрития и нанесени катализатори (35, 38, 42).*

Катализаторите, нанесени върху прахов носител, който обикновено е въглероден материал, имат специфична крива на разсейване на малки ъгли. Тя се състои от преобладаващо разсейване от носителя, чийто интензитет спада по показателна функция с отдалечаване от преминалия лъч и „гърбица“ към по-големите ъгли, която се дължи на металните или оксидни частици на катализатора. Отделянето на разсейването на каталитичните частици от това на носителя е основна задача в случая и ASAXS дава значителни предимства, включително за определяне на състава на частиците. Често разпределението по размер на каталитичните частици се оказва бимодално. Като общ обем едрите частици или клъстери преобладават, но като брой и каталитична повърхност са пренебрежим процент. В сравнение с традиционните методи, като XRD, XPS или EDS, които не различават малки от големи частици и дават обобщена картина, ASAXS дава възможност да се различат частиците по състав и размер, което е значително предимство.

Чрез усъвършенствана модификация на метода ASAXS, в работа (35) е установено, че съставът на предполагаеми никелови частици, нанесени върху поликристален носител от въглерод и/или  $\text{TiO}_2$  е по-близо до този на  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  и  $\text{NiOOH}$  отколкото на чист никел, без да изключва малки количества от последния. Този резултат се потвърждава чрез рентгенова електронна спектрокопия (XPS), която открива следи от същите никелови съединения. След третиране с платинов разтвор за галванично заместване тези никел-оксидни частици се разтварят и отложените платинови частици не съдържат никел. Използват се отношенията на контрастите на разсейване, само че не към контраста при една избрана енергия, а към тяхната средна стойност. Така се понижава зависимостта на резултата от грешката на измерването при избраната една енергия.

В работа (38) са изследвани структурите на Au-Co и Au-Ni сплавни покрития отложени по електрохимичен път. На повърхността и на двете сплави са наблюдавани

наноразмерни пори. В покритията от сплав Au – Co те представляват крайна част от каналовидни образувания с пореста структура. В покритията от сплав Au – Ni образуванията изглеждат кухи, разширява се конично към повърхността под формата на ясно обособени растящи сегменти. От депозираните тънки слоеве и от напречни сечения се вижда, че формирането на тези порести структури започва в ранните етапи на електрокристализацията. По този начин субстратът влияе върху размера и разпределението на „порите“.

В обзорната работа (42) се разглеждат важни въпроси касаещи как локализацията и химично състояние на W и Zn, добавени към Ni-P и Co-P модифицират свойствата на последните. Изследваният предоставят разнообразна информация за механизма на влияние на добавките върху характеристиките на материала. Работата е принос към разбирането как механичното, корозионното и магнитно поведение на отложени нанокристални и аморфни покрития зависи от структурата, разпределението и химичното състояние на компонентите на сплави от системите Ni – W – P, Co – W – P и Ni – Zn – P.

### *3. Изследвания на процеси индуцирани при лазерно облъчване на органични материали (37, 43, 44, 46).*

Тази група работи касаят приложението на рентгеновата томография за изследване на процеси при взаимодействие на електромагнитно лъчение с веществата. Анализите са проведени на наличния в ИФХ-БАН апарат SkyScan 1272. В работа (37) е показано че облъчването на диметилсилоксан с лазер селективно „активира“ полимера спрямо химично отлагане на метал, в частност платина и никел, като резултата зависи от дължината на вълната и мощността на лазера. Установено е, че при преминаване над определена мощност на лазера се наблюдава набъбване или негативна аблазия на полимера, като резултат се формират кухини с конична форма в облъчения обем. Специфичната им форма се свързва с формата на лъча в неговия фокус, но би могла да се дължи и на самофокусиране. С рентгенова компютърна томография е проследена и формата на химично отложен никел върху обработен с лазер диметилсилоксан (43).

В една от статиите (46) е извършено малкоъглово разсейване на лабораторния рентгенов апарат Empirion в ИФХ-БАН за изследване на структурата на уреасиликатен полимер. Установено е изменение на разстоянията между твърди сегменти на молекулата на една от полимерните съставки при изменение на отношението в количествата на изходните съставки за получаване на полимера.

### **Работи на кандидата извън хабилитационния труд.**

В справката за статии – други статии включени в графа Г са представени 11 работи (22, 24, 26, 27, 28, 29, 32, 33, 39, 45, 47) които касаят приложението на методите на малкоъглово разсейване на рентгенови лъчи и компютърната томография за анализ на разнообразни обекти. Прилагането на описаните методи от кандидата е дало възможност за коректна интерпретация на физични и химични свойства, проявявани от изследваните материали. Ще се спра по-подробно само на две от тях.

Например работа (45) касае интеркалацията на  $Al^{3+}$  йони в графит. Анализът на динамиката на рефлекс (002) на графита и допълнителния пик кривата на малкоъглово разсейване е дал възможност за директно определяне на степента на интеркалация, докато компютърната томография отчита намаляване на порьозността на графитния електрод при зареждане на батерията, нарастване на неговата дебелина и увеличаване на способността да поглъща рентгенови лъчи. Намерена е директна връзка между дебелината на електрода и степента на интеркалация. Също така е установено, че след разреждане на батерията графитният катод не се връща в началното си състояние. Загубата на капацитет след първия цикъл се дължи на задържане на йони  $AlCl_4^-$  в графита. Деформирането на пика в кривата на малкоъглово разсейване и изменението на порьозността на микрониво предполагат нехомогенно разширяване на електрода и следователно пораждаване на механични напрежения и структурни изменения в електрода, които водят до захващането на йони  $AlCl_4^-$ . Високата ориентация на базовите равнини на използвания графит и необходимостта за дифузия на  $AlCl_4^-$  йон по междузърновите граници перпендикулярно на тези непроницаеми за него равнини оправдават такова обяснение.

Методът на малкоъглово разсейване под плъзгащ ъгъл (Grazing incidence small-angle x-ray scattering, GISAXS) е използван в работа (27) за охарактеризиране на изменението на получени по зол-гел метод итриево-циркониеви слоеве при термично третиране до  $1000^\circ C$ . Установено е, че протича разделяне на обогатени и обеднени на итрий области, а разсейващата фаза претърпява Освалдово зреене.

### **Други публикации на кандидата.**

Методите, които владее кандидатът, намират приложение и за изследване на обекти с археологичен, геоложки, дори космически произход. Примери за това са: изследвания с малкоъглово неутронно разсейване на скали от Антарктика (Работа 36) изследването на

млечни зъби с компютърна томография (Работа 41), изследвания на метеорит (Работа 48).

*Представените материали показват, че научната работа на кандидата се базира на много високо ниво на владение на дадена методика (малкоъглово разсейване), което го прави желан партньор при провеждане на комплексни изследвания.*

Доцент д-р Драгомир Тачев работи много добре в колектив и допринася съществено за успеха на редица мултидисциплинарни проекти. За признанието му като специалист говори фактът, че той е търсен участник при изпълнение на проекти (9 национални и 11 международни проекта, като в един от тях е бил координатор за българския екип).

Познавам лично кандидата и съм с отлични впечатления. Доцент Тачев е прекрасен експериментатор със задълбочени знания, учен с висок авторитет и отговорност.

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

Общия брой забелязани цитати на работи с участието на д-р Тачев е над 400, което показва високо признание на работата му.

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

Позволявам си да отправя и една препоръка към кандидата – в бъдеще да има повече приноси и към обучението на специалисти – дипломанти и докторанти.

**Заклучение**

Всичко посочено дотук представя доц. д-р Драгомир Младенов Тачев като безспорен експерт с утвърден авторитет и принос в областта на малкоъгловото разсейване и компютърната томография. Това ми дава основание убедено да препоръчам на уважаемото жури доц. д-р Тачев бъде избран на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. „Химически науки”.

София 16.09.2020 г.

Подпис:



(проф. д-р Даниела Ковачева)