**РЕЦЕНЗИЯ**

**върху дисертационен труд на тема:**

**Наноразмерни тънки филми ZnO-синтез, характеризиране и сензорни приложения**

**за присъждане на образователната и научна степен "доктор"**

**професионално направление 4.2 Химически науки (химия на твърдото тяло)**

**докторант Людмила Кръстева Кръстева**

**с научни ръководители: доц. д-р Димитър Димитров и**

**доц. д-р Каролина Папазова**

**рецензент: Проф. дхн Янко Борисов Димитриев, ХТМУ-София**

Дисертационният труд е изработен в рамките на редовна докторантура в периода 2011-1014 год. в катедра Обща и неорганична химия към факултета по химия и фармация СУ "Св. Климент Охридски". Докторантката Людмила Кръстева е завършила магистратура през 2010 год. по специалността "Медицинска и фармакологична биофизикохимия”. Ръководители на дисертационния труд са доц. д-р Димитър Димитров и доц. д-р Каролина Папазова, които са известни изследователи в областта на фотокаталитичните процеси, наноматериали, нанотехнологии и нискотемпературни химични методи за синтез. Те бяха съоснователи и активни участници в първата лаборатория по наноматериали създадена от покония доцент Душкин към химическият факултет.

**Актуалност и тематична насоченост:**

Дисертационният труд е написан на 111 страници, съдържа 84 фигури, цитирани са 118 литературни източника. Значимостта на проведените изследвания могат да се оценят по няколко ключови понятия и обектите, които са били предмет на изследователската програма.

1. Преди всичко **цинковият оксид** и възможностите му за приложения в електрониката, химичните технологии, керамика и медицината превърнаха изучаването му през последните години в основна тематика за много утвърдени лаборатории, а броят на публикациите непрекъснато расте.

2. Приложението на **наноматериалите** и развитието на **нанотехнологиите** определя до голяма степен успехите и маркира бъдещето, устойчиво развитие на науката и технологиите в много страни.

3. **Сензорите** и по специално **биосензорите** се изучават изключително интензивно и навлизат широко в практиката.

Всичко това ми дава основание да оценя високо тематичната насоченост и да подчертая актуалността на дисертационния труд, като част от най-бързоразвиващите се клонове на съвременната приложна химия.

**Съдържание и описание на основните резултати:**

Литературният обзор е конкретен и отразява точно и вярно състоянието на изследванията по проблемите, които са обект на дисертацията (2-40 стр.). Отразени са най-новите приоритетни изследвания, проведи в периода 2007-2014 год. върху филми от легиран цинков окис с мед и желязо, които са били приложени, като сензори (стр. 19). Принципът на работа на полупроводниковите металооксидни биосензори, схемите за имобилизация, както и възможностите за приложение са илюстрирани много нагледно на фигури 16-18. Отбелязани са също така известните данни за биосъвместомостта и токсичността на наночастици от цинков оксид. Специално внимание е отделено на повърхностната морфология на филмите и ролята на контактният ъгъл за постигане на добри сензорни свойства (стр. 32-39). За съжаление обзора не завършва с общи изводи, но независимо от това целите и задачите са поставени коректно и точно. Те завършват с една амбициозна задача, да се разработи газов сензор, което определя приложната значимост на работата.

В експерименталната част са отразени методите и техниките за получаване на модифициран цинков оксид, подходящите инстроментални техники за характеризиране и тестване на газови сензори, както и методите за регистриране на антибактериалното действие на сензорите.

Използваните зол-гелна технология, спининговане и метода на химично отлагане са илюстрирани много добре в представените схеми (фигури 33-37). Във входа на изследванията е приложено на съвременно оборудване за: SEM, EDS, XRD и прецизна апаратура за определяне на контактният ъгъл. Изработена е инсталация за тестване на получените сензори с пари на етанол (фигури 45-49) и е доказана нейната приложимост. Както се вижда от представените данни тя е използвана успешно във всички експерименти

Резултатите от физични техники за характеризиране на образците са описани в глава 5 (стр. 62-77). Следва да се отбележи високото ниво на SEM изображенията, които са много информативни и дават възможност да се оценят особеностите и различията на експерименталните технологии за получаване на филми.

Глава 6 съдържа основните резултати от тестването на сензори в зависимост от приложените техники за изработването им. Фактически тази глава отразява същността на проведените изследвания. В поредици от експерименти са установени подходящите условия за получаване на работещи газови сензори: проследена е температурната зависимост на потенциалната разлика в ZnO/ZnO:Cu, ZnO/ZnO:Fe структури в зависимост от броя на потапянето (брой модифицирани слоеве);

чувствителността на сензорите от температурата;

полята на концентрацията на еталонните пари.

Важно значение от технологична гледна точка имат изследванията свързани с проведения сравнителен анализ на различни структури получени по зол-гел технология и чрез химично отлагане от разтвори. Чрез тях е потвърдена съществената роля на морфологията на повърхността на слоевете. В случая е доказано преимуществото на нано-жичките за постигане на по-добри работни параметри.

Чрез разработения математичен модел на процесите, които протичат в контактните структури ZnО/ZnO:Fe (който приемам, като достоверен, като неспециалист по теоретични анализи), са направени интересни заключения. Установено е, че нелинейната зависимост на потенциалната разлика от концентрацията на етанолните пари, зависи съществено от концентрацията на **електроните** в горния и долния слой на структурата. Друг важен резултат е, че чрез теоретичните изчисления се потвърждават експерименталните данни за положителни и отрицателни стойности на потенциалната разлика.

Последният раздел на дисертационният труд е посветен на антибактериалното действие и специфичните взаимодействия на границата тънък филм легиран цинков окис - бактерия. Експериментите са проведени с филми отложени върху стъклени подложки получени по няколко различни метода: зол-гел, химично отлагане, магнетронно разпрашване. Доказан е силен бактерициден ефект и деструктивно действие спрямо бактерии от вида *Pseudomonas putida.* Може да се твърди, че е изработен бактериален сензор, чувствителен спрямо биологични обекти, разпръснати над филма, което го прави приложим за изследване чистотата на въздуха в затворени помещения. Посочените по-горе експерименти са много интересни и актуални. Те са организирани много професионално и разкриват възможности за широко развитие в бъдеще. Считам обаче, че дисертационният труд има напълно завършен вид, както по обем, така и по оригинални резултати и без последните изследвания. В този смисъл раздел 6.2 значително надхвърля необходимите изисквания за подобен вид изследвания. От друга страна те говорят много положително за нивото на подготовката на докторантката и за нейната амбиция да навлезе в различни приложни области. **Изводи и основни постижения:**

Могат да бъдат отделени няколко основни извода, които оформят мнението ми за стойността на дисертационния труд:

- Доказани са по безспорен начин чрез поредица от добре организирани експерименти превъзходните качества на филми от цинков окис модифициран с желязо спрямо етанолни пари при температури под 200оС.

- Експериментално е доказана възможността за изработване на сензори за бактерии и установено деструктивното им действие, както и много добрата им био-сензорна чувствителност.

- Доказано е значението на морфологията на частиците от цинков окис върху сензорните свойства, което е илюстрирано убедително чрез сравняване на свойства на различните структури със SEM наблюденията. Поради високата чистота на изображението, представителност и възпроизводимост на данните от SEM (фигури 50-57) те представляват самостоятелен научен принос.

Разработеният от колектива математичен модел с участието на докторантката и редица изследователи с различна професионална ориентация, представлява сериозен фундаментален принос. Значимостта и достоверността му може да се оцени положително, тъй като чрез него са обяснят някой особености в експерименталните стойностите на потенциалните разлики в сензорите с вариране температурата. Моделът може да послужи като основа за тълкуване поведението на други полупроводникови сензори.

- От гледна точка оценявам много положително проведените трудоемки експерименти, чрез които са определени необходимия оптимален брой активни слоеве за постигане на максимални работни стойности с добра възпроизводимост.

**Забележки и препоръки:**

Към представеният текст нямам принципни възражения и оценявам високо постигнатите резултати, но някой от текстовете според мен се нуждаят от допълнителни пояснения:

- Под фигура 47 липсва текст, който да посочи какви са приборите включени в оригиналната апаратура, тъй като те са означени само с цифри.

- Кои са причините за повишаване фона на дифрактограмите в областта 30-40 (2Θ) на Фиг. 58?

- Данните на фигура 71 биха могли да се представят по-прецизно чрез прекарване на съответните най-вероятни линейни зависимости, а не чрез съединяване на точка в точка. По този начин граничната температура (255оС) би могла да се дефинира еднозначно.

- Фигура 76 се нуждае от допълнително тълкуване, тъй като има противоречие между направения анализ в текста и графичните зависимости.

- Тъй като става дума за наноразмерни тънки филми (което е посочено в заглавието), полезно би било да се дефинират по-ясно кои структури и ориентацията им в пространството, определят наноразмерността на обектите (т.е кое е основанието да се твърди, че обектите са наноразмерни).

- Би било полезно да се направи една сравнителна оценка за получените работни параметри на изработените от докторантката сензори, спрямо публикуваните данни за цинков окис, които са цитирани в литературния обзор.

**Личен принос на докторанта:**

Текстовото оформяне на дисертационния труд, което е лично дело на докторантката е много добро, чете се леко, а проведените дискусии в съответно раздели са съдържателни и добре обосновани. Използваните техники, както и методиките на синтез са описани много точно и детайлно, което показва, че докторантката е запозната професионално със същността на задачите, които тя е изпълнила. Прави добро впечатление, че са публикувани в кратък срок 4 бр. публикации (2011-2014 год.), три от които в международни списания. Така, че резултатите са представени за оценка достатъчно пълно пред международната научна общност. Според предоставената информация, тя е участвала пълноценно в национални и международни научни проекти (2 бр.). По този начин е имала възможността да контактува със специалисти с различен научен профил, което считам, че е спомогнало положително за придобиване на нови знания и умения. Това безспорно е допринесло за повишаване нивото на нейната научната и продукция и за утвърждаването и като перспективен млад изследовател.

**Заключение:**

Изпълнена е една **балансирана** изследователска програма с приноси в няколко области:

- приоритетни фундаментални научни резултати (структури, свойства);

- оригинален теоретичен анализ на базата на математичен модел;

- приложни изследвания с разработването на нов тип биосензори с възможност за практически приложения.

- значителна по обем научна продукция - 4 бр. публикации.

За мен е очевидно, че е изминат един важен етап от подготовката и реализацията на докторантката с доказани потенциални възможности за успешна научна кариера.

Всичко това ми дава основание да предложа с убеденост на **Людмила Кръстева** Кръстева да бъде присъдена образователната и научна степен "доктор" по научното направление 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло) и приканвам научното жури да гласува с "**Да**".

07.09.2014 Рецензент:

/Проф. дхн. Янко Димитриев/