

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд „**Фонони в оксиди със сложна кристална структура**”

с автор **Нено Димитров Тодоров**

редовен докторант

с научен ръководител проф. дфзн **Мирослав Вергилов Абрашев**

катедра „Физика на кондензираната материя и физика на полупроводниците”,

Физически факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски”

за присъждане на образователната и научна степен "Доктор"

научна област: 4. Природни науки, математика и информатика

професионално направление: 4.1. Физически науки

рецензент проф. дфзн **Валентин Николов Попов**

катедра „Теоретична физика”,

Физически факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски”

## **1. Актуалност на проблема.**

Перовскиподобните материали могат да се разглеждат като произхождащи от перовскита -  $\text{CaTiO}_3$ , със заместване на Ca и Ti с друга двойка елементи. Това води до получаване на кристални структури, чиято елементарна клетка се състои от една до няколко такива клетки с различни двойки заместващи елементи. Макар получените структури да принадлежат на няколко пространствени групи, многото възможности за заместване довеждат до значително разнообразие във физичните свойства. Това привлича интереса на изследователите към перовскиподобните материали с надеждата за получаване на нови материали с подходящи за технологично приложение свойства.

Изследванията на перовскиподобните материали разкриват, че някои от тях показват високотемпературна свръхпроводимост, а други - колосално магнитосъпротивление. В тях се наблюдават преходи метал-изолатор, феромагнетик-парамагнетик, проводник-свръхпроводник, като често тези преходи са в тесен температурен интервал.

Перовскиподобните материали намират широко приложение във фотоволтаиците, горивните клетки, магнитната памет, термоелектричните устройства и др. Приложението на тези материали изисква синтезиране и характеризиране на образците. Сравнително евтин и недеструктивен метод за това е рамановата спектроскопия. Настоящата дисертация има за цел синтезиране и характеризиране чрез раманова спектроскопия на перовскиподобни материали, перспективни за индустриално приложение.

## **2. Аналитична характеристики на материала.**

Дисертацията съдържа 82 страници, включващи текст, 36 фигури и 19 таблици, 127 литературни източници. Приносите са публикувани в 5 публикации: Phys. Rev. B - 3, J. Phys.: Condens. Matter - 1, J. Phys.: Conf. Ser. - 1. Текстът е разпределен в увод и 5 номерирани глави,

представящи резултатите на докторанта, приноси, библиография, списък на публикациите и благодарности.

В увода е представена структурата на перовскита и различните причини за отклонения на реално синтезираните перовскитоподобни структури от идеалната, като е въведен толеранс-факторът, който описва количествено тези отклонения. Описан е методът на рамановата спектроскопия и използваната експериментална установка. Място е отделено на описание на израстването на монокристали от разтвор и характеризиране на образците с помощта на сканираща електронна микроскопия, монокристална дифрактометрия и прахова рентгенова дифракция. Синтезът частично е извършен от докторанта. Разчитането на данните от рамановата спектроскопия е подкрепено от резултатите от пресмятанията на динамиката на кристалната решетка чрез модела на валентните обвивки, който е описан накратко в края на уводната глава.

Глава 1 е посветена на синтеза и характеризирането на  $Rb_aCo_2O_{5+x}$  ( $R = La, Nd, Gd, Y, Ho$ ). Керамиките са синтезирани в различни режими и характеризирани с оптична микроскопия, прахова рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия, енергийно-дисперсионен рентгенов анализ и микро-раманова спектроскопия, като синтезът, оптичните, рентгеновите и рамановите измервания за дело на докторанта. Възможни са структурите: тетрагонална  $P4/mmm$  при  $x=0$ , орторомбична  $Pmnm$  при  $x=0.5$  и отново тетрагонална  $P4/mmm$  при  $x=1$ . Те са изградени от 2, 4 и 2 перовскитни елементи с различна степен на кислороден дефицит. Измерванията показват, че образците имат  $0 < x < 1$ . Представен е анализ на рамановите спектри на  $Yb_aCo_2O_{5.2}$ . Наблюденията в различна геометрия на разсейване позволяват приписването на измерените линии на фонони с определена симетрия.

В Глава 2 са представени резултатите от пресмятането на динамиката на решетката на  $\alpha$  и  $\beta$  фази на обратния шпинел  $LiFe_5O_8$ , отговарящи на подредена и неподредена структура в B-

позиция, със симетрия  $R4_332$  и  $Fd-3m$ . Измерени са раманови спектри на  $\alpha$ -фазата при няколко конфигурации и са определени симетриите на шест от наблюдаваните линии. Приписването на тези линии на определени фонони е подпомогнато от пресмятания на динамиката на решетката в рамките на модела на валентните обвивки с моделни параметри, публикувани от други автори. Наблюдавано е резонансно поведение на рамановите спектри, което е обяснено с d-d преходи на Fe. При достатъчно високи температури се установява  $\beta$ -фаза, която се характеризира с безпорядък на подреждането на B-позициите. Измерени са раманови спектри на тази фаза, като е определена симетрията на няколко линии. Приписването на тези линии на определени фонони отново е подпомогнато с пресмятания на динамиката на решетката. Коментирано е наличието на режим на смесени фази, т.е. на непълно преминаване към безпорядък навсякъде в образеца.

В Глава 3 е направено сравнително раманово изследване на изоструктурните  $YCrO_3$  и  $YMnO_3$  и по-специално на ефектите на дисторсия и двойникуване в тях. Определена е симетрията на наблюдаваните линии. Те са приписани на определени фонони с помощта на пресмятания на динамиката на решетката. Сравнението на спектрите на двете съединения показва различен интензитет на линиите, което е обяснено с различната степен на дисторсия на октаедрите. Намаленият интензитет на някои нискочестотни линии е приписан на двойникуване на кристала. Направен е анализ на връзката на интензитета с вида на дисторсията по Глейзър. Заклучено е, че интензитетът на 20 от всичките 24 раманово-активни мода са свързани само с една от тези дисторсии. Това заключение е подкрепено от измерените раманови спектри с различни лазерни линии и резултатите от пресмятанията на динамиката на решетката за двете изоструктурни съединения.

В Глава 4 е представено широкомащабно изследване на зависимостта на квази-меки раманово-активни модове в перовскити  $RO_3$  от ъгъла на наклона на оста на  $BO_6$  октаедрите, където R е редкоземен елемент, а B = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga. Установено е, че тази зависимост е линейна независимо от пространствената група -  $Rnma$  или  $R-3c$ , като коефициентът на пропорционалност е намерен зависещ от B-атома. Полученият резултат

може да се използва при анализ на раманови спектри.

Глава 5 съдържа резултатите от изследването на монокристали  $\text{Sc}_3\text{CrO}_6$ . Синтезираните кристали са характеризирани чрез рентгенова дифрактометрия, сканираща електронна микроскопия, енергодисперсионен анализ и микро-раманова спектроскопия. Наблюдаваните линии в измерените раманови спектри в различни геометрии са приписани на определени фонони с помощта на резултати от пресмятания на динамиката на решетката.

### **3. Научни приноси.**

Докторантът е използвал в работата по дисертацията си експериментални и теоретични методи на изследване. Експерименталните методи включват оптична спектроскопия, прахова рентгенова дифрактометрия и микро-раманова спектроскопия. Теоретичните методи обхващат теоретико-групов анализ на фононите и тяхното пресмятане в рамките на феноменологичния модел на валентните обвивки за изследваните перовскитоподобни материали.

За перовскитоподобни материали  $\text{R}\text{BaCoO}_x$  са измерени раманови спектри е направен анализ с използване на теоретични методи. Наблюдаваните раманови линии са приписани на определени фонони на дадения материал.

За подредената и не подредената фази на обратния шпинел  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  са измерени раманови спектри и наблюдаваните раманови линии са приписани на определени фонони с използване на теоретични методи. Обсъдено е наблюдаваното резонансно усилване рамановия сигнал за подредената фаза.

Измерени са раманови спектри на изоструктурните материали  $\text{YCrO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$ . Рамановите линии са приписани на определени фонони с използване на теоретични методи. Разгледани са ефектите на структурна дисторсия и двойникуване върху спектрите.

За перовскитите  $RBO_3$  ( $R$  - рядка земя,  $B = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  и  $Ga$ ), на базата на публикувани данни, е намерена линейна зависимост на честотата на квазимеккия мод от наклона на оста на  $BO_6$  октаедрите, както и зависимостта на този наклон от  $B-O$  разстоянието.

Накрая, измерени са раманови спектри на  $Sc_3CrO_6$ , като за анализа на линиите им са приложени теоретични методи. Установен е структурен фазов преход в този материал.

Дисертацията е написана на високо ниво с разбиране на използваните експериментални и теоретични методи.

#### **4. Забележки.**

Като забележка мога да посоча, че докторантът е показал известна свобода при съставянето на текста на отделните глави. Обичайно е текстът да се подрежда в следния ред: мотивация на изследването, описание на състоянието в тясната област преди изследването, поставени задачи, предложени методи за решаването им, получени резултати и дискусия, заключение. В дисертацията нерядко този ред не е спазен напълно.

В заглавието на Гл.4 неправилно е изписано "честотна зависимост" вместо "зависимост на честотата".

Допуснато е използване на жаргона "тих мод" вместо "неактивен мод", на русизма "слоист" вместо "слоест", на стария термин "интензивност" вместо сега приетия "интензитет".

#### **5. Преценка на публикациите.**

Дисертацията е основана на 5 статии в списания с импакт-фактор: 3 в *Phys. Rev. B*, 1 в *J.Phys.: Condens. Matter* и 1 в *J.Phys.: Conf. Proc.* Сумарният импакт на тези публикации надхвърля 10. Получените до този момент цитати на тези статии е 9.  $H$ -индексът на докторанта е 2 (по Scopus).

Статиите включват между 3 и 8 съавтори, като докторантът е на първо място в четири от статиите и на трето място в една от статиите в подкрепа на водещата му роля в извършените изследвания.

Всички работи са отпечатани в периода от 2010 г. до 2012 г., което говори за интензивна научно-изследователска дейност. По обем извършената работа е достатъчна за ОНС "Доктор" по смисъла на препоръчителните изисквания, приети за Физическия факултет на Софийския университет.

#### **6. Заключение.**

Приведеното по-горе ми позволява да заключа, че дисертационният труд съдържа достатъчно на брой и качество резултати. Това ми дава право да препоръчам присъждането на образователната и научна степен "Доктор" на докторанта **Нено Димитров Тодоров**.

Дата ....

Рецензент: ....

(подпис)