

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Юрий Владимиров Цукровски на тема
„Получаване и изследване на макро монокристали от магнезиев
сулфит хексахидрат ($MgSO_3 \cdot 6H_2O$) – чисти и с примеси“

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“, професионално направление 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

от проф. д-рн Мирослав Вергилов Абрашев, СУ „Св. Климент Охридски“, Физически факултет, катедра „Физика на кондензираната материя“, председател на научното жури

Юрий Цукровски е получил средното си образование в НПМГ – София в една от първите паралелки със специалност „физика“. В периода 1980 - 1985 г. е студент във ФзФ, СУ. През 1985 завършва с отличен успех ФзФ, СУ, със специалност „физика“ и специализация „Радиофизика и електроника“. След това (през 1986 г.) се обучава в следдипломна специализация по темата „Методи и средства за обработка на сигнали“ в кат. „Радиофизика и електроника“, ФзФ, СУ. В периода 1987 - 1988 е докторант в същата катедра, с тема „Радиофизични методи за обработка на сигнали“ и научен ръководител доц. д-р Росен Атанасов. Отчислен е с право на защита. Защита обаче не последва въпреки наличните тогава 5 публикации по темата. От 1989 г. до сега работи в кат. „Радиофизика и електроника“, ФзФ, СУ последователно като асистент, старши асистент, главен асистент (до 2015), асистент (2015 - 2016) и физик (от 2016). Преподавател с дългогодишен опит по курсовете „Основи на Радиоелектрониката“, „Обработка на сигнали“, „Основи на Електрониката“, „Интегрална Електроника“, „Сигнали и системи“, „Компютърни системи“. През 2015 г. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка в кат. „Физика на кондензираната материя“, ФзФ, СУ, с научен консултант доц. д-р Петя Петкова, ШУ.

Работата му по докторантурата е основно експериментална. По време на докторантурата си дисертантът е извършвал (сам или съвместно с колеги, съавтори в научните му публикации) следните експериментални дейности:

1. Израстване на монокристали от воден разтвор на магнезиев сулфит хексахидрат ($MgSO_3 \cdot 6H_2O$) – чисти и легирани с Cr, Co, Ni и Zn. Следва да се отбележи, че поради много ниската температура на кристален растеж ($\sim 50^\circ C$) и желанието да се получат големи макрокристали (много малката скорост на охлаждане), процедурата по растеж на един монокристал е с продължителност около месец. Изследванията по оптимизацията на метода на израстване са продължили около 20 години (първоначално ръководени от доц. Жельо Бънзаров). Дисертантът твърди, че се е включил в тях в края на 2010 г. (което е странно, защото първите две работи на дисертанта по тази тематика са публикувани още през 2009 г.). Плодовете на дългогодишния труд обаче са налице – получени са макро монокристали (чисти и легирани) с размери от порядъка на няколко сантиметра, годни за измервания на техни физични свойства.

2. Участие на дисертанта в изследвания на различни физични свойства на получените монокристали – най-вече линейни и нелинейни оптични свойства във видимия диапазон. Изследвани са също и оптичните свойства на водни разтвори с

подобен на кристалите химичен състав. Освен абсорбционните спектри на кристали и разтвори, допълнително са изследвани техните диелектрични и магнитни свойства, както и скоростта на разпространение на акустични вълни в тях.

3. Дисертантът е анализирал проведените измервания и резюмирал получените резултати. Физическите експерименти са планирани разумно съобразно достъпната материална база, получените експериментални данни са достатъчно прецизни за поставените цели, получените резултати изглеждат приемливи и не будят съмнения, а направените изводи от тях – логични.

Представената дисертация е с обем 103 стр. и съдържа въведение и 5 глави. Авторефератът вярно отразява структурата, съдържанието и резултатите, представени в дисертационния труд. Дисертацията е основана на резултати, публикувани в 8 работи, от които 2 в списания с импакт-фактор ([A4] във *Physica Scripta* $IF = 1.194$ и [A5] в *Bulgarian Chemical Communications* $IF = 0.229$). От останалите 2 са в *J. Phys.: Conf. Ser.*, а другите 4 са публикации в сборници от доклади на различни международни конференции. Досега са забелязани две цитирания. В една от работите дисертантът е втори автор, а в останалите – на последно място. Тази позиция е доста необичайна за докторант, тъй като обикновено е „запазена“ за „шефа“ на групата. Последният факт може да се интерпретира и като „водещ принос“ на дисертанта – изискван от „Препоръчителните изисквания...“ на ФЗФ.

Във въведението се прави обзор на изследванията на кристалната структура и на фазовата диаграма разтворимост-температура. Аргументират се очакваните интересни физични свойства на кристалите $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, свързани с тяхната ниска симетрия (кристалната структура е с тригонална симетрия, пространствена група $R3$). Дискутират се проблемите, свързани с факта, че при температури, по-високи от $42\text{ }^\circ\text{C}$, термодинамично равновесна фаза е $MgSO_3 \cdot 3H_2O$ (докато $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ е метастабилна), което силно ограничава отгоре използваната температура на кристален растеж на магнезиевия сулфит хексахидрат.

В глава 1 се описват използвания метод за растеж на макрокристалите (чисти и легирани), химичния състав и температурният ход на разтвора с времето и неговия контрол. Хронологично са представени протоколите на проведените експерименти (обхващащи период от над 20 години). Методът за растеж е двустъпков. Първоначално се израстват кристални зародиши с размери 2-3 mm, които след това нарастват до желаните макрокристали. При растежа на легираните с Cr, Co, Ni и Zn кристали (където изброените йони са двукратно йонизирани и заместват частично йоните Mg^{2+}) са обсъдени и решени допълнително възникващите в тези случаи проблеми – растеж на други кристали, съдържащи изброените преходни метали и сулфитна група, растеж на вторични кристали, двойници и друзи, както и трудностите, свързани с промяната на концентрацията на легиращите елементи в кристала (радиална зависимост), дължаща се на промяна на концентрацията на легиращите елементи в разтвора. Последната лесно се регистрира емпирично по промяна на наситеността на цвета на кристалите (повечето от легираните кристали са цветни). В резултат на положените усилия са получени чисти и легирани с по-горе изброените 4 метала еднородни и бездефектни макрокристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ с размери около 3-4 cm.

В глава 2 са представени изследванията на нелинейните оптични свойства на кристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Въз основа на получените зависимости на показателите на

печупване на обикновената и необикновената вълна (кристалите са оптически едноосни) са определени ъглите на фазов синхронизъм за генерация на втора хармонична (използвайки за основна честота YAG-Nd лазер с дължина на вълната 1064 nm). Резултатите показват, че ефективността на генерация на втора хармонична е сравнима с тази на кристалите от групата на KDP (KH_2PO_4).

Трябва да се отбележи, че резултатите, представени в глава 2, са публикувани в работи [19], [20] и [21], в които дисертантът не е съавтор и не би трябвало да присъстват като самостоятелна глава от дисертацията. Те по-скоро биха могли да се включат в увода като илюстрация за интереса към изследвания тип материали и евентуалните техни приложения.

В глава 3 са представени резултатите от изследванията на абсорбционните спектри (на чистите и легирани кристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Чистите кристали са прозрачни и безцветни (очаквано за йонен-молекулен кристал). В цялата видима област поглъщането е ниско. Късовълновият ръб на поглъщане е на около 200 nm. Слабото поглъщане в интервала 800 – 1200 nm се дължи на кристализационната вода. Изследванията, направени с линейно поляризирана светлина с поляризация успоредна и перпендикулярна на оптичната (тригоналната) ос показват добре изразен линейен дихроизъм. Легираните кристали са оцветени, като цветът им се дължи на електронни преходи между d-нивота на легиращите преходни метали. Съответно при примес Co кристалите са оцветени в червено, при примес Ni – в зелено, а при примес Zn – кристалът остава безцветен. Представените оптични спектри на поглъщане на поляризирана светлина с поляризация успоредна и перпендикулярна на оптичната ос показват ивици на поглъщане във видимата област – за Ni – тясна ивица на 400 nm и широка зона около 650 и 730 nm; за Co – широка двойна ивица около 500 nm. Освен линейния дихроизъм е изследван и кръговия дихроизъм (при разпространение на светлина по тригоналната ос с лява и дясна кръгова поляризация). Коментирана е и зависимостта на положението на ръба на поглъщане (в интервала 200 – 220 nm) от поляризацията на светлината (за линейно-поляризирана светлина с различна ориентация спрямо тригоналната ос).

Детайлно е изследвана и оптичната активност на кристали $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Легирането не променя типа оптична активност (и чистите, и легираните кристали са дясно въртящи), само я усилва (оставайки обаче по-слаба в сравнение с кварца). Зависимостта на ъгъла на въртене от дължината на вълната е обяснена в рамките на моделите на Кизелъ и Друде.

В тази глава е направен и анализ на произхода на наблюдаваните ивици на поглъщане. За целта е изследвано разцепването и запълването на енергетичните нива на молекулните орбитали в клъстерите $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в локалното кристално поле в кубично приближение.

В глава 4 са изследвани оптичните свойства на разтвори на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примеси на Co, Ni и Cr и техни комбинации. Сравнени са честотите на ивиците на поглъщане на йоните в дестилирана вода, в разтвор на $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в кристали $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Резултатите показват, че няма съществена разлика в честотите на ивиците на поглъщане във воден разтвор и кристал. Последното може да се интерпретира като липса на забележим ефект върху електронните преходи в преходните метали-примеси от допълнителното понижаване на тяхната позиционна симетрия в кристала от кубична до тригонална.

В глава 5 се разглеждат три групи изследвания на различни свойства на кристали $MgSO_3 \cdot 6H_2O$. Първата група са измервания на компонентите на тензора на диелектричната проницаемост. За съжаление в публикацията с тези изследвания ([41]) дисертантът не е съавтор. По останалите изследвания все още няма излезли публикации. Едното изследване е на магнитните свойства на легирани с Со: $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ кристали. Поведението им при ниски температури (40 К – 300 К) е парамагнитно. В другото изследване е измерена скоростта на надлъжната акустичната вълна по метода на ехото (закъснението). Не е отбелязано направлението на разпространение на вълната (вероятно е по тригоналната ос).

В резюме, дисертацията е написана на достъпен език, проведените експерименти са описани разбираемо, получените резултати и направените изводи са обобщени ясно. Съществени технически забележки по оформлението на дисертацията и автореферата нямам .

Дисертацията удовлетворява изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника към този закон, Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ "Св. Климент Охридски", както и Препоръчителните изисквания и условия към кандидатите за придобиване на научните степени и заемане на академичните длъжности във ФзФ на СУ. **Въз основа на това оценката ми за представената дисертация е положителна и препоръчвам на уважаемото жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на Юрий Владимиров Цукровски по професионално направление 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя).**

04.04.2017

София

/проф. дфн Мирослав Абрашев/