

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема "Раманова спектроскопия на оксиди с перовскитоподобна структура",

представена за присъждане на научната степен „Доктор на науките” по направление 4.1. „Физически науки”

Автор: доцент д-р Мирослав Вергилов Абрашев

Рецензент: доцент д-р Атанаска Спасова Андреева,

член на научно жури за присъждане на научната степен „доктор на науките” съгласно решение на Факултетния съвет на Физически факултет на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ от 24.01.2012 г.

В представения ми за рецензия дисертационен труд са обобщени резултатите от изследванията на Рамановата спектроскопия на оксиди с перовскитоподобна структура. Тези съединения са интересни, както от фундаментална гледна точка, така и от практическа, тъй като те притежават разнообразни структурни, електрични и магнитни свойства. В тях се наблюдават структурни фазови преходи от II род; фазови преходи от типа метал-изолатор; магнитни фазови преходи. Някои от тях притежават високотемпературна свръхпроводимост, а други – колосално магнитно съпротивление. Оксидите с перовскидна структура имат химична формула ABO_3 , където А и В са метални катиони с различни размери, като А са по-големите, а В – по-малките. Кристалната структура на идеалния перовскит е кубична. В много перовскити симетрията се понижава до орторомбична, тетрагонална и тригонална. Основните им физични свойства се определят от силните ковалентни В-О връзки. Прилагането на неразрушаващата Рамановата спектроскопия към този тип образци позволява изследването на микро-обеми от тях, определянето на ориентацията на техните кристали, регистрацията на примеси в тях с много малки концентрации. Важно предимство на метода е и неговата чувствителност към далечното и близкото атомно подреждане във веществата. Трудността е в интерпретацията на получаваните спектри, която е преодоляна успешно от докторанта чрез сравняването им с такива на изоструктурни съединения и/или чрез пресмятания на динамиката на решетката.

Дисертационния труд е написан на 186 страници. Състои се от увод, 5 глави, заключение и научни приноси. Резултатите са представени в 99 фигури и 42 таблици, а

библиографията обхваща 271 заглавия. В **първата глава** е описано получаването на многото различни изследвани материали. В нея са описани и допълнителните физичните методи, използвани за тяхното характеризиране, като инфрачервена спектроскопия, прахова дифрактометрия и сканираща електронна микроскопия.

Във **втората глава** са дадени кристалографските структури на изследваните типове съединения и Раманово-активните фонони в тях. Изследвано е Стоксовото Раманово разсейване и се обсъждат резултати, отнасящи се главно до едофононното разсейване. В отделни подглави са разгледани структурите на слоистите купрати; купрати, съдържащи Cu-O вериги или изолирани Cu-O групи; манганити и рутенати.

Резултатите от Рамановата спектроскопия на медните оксиди са представени и анализирани в **третата**, най-голяма глава от дисертацията. Разгледани са слоистите купрати от вида $YBa_2Cu_3O_7$ (повечето от които са свръхпроводящи, с изключение $PrBa_2Cu_3O_7$, който е полупроводник и антиферромагнетик при ниски температури); други слоисти купрати, съдържащи олово (без бисмут), също свръхпроводящи, “четворните” перовскити, в които се редуват последователно слоеве от двойни Cu-O и двойни Ti-O равнини; купрати, съдържащи двойни CuO вериги; и купрати, съдържащи изолирани CuO групи. Получени са следните важни резултати: описани са Раманово-активните фонони в слоисти купрати и техните зависимости от кислородната стехиометрия и химичен състав, както и Рамановите спектри на техните примесни фази. Наличието на свръхпроводимост в $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ ($R=Y$, лантанид) е обяснено с наличието на две фази: една богата на Pr и друга - богата на другия лантанид (свръхпроводяща). Произходът на наблюдаваните линии в Рамановите спектри с различна симетрия и еднаква честота (“Давидови двойници”) в купрати, съдържащи изолирани CuO_4 групи, е обяснен чрез модела на молекулярния кристал. За първи път в сложния купрат $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ е наблюдавано двумагнотно разсейване от Cu-O равнини, различни от тези в “класическите” (квази)тетрагонални купрати.

Рамановите спектри на мангановите оксиди с орторомбична и ромбедрична структура са разгледани в **четвъртата глава** на дисертацията. За първи път са получени и анализирани техните поляризирани Раманови спектри. В тази глава е отделена специална подглава на прехода метал-изолатор, наблюдаван в 4 серии от тънки филми на легиран $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. В глава 4.4. в микрокристали $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ са наблюдавани два прехода: от високотемпературна парамагнитна фаза към феромагнитна и от междинната феромагнитна към антиферомагнитна диелектрична фаза, която е зарядово и орбитално подредена. Разгледан е и орторомбичен $CaMnO_3$, за

който е направен модел, даващ връзката между интензивността на определени модове и структурните дисторсии. В манганити е изяснена ролята на ефекта на Jan-Teller върху Рамановото разсейване от легирани манганити. Разгледани са дисторсиите на Jan-Teller за MnO_6 октаедри. Показано е за пръв път, че най-силните ивици в Рамановите спектри на манганити могат да се дължат на забранени модове, активирани от некохерентни Ян-Телерови дисторсии на MnO_6 октаедрите. Наблюдаваните ивици в Рамановите спектри на произволно легирани манганити корелират с частичната еднофононна плътност на състоянията (само с кислородно участие).

В петата глава са изследвани рутениевите оксиди, съединения по-слабо изследвани от медните и манганови оксиди. Някои от тях притежават свръхпроводимост, а други – са проводници, чиято електронна проводимост не е изяснена. Намерена е корелация между някои от параметрите на линиите в Рамановите спектри на рутенати и наблюдаването (или не) на далечно магнитно подреждане при ниски температури.

Дисертацията е написана изключително компетентно. Тя показва задълбочените познания на дисертанта по конкретната тематика и разкрива неговото умение да ги прилага творчески при интерпретацията и анализа на огромния експериментален материал.

Основни научни приноси.

Научните приноси са добре систематизирани и написани много информативно. Оценявам ги много високо, имайки предвид огромното количество експериментални резултати. Основното достойнство на дисертацията е достоверният анализ на Рамановите спектри на изследваните съединения и съпоставянето на конкретни атомни трептения на наблюдаваните спектрални линии. Научните приноси на Мирослав Абрашев са в областта на оптичните свойства на кондензираната материя и се състоят в систематичното и последователно изследване на фононната структура на огромния брой синтезирани съединения - оксиди с перовскитоподобна структура. Изследвани са високотемпературни свръхпроводници и редица несвръхпроводящи материали, някои от които често се срещат като “примесни” фази в свръхпроводящите образци, а в други се наблюдава преходът метал-диелектрик.

Важен и обективен критерий за значимостта на резултатите на М. Абрашев е общият импакт фактор на неговите публикации (70.4) и 730-те им цитирания в реномирани специализирани списания. Високият му h-index (11) потвърждава тяхната

значимост. Неговата научна продукция е в много интересна и съвременна научна област, с важни потенциални приложения. Броят на статиите в списания, включени в дисертацията е 33, като от тях 31 са в списания с импакт фактор, а броят на докладите публикувани в пълен текст – 2. В 17 от статиите Мирослав Абрашев е първи автор. Всички статии са публикувани в списания с висок импакт фактор, като специално бих открила 15-те работи във Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics.

Заключение

Дисертационният труд на Мирослав Абрашев представлява един значителен по обем и с високо качество научен продукт. Той характеризира неговия автор като много добре подготвен в теоретично и експериментално отношение учен в областта на Рамановата спектроскопия на кристали. Познавам лично Мирослав Абрашев и имам отлични впечатления от него като колега и учен.

Всичко това ми дава основание да препоръчам убедено на членовете на научното жури да гласуват за присъждането на научната степен „Доктор на науките” по направление 4.1. „Физически науки” на **доцент д-р Мирослав Вергилов Абрашев.**

София, 27 март, 2012 г.

Рецензент:

/доц. д-р А. Андреева/