

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд "Характеризиране на материали чрез вибрационна спектроскопия", представен от доц. д-р Виктор Генчев Иванов от СУ "Св. Климент Охридски", Физически факултет, за придобиване на научната степен "доктор на науките"

Рецензент: доц.д-р Петър Методиев Рафаилов, ИФТТ - БАН

Представената дисертация представлява мащабен научен труд, написан с дълбока ерудиция. Представени са оригинални резултати за електронните, оптичните и структурните свойства на широк кръг важни за съвременната физика материали, получени чрез използването на Раманова и инфрачервена спектроскопия далеч извън обичайните им стандартни приложения за характеризация на структура и химичен състав. Във всеки един случай експерименталните резултати са придружени и сравнени с теоретичен модел, отчитащ всички важни параметри на изследвания материал, което доказва достоверността на тяхната интерпретация. Всичко това показва задълбоченото познаване от автора на всички аспекти на оптичната спектроскопия, на електронните свойства и на взаимодействията на електроните с другите квазичастици в кондензираната материя.

Дисертационният труд е написан на 211 страници и съдържа 95 фигури, 35 таблици и 297 литературни източници. Цитираната библиография не само показва, че дисертантът отлично познава актуалното състояние и съвременните достижения на оптичната спектроскопия, но и служи за основа за изградените от дисертанта теоретични модели и за сравнение с резултатите от алтернативни експериментални методи. Дисертацията се основава на 20 статии в реномирани списания с висок импакт-фактор, 1 публикация в книга с материали от международна конференция и 7 устни или постерни доклада на конференции. Всички те отразяват научни резултати на кандидата, получени след придобиването на образователната и научна степен "доктор" и в поне 12 от тях той има водещ принос като първи или втори автор. Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и правилно отразява научните приноси и основните положения в дисертацията.

Дисертацията се състои от предговор и пет глави. В предговора накратко са скицирани всички методи на вибрационната спектроскопия и е обоснован изборът на Раманова и инфрачервена спектроскопия. В първа глава се излагат основите на теорията на молекулните трептения и динамиката на кристалната решетка. Разгледани са и теоретичните модели, използвани от автора по-нататък. Във втора глава са представени физическите основи на двата използвани в дисертацията основни експериментални метода. Подробно е разгледана експерименталната техника за Раманова и инфрачервена спектроскопия.

В трета глава са дадени оригинални резултати от Раманова и инфрачервена спектроскопия, както и от теоретични пресмятания на динамиката на кристалната решетката за три съединения с шпинелна структура: CuCr_2Se_4 , NiFe_2O_4 (NFO) и LiFe_5O_8 (LFO). Изследвано е резонансното поведение на Рамановите линии на

CuCr_2Se_4 и температурната еволюция на Рамановите спектри при феромагнитния преход в този материал. Останалите две съединения NFO и LFO представляват инверсни шпинели, т.е. там част от атомите, заемащи тетраедрични и октаедрични позиции в правите шпинели, са с разменени позиции. Целта на изследванията там е определяне типа на катионното подреждане в октаедричните позиции, от което би трябвало съществено да зависят магнитните свойства на тези шпинелни ферити. Тази информация не може да бъде получена директно с рентгенова дифракция поради финото двойникуване в решетките на изследваните кристали.

При NFO големия брой добре оформени Раманови линии и стриктното им подчинение на правилата на отбор изключват стохастично разпределение на Ni^{2+} и Fe^{3+} катионите в октаедричните позиции на кристалната решетка. Теоретично са разгледани две възможни подредени фази – тетрагонална и орторомбична. Резултатите водят до извода, че тези йони образуват подредени структури с преобладаващо тетрагонална $P4_122/P4_322$ симетрия.

Кристалите на LFO съществуват при нормални условия в две фази - подредена (α) и неподредена (β) фаза. Тези фази са изследвани с поляризационна Раманова спектроскопия и инфрачервена спектроскопия на отражение, както и чрез пресмятания на динамиката на кристалната решетка. В Рамановите спектри на подредената фаза са открити повечето от теоретично очакваните фононни линии, като честотите им показват много добро съвпадение с теоретично пресметнатите за симетрията на α фазата. В Рамановите спектри на неподредената фаза са регистрирани 5 спектрални линии, чийто брой и поляризационни свойства съответстват на очакваните за високосиметричната $Fd3m$ структура.

От анализа на инфрачервените спектри на отражение е установено, че преходът към неподредена фаза е свързан с подтискане на част от фононните линии на подредената фаза, уширяване и промяна на спектралната форма на останалите линии, както и преразпределение на силите на осцилаторите, свързани с отделните фонони. Установено е също така намаляване на статичната диелектрична проницаемост при преход към неподредена фаза.

В четвърта глава са описани резултати от Раманова и диференциална инфрачервена спектроскопия на отражение на йонноимплантирани полимери. Йонноимплантираните полимери имат редица интересни за приложения свойства, които са свързани с образуването на графитоподобен слой в резултат от йонното облъчване. Възниква въпросът за структурното характеризиране на този слой и най-вече на sp^2 -свързаните клъстери в него. Рамановата спектроскопия е един от основните методи при изследването на въглеродни алотропи поради силния Раманов отклик на sp^2 -хибридизирания въглерод. В графитоподобните фази е активен механизъм за т. нар. за двойно-резонансно Раманово разсейване, който активира в спектъра линии, дължащи се на трептения далече от центъра на зоната на Брилуен. Интензивността на някои от тези линии носи ценна информация за степента на атомен безпорядък. Използвайки това е оценен средния размер на компактните графитоподобни клъстери в имплантиран със Si йони PMMA полимер. Оказва се, че размерът на клъстерите корелира с електричната проводимост на имплантирания слой и с широчината на забранената зона на материала. Ориентацията на клъстерите пък може да бъде оценена с помощта на Рамановото деполаризационно отношение – частното на Рамановия интензитет в

перпендикулярна поляризация и този в успоредна поляризация. Установено е, че големите по размер клъстери се ориентират почти успоредно на йонните трекове, като ги обграждат подобно на облицовка от въглеродни плочки, създавайки морфология подобна на силно дефектни въглеродни нанотръби, потопени в полимерна матрица.

С цел детайлно характеризирание само на йонномодифицирания слой на полимера е приложена диференциална инфрачервена спектроскопия на отражение. Установено е, че степента на разкъсване на химичните връзки в полимера при йонно имплантиране може да бъде анализирана в термините на осцилаторните сили, свързани с трептенията на съответните функционални групи.

Последната пета глава съдържа приложения на Рамановата спектроскопия към силно корелирани системи – системи, в които взаимодействието между кристалната решетка, електронната и спиновата подсистема е толкова силно, че описанието на физическите свойства с независими елементарни възбуждания до голяма степен губи валидността си. В такива вещества се наблюдават корелирани фазови преходи от различен вид, свързани с радикални промени в проводимостта, електричните и магнитните им свойства. Един пример за това е т. нар. колосално магнитосъпротивление (CMR), открито в някои манганити. Силно корелирани системи са високотемпературните свръхпроводници и перовскитните манганови оксиди. В главата са включени резултати от Раманови изследвания на свръхпроводящия купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), органичният свръхпроводник $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, лантанови манганити с CMR, и спин-фононните взаимодействия в орторомбични манганити на редкоземни елементи и слабо изучения марокит: CaMn_2O_4 .

Тънки YBCO филми са изследвани в широк температурен диапазон, обхващащ свръхпроводящия преход. Асиметричната форма на спектралните линии, съответстващи на трептения на бариевия и медния ($\text{Cu}2$) атом е успешно обяснена с модел на двуфононен резонанс на Фано, при който бариевото и медното трептене взаимодействат с общ континуум от електронни възбуждания. Усилването на електрон-фононното взаимодействие за $\text{Cu}2$ атома в свръхпроводящата фаза потвърждава наличието на анизотропен свръхпроводящ праг, каквото е предположението на съвременните теоретични модели.

Чрез нискотемпературни Раманови измервания систематично са изучени фононните аномалии около температурата T_c на свръхпроводящия преход в органичният свръхпроводник $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. За първи път са получени оценки за безразмерните константи на електрон-фононното взаимодействие и за свръхпроводящия праг Δ , като знаковото отношение $2\Delta/kT_c$ се оказва много близко до класическата BCS стойност. Анализът на резултатите показва, че $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ е свръхпроводник с фононен BCS механизъм на сдвояване и с изотропен свръхпроводящ праг.

В чистия лантанов манганит LaMnO_3 и негови легирани производни е проверена хипотезата за поляронен транспорт, свързан с Ян-Телерова деформация около Mn^{3+} йоните. Установени са две характеристични Ян-Телерови моди на MnO_6 октаедрите, произхождащи от некорелирани динамични Ян-Телерови деформации около Mn^{3+} йоните. Предполагайки скокова проводимост, дължаща се на прескачане на малки полярони, е разработен модел, който свързва спектралната

ширина на Ян-Телеровите ивици с електричното съпротивление на материала. Моделът описва с много добра точност експерименталните данни в представляващия интерес температурен интервал, където се проявява CMR.

С нискотемпературни Раманови измервания на редица орторомбични манганити на редкоземни елементи е установено силно взаимодействие между спиновата подсистема и кислородните трептения, изразяващо се в аномално омекване на фонони под температурата на Неел T_N за онези от съединенията, които търпят преход към А-тип антиферромагнитно подреждане. За да бъдат обяснени експерименталните факти, известен от литературата модел за спин-фононно взаимодействие е обобщен така, че да отчита обменните взаимодействия между следващите най-близки съседи. Фактът, че омекването на фононите започва над T_N се обяснява с наличието на корелирани спинови флукуации в парамагнитната фаза.

Подобно аномално омекване под T_N се наблюдава и за три фононни моди, свързани с предимно кислородни трептения в Mn-O-Mn равнините на кристала марокит: CaMn_2O_4 . В рамките на описанието с димерни молекулни орбитали е показано, че обменните взаимодействия между съседните манганови атоми дават принос към омекването на симетричните кислородни трептения под T_N . Теоретично оцененото омекване на честотата е в много добро съответствие с наблюдаваните експериментални стойности и се съгласува добре с известния от литературата модел на спин-фононно взаимодействие в перовскитните манганити.

Дори само едно повърхностно преглеждане на изброените изследвания и резултати показва, че те представляват научна продукция на световно ниво. При получаването на всички тези резултати личи високата изследователска компетентност на дисертанта, благодарение на която е получена максимална информация от изследваните проби чрез умело използване на методите на вибрационната спектроскопия и съчетаването им с теоретични модели, до голяма степен построени и пресметнати от самия Виктор Иванов. За изключителната експертност и квалификация на доц. Иванов в тази научна област говори и стилът на изложение на дисертационния труд, чиято систематизираност и логическа последователност го правят едно добро учебно помагало за млади учени, желаещи да задълбочат познанията си по оптична вибрационна спектроскопия на твърдотелни обекти.

Важен и обективен критерий за значимостта на дисертацията на Виктор Иванов е общият импакт фактор на публикациите в нея (≈ 48.5) и стотиците им цитирания (от 476 (Scopus) до 602 (Google)) в реномирани специализирани списания. Съвкупността на публикациите от дисертацията (9 от които са във Physical Review B) има Хирш-индекс поне 10, а към настоящия момент от цялостната си научна продукция доц. д-р Иванов има Хирш-индекс 13, което убедително свидетелства за високия му авторитет сред международната научна общност. Друго доказателство за това е участието му в авторитетни международни колективи и дългогодишното му партньорство с реномирани научни институции в чужбина като Института по материали «Жан Руксел» в Нант, Франция. С общите си наукометрични данни кандидатът напълно удовлетворява, респ. значително

превишава изискванията на ЗРАСРБ и Препоръчителните изисквания на Физическия факултет при СУ за придобиване на степента "доктор на науките".

Научните приноси на дисертацията могат да се класифицират като формулиране и обосноваване на нови научни проблеми; обогатяване на съществуващите знания; формулиране на нови хипотези и детайлно проучване на нови материали с важно научно и технологично значение; получаване и доказване на нови факти. Декларираните от автора научни приноси са коректно формулирани и акуратно диференцирани от приносите на другите съавтори в съответните публикации, като представените информации и доказателствен материал дават пълна гаранция за тяхната достоверност. Тези приноси имат висока стойност за фундаменталната наука и перспектива за приложения в актуални области като спинтроника, високотемпературна свръхпроводимост, нови електронни паметни и др.

Заключение

Представеният дисертационен труд и придружаващата го документация отговарят напълно на реда и условията за придобиване на научната степен "доктор на науките" в съответствие със Закона за развитието на академичния състав в Република България, както и на конкретните изисквания за придобиване на тази степен във Физическия факултет на СУ "Св. Климент Охридски". Дисертацията съдържа изключително сериозни приноси за съвременната наука, а авторът ѝ е един от най-компетентните и авторитетни специалисти по оптична вибрационна спектроскопия в България.

Затова убедено препоръчвам на почитаемото жури да присъди на доц. д-р Виктор Генчев Иванов научната степен "доктор на науките".

София, 22 май 2017 г.

Рецензент:

/доц. д-р Петър Рафаилов/