

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема „Израстване и изследване на физични свойства на сложнооксидни кристали в системите Pb-Mn-Ni-O, Pb-Mn-Ni-Ti-O и Cu-B-O“ от Вихрен Трифонов Томов за придобиване на образователната и научната степен „доктор“ в област: 4. Природни науки, математика и информатика – професионално направление: 4.1. Физически науки, специалност „Физика на кондензираната материя“.

от проф. дфн Хассан Шамати – Институт по физика на твърдото тяло, БАН.

Актуалност на проблема

Мултифероиците са вещества, в които се проявяват два вида подреждане: фероелектрично и магнитно. Впоследствие симетрията на мултифероиците се нарушава при обръщане на пространството и на времето. Често пъти, появата на фероелектричеството се съпровожда с наличието на структурно фазово преобразуване, свързано с мек фонон, от високо-температурна симетрична фаза към ниско-температурна фаза с по-ниска степен на симетрията. От експериментална гледна точка, неутронното разсейване е изиграло ключова роля в осветляването на връзката между мекия фонон, структурния фазов преход и фероелектричното подреждане. Засиленият научен интерес към мултифероиците се дължи на желанието на учените да търсят задълбочено разбиране на естеството на подреждане в тези материали и връзката между тези два коренно различни параметъра на подреждане, както от фундаменталната гледна точка, така и от практична перспектива за реализация на заинтригуващата възможност за контрол на магнитните свойства по електричен път и обратно, като по този начин позволяват създаване на прибори на базата на нови технологии. Тези забележителни свойства отварят широко вратите на мултифероиците за приложение в най-различни области на индустрията, например за производството на електронни компоненти, като сензори, паметни или за приложение в спинтрониката.

Поради взаимодействието между спин, заряд, орбитали, така както и кристалната решетката, магнитните оксиди проявят богата палитра от физични свойства, които ги правят интересни обекти както за чисто научни изследвания, така и за индустриални приложения. В частност е установено, че магнитният фазов преход в мангановите оксиди се съпровожда с ясно изразени промени в други физически свойства, вследствие на взаимодействието между манганови йони. Тези наблюдения подсказват, че мангановите оксиди могат да проявяват мултифероични свойства. Настоящата дисертация

следва именно този път и засяга въпроси, свързани с методика за синтез и характеризиране на нови сложнооксидни монокристали на базата на химичните елементи Pb, Mn, Ni и O от една страна и на Pb, Mn, Ni, Ti и O от друга. Освен съединенията на манган дисертацията представя и резултати от изследвания върху медния метаборат Cu_2BO_4 , добре известно вещество, което продължава да се радва на голям интерес от много изследователи.

Темата на дисертационния труд е добре формулирана. Основната цел и поставените задачи са добре развити и правилно отразяват научните разработки на докторанта. От изложението на материала става ясно, че дисертантът добре обосновава актуалното състояние на изследванията и постиженията в тази непрестанно развиваща се област на физиката на материалите, така както и по същество по темата на дисертацията. Това се вижда от направения в началото на дисертационния труд обширен преглед, базиран на значителния брой използвани литературни източници с техните резултати и изводи. Извършеният подробен анализ на получените от други автори резултати, дава възможност коректно да се формулират основните задачи и поставените цели в дисертационния труд, а именно: синтез и характеризиране на монокристални образци от меден метаборат Cu_2BO_4 , система от манганов оксид Pb-Ni-Mn-O и измененията, които настъпват във фероичните свойства на последното вещество при легиране с Ti.

Аналитична характеристика на материала

Представения ми за рецензиране дисертационен труд е написан общо върху 103 страници, съдържа 6 таблици и 54 фигури. Трудно е да се определи точният брой на използваните литературни източници, тъй като цитиранията са свързани с отделните „части“ на дисертацията. Съгласно твърденията на автора, те са 105. Представянето включва (1) „уводна част“, описваща обосновката на темата, както целите и задачите на дисертацията; (2) „обща част“, с уводен характер, където се въвеждат основните физически понятия във физиката на твърдото тяло и се прави кратко описание на апаратурата и методите за получаване и характеризиране на веществата, обект на настоящето изследване. Направен е кратък литературен обзор върху фероелектриците и са приведени аргументи в подкрепа на важността на темата на дисертацията; (3) „специална част“ представя резултати и обсъждане, и дава детайлно описание на използваната апаратура за синтез и такава за измерване на свойствата на материалите, както и необходимия софтуер и методите за обработка на експерименталните данни. Последните 3 страници от дисертацията са за заключение, основни резултати и приноси, както и списък на публикациите по дисертацията и доклади на национални и международни прояви.

По конкретно, общата част разглежда основните понятия, свързани с определени характеристики на твърдите тела и механизмите, които лежат в основата на тяхното проявяване. Описват се материалите и методите за израстването им, така както и апаратурата за характеризирането им заедно с извършените измервания: диелектрични, транспортни и магнитни. За определянето на структурните свойства са използвани: раманова спектроскопия, рентгенова дифракция и сканираща електронна микроскопия.

Специалната част е посветена на изследванията, залегнали в основата на дисертацията. В началото е представено подробно описание на технологичните процеси и материалите, използвани за израстване на монокристалните системи на базата на манганови оксиди, а именно Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O и тези от меден метаборат Cu_2BO_4 . Монокристалите се получават чрез охлаждане от високотемпературни разтвори, където се смесват различни вещества, съдържащи гореспоменатите химични елементи. Израстването изисква постоянен контрол върху всички аспекти на процеса от такива свързани с вида на разтвора и скоростта на растежа, до външните параметри като температурата и налягането. Прави добро впечатление това, че използваните за научните цели уреди са изработени в ИФТТ.

В системата Pb-Ni-Mn-O са получени монокристали в две различни стехиометрии – $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_3\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{6.2}\text{O}_{15}$. Структурата на двете съединения е изследвана с помощта на прахова и монокристална дифракция и за по-голяма точност при определяне на пространствената група е използвана раманова спектроскопия. След обстоен анализ на получените експериментални данни, при 293 К, е установено, че съединенията имат тригонална структура в пространствената група $p-3c1$, която е от по-нисък клас от тази на $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. Резултатите показват, че по-малката концентрация на Ni, след добавяне в системата Pb-Ni-Mn-O, води до по-малки стойности на параметрите на елементарната клетка. При израстване на кристали от системата Pb-Ni-Mn-O с примеси от Ti се получава хексагонална структура в пространствената група $p63/cm$ със средна стехиометрия $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$, като елементният анализ в различни микро-области показва изменения в концентрацията на Ti и Ni до 10%, а на Mn до 7%. Резултатите от рамановата спектроскопия $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ сочат за наличие на парелектричен-фероелектричен фазов преход около 430 К.

Измерванията на правотоковата магнитна възприемчивост показват, че монокристалите $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ търпят фазов преход от антиферромагнитно към парамагнитно подреждане при температури 64 К и 48 К, съответно. Вероятно тези материали се подреждат в сложна слоиста антиферромагнитна структура.

Резултатите от диелектричните измервания при 10 КHz, 100 КHz и 1000 КHz на двата монокристала в системата Pb-Mn-Ni-O имат качествено сходни черти. Намерено е, че за всяка честота диелектричната константа нараства в целия температурен интервал от 150 К до 500 К, но с променлив наклон, като при температурите 160 К, 200 К и 240 К започва стъпаловидно нарастване на диелектричната константа, съответно, при 10 КHz, 100 КHz и 1000 КHz. Диелектричните загуби имат подобно поведение и силна честотна зависимост. При ниски температури (до 260 К) се появява пик, който се отмества към по-високите температури с нарастване на честотата. Това поведение може да се дължи на възбуждания в решетката, свързани с преместване на йони или появата на поларони. Разликата в стехиометрията между двата монокристала от друга страна отмества пиковете към по-висока температура, вследствие на по-ниското съдържание на Ni, което се отразява на активационна енергия на полароните. Тези резултати показват, че проводимостта расте с нарастване на честотата при определена температура.

При добавяне на Ti към гореспоменатата система, диелектричната проницаемост нараства с температурата до максимална стойност при температурата на прехода (около 430 К) фероелектрик-параелектрик. Височината на този максимум силно зависи от честотата, като при по-ниски честоти тя е най-силно изразена. Това поведение може да се обясни с появата на нехомогенности или със слоистата структура в този материал. Поведението на диелектричните загуби при ниски температури е подобно на това, наблюдавано в системата без Ti. Това се потвърждава и от поведението на импеданса при различни честоти.

Транспортните свойства в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O са разглеждани в температурния интервал 180 К – 490 К в режим на охлаждане и нагряване. Измерванията показват, че термичната активационна енергия на двете стехиометрични групи в системата Pb-Mn-Ni-O са близки и че включването на титан в системата я понижава.

Научни приноси

От представения анализ се вижда, че настоящият научен труд има фундаментален характер. Основава се на получаване и характеризирание на фероични вещества в три системи: Pb-Mn-Ni-O, Pb-Mn-Ni-Ti-O и Cu-B-O. Научните приноси върху които се защитава дисертацията, касаят оптимизиране на условията за синтез. Следваща стъпка е обстойното изследване на диелектричните, транспортните, магнитните и структурните им свойства в зависимост от температурата. Използваните експериментални методи за провеждане на научните изследвания са добре апробирани. Част от използваните из-

следователски апаратури са изградени в ИФТТ. Научните резултати тук могат да се характеризират като получаване и доказване на нови факти, а също така и получаване на потвърдителни такива, които проверяват и надеждността на използваните методи.

Резултатите, на които се основава дисертационният труд, са получени от колектив под ръководството на научния консултант на докторанта. От горния анализ (на представения ми за рецензиране материал) и след запознаване с публикуваните научни трудове се вижда, че дисертантът е показал умение за работа в екип и е демонстрирал способност да усвоява и да използва съвременни научни методи.

Преценка на публикациите

Дисертационният труд е написан въз основа на 4 публикации. Три от тях са отпечатани в международни издания: една в специализираното списание Crystal Research and Technology на издателството Wiley и две в Journal of Physics Conference Series на Institute of Physics (IOP). В три от статиите дисертантът е първи автор, а в една е единствен автор. Това свидетелства за неговия безспорен принос при работата по научните изследвания, довели до резултатите, включени в дисертацията. Последната статия е в международно признатото българско издание Доклади на БАН. Резултатите от дисертацията са изнесени като доклади на два международни научни форума.

Забележки и препоръки

Въпреки достойнствата на дисертационния труд в него могат да бъдат очертани и някои слабости. Те са от чисто техническо естество и са свързани предимно с оформлението на работата. Що се отнася до научната страна имам следните забележки:

- Изложението на материала би спечелило ако бяха представени в графичен вид структурите на сложните материали, споменати в дисертацията.
- Свойствата на химичните елементи Mn, Mi, Ti е трябвало да бъдат обобщени в таблица.
- В дисертацията няма обяснение на термина „парамагнитна температура“. Трябва да се отбележи, че е по-правилно да се каже: „парамагнитна температура на Кюри“.

Автореферат

Авторефератът достоверно възпроизвежда съдържанието на дисертацията. Изготвен е в обем от 35 страници и отразява основните моменти, които се отнасят за общата характеристика, структурата и съдържанието, приносите и публикациите по дисертационния труд. Тук обаче се срещат пропуски, свързани предимно с неясното описание на някои от фигурите и объркващото номериране на таблиците, което затруднява читателя. Например: Таблицы с номер 3 се срещат два пъти, а същевременно няма таблици 4 и 5, които се споменават в текста.

Заключение

Казаното дотук ми дава основание да считам, че нормативните изисквания за образователната и научна степен „доктор“ са изцяло изпълнени. Предлагам на уважаемите членове на научното жури да присъдят на Вихрен Трифонов Томов образователната и научна степен „доктор“ в професионално направление: 4.1. Физически науки, специалност „Физика на кондензираната материя“.

София, 25.08.2017 г.

Рецензент:

/ подпис /