

Р е ц е н з и я

на дисертационния труд на **Вихрен Трифонов Томов** 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

рецензент: проф. д-р Огнян Евтимов Петров, ИМК-БАН

Вихрен Томов е докторант на самостоятелна подготовка в Лаборатория „Физика на материалите и ниските температури”, ИФТТ – БАН, Област 4 „Природни науки, математика и информатика, Направление 4.1 Физически науки, Специалност „Физика на кондензираната материя”. Представя дисертационния си труд в обем от 100 страници с 54 фигури, 6 таблици и 105 източника на цитирана научна литература по тезата на дисертационния труд.

Основен базис, върху който се гради дисертационният труд е синтезирането на високотехнологични монокристали по метода на високотемпературните ратвори, тяхната физикохимична характеристика и изследването на фероичните им свойства.

Синтезът обхваща израстване както на материал с известна фазова диаграма (меден метаборат) така и монокристали от неизследвани системи (Pb-Mn-Ni-O, Pb-Mn-Ni-Ti-O) с очаквани фероични/мултифероични свойства.

Тази проблематика поставя сложни задачи за научни решения в области като – начин на израстване, подбор на комплекс от методи на изследване и характеризиране на получените обекти, оценка на потенциални свойства на новополучените монокристали.

Направеният от докторантът критичен анализ на научната литература впечатлява със своята задълбоченост. В кристалографско, структурно и кристалохимично отношение докторантът е изчерпателен по отношение на потенциала на подобни обекти, свързан с феромагнитно състояние, антиферомагнетизъм, магнитосъпротивление, феро-електричество, фероеластичност (мултифероици), оптични свойства.

Специално внимание е отделено на оловения манганат (Pb₃Mn₇O₁₅) като основна структурна конфигурация за възможни изо- и хетеровалентни замествания с Mn(3+) и Mn(4+), Ti(4+), Ni(2+)/Ni(3+)/(Ni(4+) и разбира се оловото, чийто оловен оксид се тълкува като най-подходящият разворител за компонентите на разглежданите системи.

На базата на детайлния обзор на съществуващата научна литература по заявената проблематика логично следват и специфицирането в дисертацията на **цели и задачи**.

Основна **цел** в дисертацията е: синтезирането на нови, неизследвани системи и монокристални образци по метода на високотемпературните ратвори (ВТР) и

изследването на техните фероични/мултифероични свойства. В дисертационния труд се обосновават следните задачи:

- синтез на монокристални образци от меден метаборат
- синтез на монокристални образци в системата Pb-Mn-Ni-O, изследване на техните фероични свойства
- синтез на монокристални образци в системата Pb-Mn-Ni-Ti O и изследване свойствата на получените обекти.

Задачите за решаване попадат в три основни области:

А. Избор на обектите за синтез.

Б. Избор на методи на синтез и израстване на подходящи монокристали.

В. Специфициране на методи за характеризиране на получените кристални фази.

Г. Избор на методи за изследване на свойствата на израстнатите монокристали с потенциал за приложения

Решения на основните задачи в дисертацията на докторант **Вихрен Томов:**

А. Избор на обектите за синтез

Неизучени досега монокристали на фази от системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O, както и израстване на монокристали в познатата система меден метаборат (CuB₂O₄) (**общ брой синтезирани фази 4**):

I. Система 1: Pb-Mn-Ni-O

По метода на високотемпературните разтвори (ВТР) са израстнати монокристали на фазите **Pb₃Ni_{1.5}Mn_{5.5}O₁₅** и **Pb₃Ni_{0.8}Mn_{66.2}O₁₅**, които са структурно-кристалохимично характеризирани с прахов рентгенофазов анализ, монокристален рентгеноструктурен анализ, Раманова спектроскопия, EDX.

II. Система 2: Pb-Mn-Ni-Ti-O

По същия метод (ВТР) в тази система са синтезирани монокристали на фазата **Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}**. Тя е изучена чрез прахов рентгенофазов анализ, монокристален рентгеноструктурен анализ, Раманова спектроскопия, SEM-EDX.

III. Система 3: Cu-B-O.

Израстнати са монокристали от меден метаборат (CuB₂O₄) – известна фаза на която са проведени набор от Раманови изследвания. Стартовите материали CuO и B₂O₃ са взети в моларно съотношение 1:20. След синтеза са отделени кристали със син цвят, добре оформени стени и размери до 7x3x3 mm.

Б. Избор на методи на синтез

Основен аспект в предлаганата дисертация е изборът на метод за синтез и израстване на нови, неизучени монокристали с потенциал за приложение на техните свойства. Дисертантът обособява **метода за израстване от високотемпературни разтвори**. Представя една сложна и внимателно контролирана схема, в която следи набор от параметри: стехиометрично определяне на масите на изходните прекурсори;

получаване на хомогенна смес; зареждане на сместа в платинов тигел и в пещта; нагряване до температура над тази на топене на сместа; задръжка за определено време с цел оптимална хомогенизация; въвеждане в режим на равномерно охлаждане с определен температурен градиент; извличане на кристалите от разтвора; последваща обработка на кристалите за получаване на изчистени, гладки повърхности на кристалните стени.

В така описаната схема дисертантът въвежда и специлно конструирани за израстването лабораторни модули.

Прави добро впечатление описанието в дълбочина на използвания метод ВТР за израстване на кристали, което убеждава, че дисертантът е **овладял и приложил методологията до степен на експерт**, като не буди съмнение способността му да решава с тази методология и други подобни задачи в материалознанието.

В. Избор на подходящи методи за физикохимични изследвания на получените кристални обекти.

Важен аспект за решаването на поставените структурно-кристалохимични задачи е сполучливо подбрания комплекс от модерни методи на изследване – прахов рентгенофазов анализ (РФА), монокристални структурни разшифровки на новополучените кристални фази, елементен анализ чрез СЕМ-EDX, Раманова спектроскопия.

Резултати от рентгеноструктурния анализ:

Проследени са и установени еднозначно формиращите се кристални фази след процесите на синтез.

Новосинтезираната кристална фаза **Pb₃Ni_{1.5}Mn_{5.5}O₁₅** структурно е изследвана с монокристален дифрактометър. След последователна процедура за определяне на точната пространствена група и след допълнителни Раманови уточнения структурата е дефинирана като тригонална, в пространствена група ***P-3c1***.

Новосинтезираната кристална фаза **Pb₃Ni_{0.8}Mn_{66.2}O₁₅** също е с уточнена структура и се характеризира със същата пространствена група ***P-3c1***.

И в двата случая се дават **нови научни факти**. Нещо повече считам, че структурните данни за тези нови кристални фази ще намерят място в Международната база данни ICSD (International Crystal Structure Data Base), а така също техните изчислени прахови рентгенограми ще бъдат включени в Международната база данни PDF (Powder Diffraction File – ICDD).

За монокристалите **Pb_{3.3}Mn_{4.8}Ni_{1.1}Ti_{0.56}O_{15.3}** се определя хексагоналната пространствена група ***R63/cm***. От направените диелектричните измервания се установява параелектричен-фероелектричен преход при 430 К и съответно наличие на фероелектрична фаза при стайна температура, което изисква нецентросиметрична пространствена група.

Коментар:

От направените характеристики за тази фаза е належащо да се направи следния коментар:

- В дисертацията се дава горната хексагонална пространствена група. Тя трябва да има параметри $a=b \neq c$, но се дават параметри $a = 9.569 \text{ \AA}$, $b = 9.962 \text{ \AA}$ и $c = 13.5554 \text{ \AA}$, които показват орторомбична структура (?).
- Не се дава таблица с уточнените атомни координати;
- По същество стехиометрията на тази фаза показва излишък на кислородни атоми (**O15.3**). Това поставя въпроси – кислородната матрица е от 15 атома, но е възможно да има кислороден дефицит, но излишъка трудно се обяснява, освен ако са налице структурни домени, изоструктурни с основния структурен мотив и не генериращи нови рефлексии в праховата рентгенограма (припокриване).
- В раздела „**Температурно-зависима XRD и Раманова спектроскопия**” логично се обръща внимание на наблюдаваната аномалия на диелектричната константа при 430 K на кристалните образци $\text{Pb}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{4.8}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ и се прилагат по-обстойни температурно зависими изследвания около тази температура. Представена е термичната еволюция на c -параметъра на елементарната клетка, изследвана с монокристална XRD между 300 K и 480 K.
- Приемливо е твърдението, че такова поведение на температурната зависимост на c -параметъра на решетката може да се дължи на промяна в монокристалната структура около 430 K.
- За еднозначност, обаче, е необходим DTA/TG/DSC контролен анализ, който може да индикира определени екзоефекти, дължащи се на структурен преход. Особено важно е ако може да се осъществи *in-situ* високотемпературен монокристален рентгеноструктурен анализ около 430 K, който би дал структурна еднозначност.
- Не на последно място трябва да се отчита ролята на изоморфно включващия се $\text{Ti}(4+)$ в кислородната матрица. Този йон може да е тетраедрична позиция, но и в октаедрична, между 6 кислорода, генериращ заряд 2- на октаедъра.

Очевидно, тази интересна фаза се нуждае от бъдещи допълнителни изследвания.

Какъв е отговорът на дисертанта по горния коментар?

Г. Избор на методи за изследване на свойствата на израстнатите монокристали с потенциал за приложения

За изследване и оценка на свойствата и потенциала на израстнатите монокристали на нови фази дисертантът провежда набор от специфични измервания за: **магнитни свойства, диелектрични и транспортни ефекти.**

В резултат се дават **нови факти:**

- Установена е висока степен на структурна, магнитна и диелектрична анизотропия в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**.
- Установено е, че добавянето на Ni не променя съществено диелектрични свойства на кристалите в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**, докато добавянето на Ti води до поява на фероелектрична фаза.
- Изследвани са правококви характеристики на кристалите в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**. Определена е термичната активационна енергия и е установено, че заместването на Mn с Ni и Ti влияе слабо върху транспортните характеристики.

- Установено е, че съотношението Mn/Ni влияе слабо върху температурата на прехода между парамагнитна и антиферомагнитна фаза, докато добавянето на Ti понижава съществено температурата на Нийл.
- С Раманова спектроскопия са потвърдени честотите на TO компонентите на няколко полярни вибрационни модове в монокристали CuB₂O₄.

Въпрос: Няма съмнение, че получените сложни оксидни монокристали са достижение и тогава естествен е въпросът могат ли да се получават по-едрогабаритни монокристали и какви са трудностите?

Обобщавайки може да се твърди, че в предлаганата дисертация заложените научни цели и задачи са убедително обосновани, методично обезпечени и успешно решавани.

Приложен е списък с публикациите на дисертанта по темата на дисертацията, състоящ се от **4 статии** (в съавторство), включително в импакфакторни списания. Резултатите своевременно са докладвани на една национална конференция и една международна. Навсякъде дисертантът е първи автор.

Дисертацията е написана на добър терминологичен език и е с техническо съдържание и оформление с добро качество. Като естествен резултат от проведените изследвания авторът достига до важни научни приноси, които вече бяха тълкувани по-горе.

Заключение

Представената дисертация е изработена на високо научно ниво и без съмнение е лично дело на Вихрен Томов. Описани са редица важни и нови научни резултати за получаването и характеризирането на високотехнологични монокристали с перспективни качества.

Дисертантът е осъществил успешно заложените идеи и стратегия. Резултатите са своевременно публикувани в подходящи научни списания.

Направените коментари са уточняващи и не засягат основните научни приноси.

Авторефератът отразява убедително основните научни приноси в дисертационния труд. Много добре е структуриран и илюстриран с фигури, графики и таблици.

Въз основа на изложеното дотук, мога убедено да препоръчам на почитаемото научно жури да оцени високо дисертационния труд на **дисертанта Вихрен Томов** и му присъди образователната и научна степен **“Доктор”**.

28.08.2017 г.

Рецензент:

проф. д-р. Огнян Е. Петров

гр. София