

Научни постижения (приноси) на проф. дфн Мирослав Вергилов Абрашев

Основните постижения (приноси) в научните публикации на М.А. е получаването и/или анализът на Раманови спектри на различни материали (получени от него или предоставени от съавтори) и изследването на зависимостите на тези спектри от дадени технологични параметри и/или някакви физични свойства на тези материали. М.А. е един от първите Раманови спектроскописти, който интерпретира поляризиран Раманови спектри, получени от микрокристали с ниска симетрия и неизвестна ориентация в керамични образци. Като ръководител на лабораторията „Спектроскопия на кристали“ (ФзФ, СУ) през последните 27 години, спомага и популяризира използването на този метод от цялата българска колегия (вкл. от други университети и институти от БАН).

В най-синтезиран вид може да се отделят следните най-значими чисто научни и научно-приложни постижения (съдейки по броя цитирания на публикациите, съдържащи тези резултати):

Научни постижения – М.А. за първи път определя оптималните условия за измерване и успешно измерва поляризиран Раманови спектри на легирани и нелегиран редкоземни манганити (интересът към тях е провокиран от факта, че някои от тези манганити проявяват колосално магнитосъпротивление). Определя симетрията на наблюдаваните линии и формите на трептенията на атомите в съответстващите им фононни модове. Създава модел, съдържащ 4 „основни“ дисторсии на перовскитната структура. Доказва, че интензивността на всяка от линиите в Рамановите спектри еднозначно зависи само от една от така въведените „основни“ дисторсии. Така се оказва възможно да се следи чрез Рамановите спектри промяната на Ян-Телеровата дисторсия на MnO₆ октаедри и нейното значение за електричната проводимост на тези материали. Успоредно с това показва, че честотата на някои модове (наречени квази-меки) силно зависи от ротационните дисторсии на перовскитната структура. Проследява това по големи семейства перовскити и получава универсална емпирична формула, даваща връзка между ъгъла на завъртане на MO₆ октаедри и честотата на квази-мекия мод.

Научно-приложни постижения – 1. Измервайки и анализирайки Рамановите спектри на голям брой проби въглища с различно качество, получава емпирична зависимост между параметрите (позиция, ширина и относителна интензивност) на D- и G- линиите в спектрите на въглищата и осреднения оптичен коефициент на отражение на домените витринит (стандартно използван за окачествяване на въглищата). С това показва, че Рамановата спектроскопия може да се използва наравно (или дори да измести) класическия начин за окачествяване на въглищата (по коефициент на отражение); 2. Измервайки спектрите на голям брой проби (в рамките на EU проекта PEGASUS), съдържащи прахообразен чист и азотно-легиран графен, както и графеноподобни структури, израснали върху никелова пяна и други подложки, спомага за експресния контрол на качеството на тези проби, за да се достигнат оптималните технологични параметри за производство на графеноподобни вещества, годни да се използват в бъдещите свръхкондензатори (акумулатори на електроенергия). 3. Показва, че е възможно да се следи за типа (и промяната на) кристална структура на наночастици от железни оксиди, съдържащи се във ферофлуиди.

В зависимост от типа на изследваните вещества работите на М.А. могат да се разделят на следните групи:

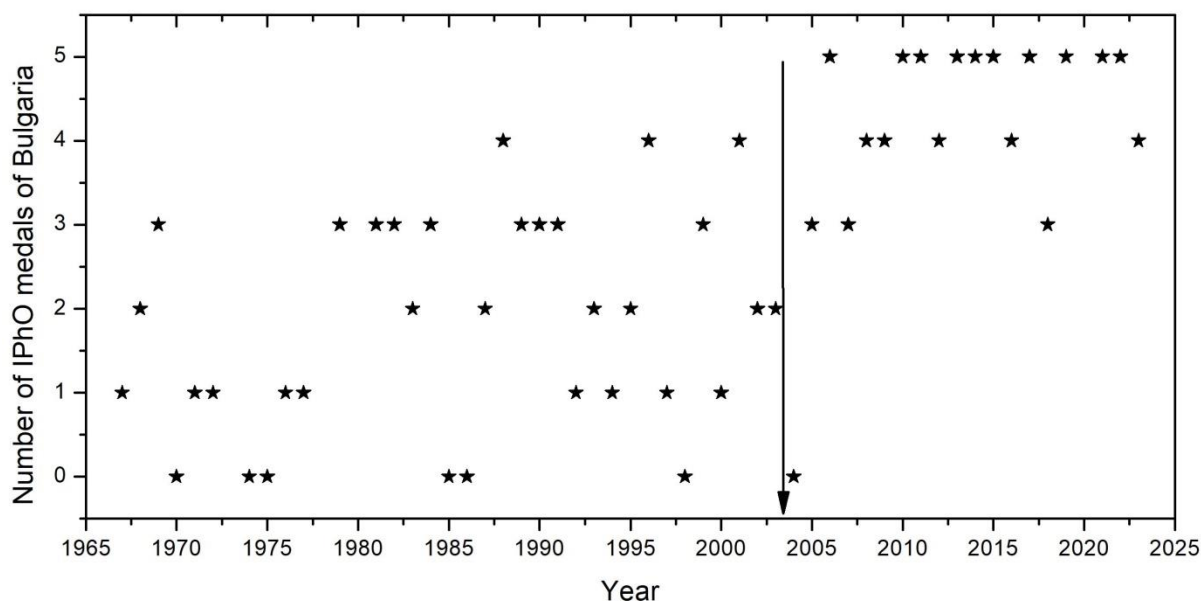
1. Оксиди с перовскитоподобна кристална структура
2. Оксиди с шпинелна кристална структура и структура тип Mg₃TeO₆

3. Оксиди с приложения в катализа

4. *Други материали:* оксиди на преходни метали (Mo, W и Cr), тънки слоеве AlN, нанослоеви Mg_2Si , тънки слоеви от InN и свръхрешетки GaN/AlN, геоложки проби (монацит и циркон), тънки слоеви TiO_2-SnO_2 , наночастици CdS/ZnS, магнитни наночастици (съдържащи железни оксиди) във ферофлуиди, графен и негови производни.

56 от общо 125-те статии, публикувани в международни списания, са в съавторство с колеги(колективи) от 13 институти на БАН (ИФТТ, ИОНХ, ИК, ИМК, ЦЛСЕНЕИ, ИОМТ, ИЕ, ИФХ, ИЕЕС, ИМСТ, ИОХ, ИББИ, ИМБ).

Друга група публикации (в български списания) могат да се класифицират като такива с принос към методиката на обучение по физика в средното училище, тъй като голяма част от представените теми от национални състезания и олимпиади по физика, както и от подготовката на българския отбор за Международната олимпиада по физика (МОФ, IPhO), съдържат нови авторски задачи. За периода от 2003 г. - досега (в този период М. Абрашев е негов ръководител), българският отбор на МОФ е спечелил 4 златни, 28 сребърни и 49 бронзови медала. Подобряването на успеваемостта на отбора в този период в сравнение с времето преди него може да се види от фигурата по-долу (представяща спечелените медали от българския отбор на IPhO по години от създаването ѝ досега).



По-подробно описание на постиженията (приносите)

В една част от приложените публикации са описани резултати от изследвания на различни типове оксиди с перовскитоподобна структура, в които водещият експериментален метод е Рамановата спектроскопия. Значителна част от изследваните материали са синтезирани от М.А. Предварително образците са характеризирани с различни методи като прахова дифрактометрия, сканираща електронна микроскопия и инфрачервена спектроскопия. Почти всички Раманови спектри са получени от М.А. За интерпретацията на наблюдаваните линии и особености на спектрите в някои от случаите са използвани и резултати от пресмятания на динамиката на решетката. По-значимите резултати могат да се резюмират както следва (хронологично):

1. Получени са нови резултати в следните групи слоисти купрати: Pb-1201 и Pb-1212 – описание на Раманово-активните фонони в тях и техните зависимости от кислородна стехиометрия и химичен състав, както и Раманови спектри на техните примесни фази [J4, J6]; $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ ($R = Y$, лантанид) – двуфазно поведение в случая на лантаниди с малък йонен радиус, обясняващо наличието на свръхпроводимост в тях [J11]; слоисти купрати, съдържащи слой тип- CaF_2 – обяснение на произхода на нискочестотния кислороден B_{1g} мод [J13]; купрати, съдържащи Cu-O и Ti-O равнини – получени са техните Раманови спектри като произходът на линиите в тях е определен чрез сравнение на отделни части на елементарната им клетка с тази на чисти слоисти медни и титанови оксиди [J16].
2. Купрати с изолирани CuO_4 групи – произходът на линиите в Рамановите спектри е обяснен, използвайки модела на молекулярния кристал – наблюдавани са линии с различна симетрия и еднаква честота (“Давидови двойници”) [J5, J9, J10].
3. Перовскити с квазиедномерна проводимост: $La_4BaCu_5O_{13}$ и $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-x}$ – получени са техните Раманови спектри, изследвани са ефектите на кислородно съдържание [J14, J23].
4. Купрати, съдържащи Cu-O вериги (тип $SrCuO_2$) – определени са честотите и симетрията, както и произходът на наблюдаваните линии в спектрите. Обяснен е и произходът на забраненото Раманово разсейване при поляризация на падащата и разсеяната светлина, успоредна на Cu-O вериги – наблюдаваните линии се дължат на три LO фонони (атомни трептения, създаващи електричен диполен момент по направление на Cu-O вериги) и техните комбинации [J18, J19].
5. Анализирани са Рамановия спектър на сложния купрат $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, съдържащ Cu_2O_3 равнини и CuO_2 вериги. За първи път е наблюдавано двуагонно разсейване от Cu-O равнини (тип „spin ladders“), различни от тези в “класическите” (квази)тетрагонални купрати [J21].
6. Получени са Рамановите спектри на слоистия хексагонал $YMnO_3$. Линиите са анализирани чрез сравнение на реалната кристална структура с повисокосиметричната високотемпературна фаза [J20].
7. За пръв път са получени и анализирани поляризиращи Раманови спектри на орторомбичните $YMnO_3$ и $LaMnO_3$ (тип- $GdFeO_3$) – посочени са основните експериментални проблеми: двойникуване и лазерно прегряване. Представена е очакваната форма на всички Раманово-активни модове [J22, J24].
8. Чрез сравнение на Рамановите спектри на изоструктурните ромбедрични $LaAlO_3$ и $LaMnO_3$ за пръв път е показано, че най-силните ивици в Рамановите спектри на тези манганити се дължат на забранени модове, активирани от некохерентни Ян-Телерови дисторсии на MnO_6 октаедри [J27].
9. Изследвани са промените в Рамановите спектри на легиран $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ при температури около прехода метал-изолатор. Показано е, че Ян-Телеровите дисторсии изчезват в нискотемпературната проводяща фаза [J28].

10. Изследвани са ефектите на зарядово и орбитално подреждане (COO) върху Рамановите спектри на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Обяснен е произходът на новите линии, появяващи се в нискотемпературната COO-фаза, използвайки опростена кристална структура, отчитаща само COO и пренебрегваща ротационните дисторсии [J36].
11. Получени са поляризиращи Раманови спектри на CaMnO_3 . Решен е проблемът с двойникуването като са получени правила на отбор за Рамановите линии в случай на двойникуване. Въведено е опростено кристалографско описание на структурата тип- GdFeO_3 чрез въвеждане на четири основни дисторсии – две ротационни, една Ян-Телерова, и една тип А-отместване. При това описание е показано, че интензивността на почти всички линии в Рамановите спектри зависи само от една дисторсия. Последното прави възможно да се следят фини промени в кристалната структура чрез промените в Рамановите спектри [J39].
12. Изследвани са рутенати като е намерена корелация между някои от параметрите на линиите в Рамановите спектри и наблюдаването (или не) на далечно магнитно подреждане при ниски температури [J40].
13. Показано е, че в най-общия случай на произволно легиращи манганити ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) наблюдаваните ивици в Рамановите спектри корелират с частичната еднофононна плътност на състоянията (само с кислородно участие) [J42].
14. В [J44] са определени симетрията и произхода на наблюдаваните линии в поляризиращите Раманови спектри на LaTiO_3 . В нискотемпературната антиферромагнитна фаза е наблюдавана линия, чиито произход е определен като двумагнетно разсейване.
15. В [J54] за пръв път ясно е показано, че честотата на т.нар. “меки” модове е пропорционална на стойността на ъгъла на завъртане на октаедрите в орторомбични $Rnma$ RMnO_3 (R – рядка земя). Отклонението от тази зависимост за някои членове на това семейство може да се обясни със смесването на тези модове с близкочестотни на тях други модове със същата A_g симетрия. По-късно в [J78] тази зависимост е обобщена за 10 такива семейства RBO_3 ($B = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}$). Изследвана е зависимостта на коефициента на пропорционалност от усредненото $\langle B-O \rangle$ разстояние.
16. В [J56] е наблюдавано, че при заместване на Mn с други преходни метали в редкоземни манганити в Рамановите спектри се наблюдава (а в някои случаи доминира) линия, която може да се отнесе към локалния дишащ мод на октаедрите с централен атом – заместващия преходен метал.
17. В [J59] е изследвана промяната на Рамановите спектри при структурен фазов преход орторомбичен $Rnma$ – ромбоедричен $R-3c$ LaCrO_3 . Това е използвано за определяне на произхода на наблюдаваните линии.
18. В [J62] и [J70] са изследвани ефектите на подреждане по B - позиция на Mn и Co атоми върху Рамановите спектри на нелегиран и легиран с Pb $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Показано е, че интензивността на линиите в поляризиращите Раманови спектри могат да се обяснят с наличието на ниска моноклинна симетрия, резултат от едновременното присъствие на подреждане по B - позиция и ротационни

октаедрични дисторсии. Коментирани са и промените в параметрите на линиите в нискотемпературната феромагнитна фаза.

19. В [J71] чрез анализ на поляризационните свойства на линиите в Рамановите спектри е доказано наличие на квазитетрагонална фаза в тънки слоеве BiFeO_3 , отложени върху LaAlO_3 , стабилизирана благодарение на биаксиалното еластично напрежение върху слоя от страна на подложката.
20. В [J75] е изследван ефектът на структурните дисторсии върху интензивността на Рамановите линии в изоструктурните орторомбични $Rn\text{TaCrO}_3$ и YMnO_3 . Изказана е хипотеза (все още непроверена) за възможно силно влияние на размера на двойниците върху интензивността на някои линии в Рамановите спектри на YMnO_3 .
21. В [J50] са изследвани слоисти перовскитоподобни кристални структури от Ruddlesden–Popper хомоложния ред $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$). Чрез сравнение на техните Раманови спектри е определен произходът на наблюдаваните линии. Дискутиран е произходът на наблюдавания континуум в някои от конфигурациите на разсейване.
22. В [J67] и [J73] са извършени пресмятания на динамиката на решетката, както и са изследвани технологичните проблеми, свързани с получаването на тетрагонални кобалтити от тип $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$. ($R = \text{La, Nd, Gd, Y, Ho}$).
23. В [J72] е изследван ефектът на типа подреждане в отношение 1:1 на Ni и Fe йони в октаедричната В позиция върху Рамановите спектри на инверсия (обратен) шпинел NiFe_2O_4 . Подобни са изследванията и в [J74] (върху Рамановите спектри) и [J76] (върху спектрите на инфрачервено отражение), но там подреждането е в отношение 1:3 на Li и Fe йони в октаедричната В-позиция на инверсия шпинел LiFe_5O_8 . Сравнени са и спектрите на подредената и не подредена фази.
24. В [J80] са изследвани ромбедрични R-3 монокристали със структура тип Mg_3TeO_6 . Определена е симетрията на всички линии, наблюдавани в Рамановите спектри. Произходът им е определен чрез сравнение с пресмятания на динамиката на решетката. От температурната зависимост на интензивността на линиите е предсказано съществуването на високотемпературен фазов преход към по-високосиметричната фаза R-3c.
25. Получени и изследвани са поляризираните Раманови спектри на монокристали CaMn_2O_4 (орторомбична структура тип марокит) в широк температурен интервал (80 K – 850 K). Определени са честотите и симетриите на 40 от 42-та Раманово-активни мода и са сравнени с резултатите от извършени ab initio пресмятания на динамиката на решетката. Изследван е и механизмът на аномалното „омекване“ на честотите на някои модове в антиферомагнитната фаза при температури под $T_N = 220$ K. [J87]
26. Получени и изследвани са поляризираните Раманови спектри на монокристали $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в широк температурен интервал (5 K – 500 K). Определени са честотите и симетриите на 10 от 12-те Раманово-активни мода в ромбедричната R-3 фаза при стайна температура и са сравнени с резултатите от извършени ab initio пресмятания на динамиката на решетката. Проследени са

промените в спектрите както при нискотемпературния структурен фазов преход при 250 К към фаза-суперструктура, характеризираща се с несъизмерима структурна модулация, така и при високотемпературния структурен фазов преход от втори род при 440 К към по-високосиметричната кубична *Im-3* фаза. [J88]

27. Извършено е паралелно изследване на редкоземни R_2O_3 оксиди с С-тип биксбийт кристална структура с Раманова спектроскопия. Построени са емпиричните зависимости на честотите на най-интензивните линии в Рамановите спектри на тези оксиди от параметъра на елементарната им клетка (от вида на рядката земя) за цялата структурна фамилия, както и са определени тяхната симетрия и произход. Резултатите са сравнени с пресмятания на динамиката на решетката. Дискутирано е и аномалното „омекване“ на честотите на линиите в спектрите на Eu_2O_3 (вероятно дължащо се на наличие на кислородни ваканции). [J90]
28. Оксиди с приложения в катализа (J43, J46, J55, J58, J63, J64, J65, J79) В тази група работи М. А. е участвал в изследвания на група от Института по катализ – БАН (с ръководител Донка Андреева) на смесени оксиди, подходящи за катализатори на реакцията на пълно окисление на горива (бензен). Тези материали са SeO_2 с добавени малки количества други оксиди (V_2O_5 , Al_2O_3 , други оксиди на редки земи или преходни метали), с допълнително внедрени по различни технологии Au и/или Mo атоми. Оказва се, че Рамановата спектроскопия е ценен за тези изследвания метод, тъй като чрез Рамановите спектри може да се контролира фазовия състав на сместа (прах от наночастици), както и по промяната на параметрите на някои линии в Рамановите спектри може качествено да се определи тенденцията в промяната на големината на микро(нано)кристалитите, както и количеството дефекти в тях.
29. В [J106] се изследват възможностите на Рамановата спектроскопия за хатактеризация на тънки аморфни слоеве Mn-O, тествани за електроди за електрохимично разлагане на вода. Установено е, че при подходяща температурна обработка времето на живот на електродите се удължава многократно. В температурно обработените образци е идентифицирана израснала кристална фаза кси (ζ)- Mn_2O_3 , наскоро открита и досега синтезирана само при високи налягания и температури.
30. В [J110] е изследван орторомбичен кристал α – $FeOON$ (гъотит, материал, на който се възлагат надежди за използването му заради силните му мултифероични свойства). Разпознати са ориентацията на стените му и са получени поляризирани Раманови спектри, от които е определена симетрията на наблюдаваните линии. Изследвана е температурната зависимост на тези линии при температури, съдържащи температурата на прехода антиферомагнетик-парамагнетик ($T_N = 120$ degC). Асиметричната Фано форма на силната B_{3g} линия свидетелства за силно спин-фононно взаимодействие. Внушава се, че наблюдавания фон в спектрите е с магнитен произход.

Изследвания на други материали (J41, J45, J47, J48, J49, J51, J52, J53, J57, J60, J61, J68, J69, J77, BG4). Това са работи, в които други научни колективи (от ФзФ и ФХФ на СУ, както и от няколко института на БАН) са търсили съдействие и помощ от М. А. като специалист по Раманова спектроскопия. Участието на М. А. е ограничено до получаването и анализа на Раманови спектри на различни материали, което е довело до

доизясняване или решаване на конкретен физичен проблем. Накратко ще се изброят групите(колегите) и проблематиката на работите:

31. Костадинка Гешева (ЦЛСЕНЕИ-БАН) - [J47], [J49], [J51], [J53], [J69], [J77], [J81], [J84], [J99]. Изследвани са фазовия състав и кристалинността на тънки слоеве от оксиди на преходни метали (Mo, W и Cr).
32. Милена Бешкова (тогава докторант в ИОНХ-БАН) - [J48], [J57], [J61]. Характеризирани са тънки слоеве AlN (морфология, стехиометрия, ориентация), получавани от докторанта .
33. Митра Балева (ФзФ, СУ) - [J41], [J52], [J61]. Изследвани са свойствата на CN_x тънки слоеве, както и нанослоевете Mg_2Si .
34. Евгения Вълчева (ФзФ, СУ) - [J23], [J25]. Изследвани са ориентацията и вибрационните свойства на тънки слоеве от InN и свръхрешетки GaN/AlN.
35. Михаил Тарасов (ИМК-БАН). Изследван е фазовият състав на геоложки проби (монацит и циркон). Изследвани са възможностите на Рамановата спектроскопия и дифракцията на обратно разсеяни електрони за характеризация на кристалността на циркон, променена от естествени радиационни източници (уран), във връзка с приложението им за геодатиране и имобилизация на радиоактивни отпадъци. [C8], [C9], [C10].
36. Ирина Стамболова (ИОНХ-БАН) – [C4], [J107], [J119]. Изследван е фазов състав и кристалинност на тънки слоеве TiO_2-SnO_2 и TiO_2 , легиран с фосфор.
37. Цецо Душкин (ФХФ, СУ) - [J45]. Изследвана е зависимостта на фотолуминесцентните свойства на наночастици CdS/ZnS от техния размер.
38. Любомир Славов (тогава докторант в ИЕ-БАН) - [J68]. Изследван е фазовия състав на магнитни наночастици (съдържащи железни оксиди) във ферофлуиди.
39. Елена Татарова (Instituto Superior Tecnico, University of Lisbon, Portugal) – [J86], [J89], [J93], [J96], [J100], [J101], [J103], [J104], [J108], [J109], [J111], [J112], [J118], [J119], [J120], [J122], [J125]. Изследвани са оптималните параметри за синтез на различни графеноподобни материали - получаващи се в резултат на разлагането на различни въглеродороди в аргонова микровълнова плазма – нелегирани и азотно легирани свободни графенови „листове“ (прахообразен графен), както и отложени върху никелова пяна и други подложки. Качеството на получените графеноподобни проби е изследвано с Раманова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия с високо разрешение и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. От параметрите на линиите в Раманови спектри (положение и ширина на линиите и техните относителни интензивности) може да се определя емпирично качеството на графеновите „листове“ (типичен диаметър(размер), брой графенови равнини в един „лист“, наличие на дефекти).
40. Ruth Hinrichs (UFRGS, Porto Alegre, Brazil). Изследвани са голям брой (170) домени витринит от различни по ранг (от лигнитни до антрацитни, 35 образеца) въглища. От едни и същи места са измерени коефициентът на отражение (стандартен метод за определяне на ранга на въглища) и Рамановият им спектър. Построена е емпирична зависимост между ширината и честотата на

двете доминиращи линии (т. нар. D- и G-линия) в Рамановите им спектри и коефициента на отражение. Показано е, че Рамановата спектроскопия (при подходящи калибровки) може да се използва като алтернативен експресен и не по-лош по точност метод за определяне на ранга (типа) на въглища от досега използвания и стандартизиран метод чрез определяне на коефициента на отражение ISO 7404-5, 2009. [J91]

Следва да се отбележи, че представените публикации в български списания имат принос към методиката на обучение по физика в средното училище, тъй като по правило представените теми от национални състезания и олимпиади по физика съдържат нови авторски задачи. Особено предизвикателство е съставянето на задачи за т.нар. “специална тема”, където задачите по съдържание и трудност трябва да съответстват на тези от Международната олимпиада по физика.

Струва си да се отбележат следните авторски задачи на М.А.:

- теоретични: “Призма на Литров” (BG2), “Точки на Лагранж” (BG5), “Кубичен кристал” (BG5), “Планкова дължина, време и маса. Радиус на черна дупка” (BG7), “Токове на Фуко” (BG9), “Махало – нелинейност и затихване” (BG11), “Клистрон” (BG11), “Подскачане на топче за тенис на маса” (BG17), „Турбореактивен двигател“ (2021)

- експериментални: “Определяне на земното ускорение с топче за голф”, “Проверка на закона на Стефан-Болцман с лампа за джобно фенерче”, “Измерване на капацитет с омметър и часовник” (BG8), “Измервания със стреличка за дартс” (BG8)