

## 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 поляризираните 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 20 години, спомага и популяризира използването на този метод от цялата българска колегия (вкл. от други университети и институти от БАН). В зависимост от типа на изследваните вещества работите могат да се разделят на следните групи:

1. *Оксиди с перовскитоподобна кристална структура*
2. *Оксиди с шпинелна кристална структура и структура тип  $Mg_3TeO_6$*
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.

52 от общо 101-те статии, публикувани в международни списания, са в съавторство с колеги(колективи) от институти на БАН (ИФТТ, ИМК, ЦЛСЕНЕИ, ИК, ИОНХ, ИОМТ, ИЕ, ИФХ).

Друга група публикации (в български списания), макар от гледна точка на международните наукометрични бази данни да нямат научна стойност, 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), съдържат нови авторски задачи. За периода 2003-2013 г. (когато проф. Абрашев е бил негов ръководител), българският отбор на МОФ е спечелил 3 златни, 21 сребърни и 35 бронзови медала.

### 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- $\text{CaF}_2$  – 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  $\text{CuO}_4$  групи – произходът на линиите в Рамановите спектри е обяснен, използвайки модела на молекулния кристал – наблюдавани са линии с различна симетрия и еднаква честота (“Давидови двойници”) [J5, J9, J10].
  3. Перовскити с квазиедномерна проводимост:  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$  и  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x}$  – получени са техните Раманови спектри, изследвани са ефектите на кислородно съдържание [J14, J23].
  4. Купрати, съдържащи Cu-O вериги (тип  $\text{SrCuO}_2$ ) – 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 3 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  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , съдържащ  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  равнини и  $\text{CuO}_2$  вериги. За първи път е наблюдавано двумагнотно разсейване от Cu-O равнини (тип „spin ladders“), различни от тези в “класическите” (квази)тетрагонални купрати [J21].
  6. Получени са Рамановите спектри на слоистия хексагонален  $\text{YMnO}_3$ . 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  $\text{YMnO}_3$  и  $\text{LaMnO}_3$  (тип- $\text{GdFeO}_3$ ) – 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 ромбоедрични  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{MnO}_6$  октаедри [J27].
  9. Изследвани са промените в Рамановите спектри на легиран  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  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 поляризираните Раманови спектри на  $\text{CaMnO}_3$ . Решен е проблемът с двойникуването като са получени правила на отбор за Рамановите линии в случай на двойникуване. Въведено е упростено кристалографско описание на структурата тип- $\text{GdFeO}_3$  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 легираните 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 поляризираните Раманови спектри на  $\text{LaTiO}_3$ . 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  $Rnma$   $\text{RMnO}_3$  ( $R$  – 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  $\text{RBO}_3$  ( $B = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}$ ). Изследвана е зависимостта на коефициента на пропорционалност от усредненото  $\langle B-O \rangle$  разстояние.
16. В [J56] е наблюдавано, че при заместване на  $\text{Mn}$  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  $R-3c$   $\text{LaCrO}_3$ . Това е използвано за определяне на произхода на наблюдаваните линии.
18. В [J62] и [J70] са изследвани ефектите на подреждане по  $B$  - позиция на  $\text{Mn}$  и  $\text{Co}$  атоми върху Рамановите спектри на нелегиран и легиран с  $\text{Pb}$   $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ . Показано е, че интензивността на линиите в поляризираните 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 ферромагнитна фаза.
19. В [J71] чрез анализ на поляризационните свойства на линиите в Рамановите спектри е доказано наличие на квазитетрагонална фаза в тънки слоеве  $\text{BiFeO}_3$ ,

отложени върху  $\text{LaAlO}_3$ , 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  $Pnma$   $\text{YCrO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$ . Изказана е хипотеза (все още непроверена) за възможно силно влияние на размера на двойниците върху интензивността на някои линии в Рамановите спектри на  $\text{YMnO}_3$ .
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 B позиция върху Рамановите спектри на инверсия (обратен) шпинел  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . 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 B-позиция на инверсия шпинел  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Сравнени са и спектрите на подредената и не подредена фази.
24. В [J80] са изследвани ромбоедрични R-3 монокристали със структура тип  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ . 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  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (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 механизъмът на аномалното „омекване“ на честотите на някои модове в антиферромагнитната 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 ромбоедричната 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 K към фаза-суперструктура, характеризираща се с несъизмерима структурна модулация, така и при високотемпературния структурен фазов преход от втори род при 440 K 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.

Изследвания на други материали (J41, J45, J47, J48, J49, J51, J52, J53, J57, J60, J61, J68, J69, J77, BG9). 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:

29. 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).
30. Милена Бешкова (тогава докторант в ИОНХ-БАН) - [J48], [J57], [J61]. Характеризирани са тънки слоеве  $AlN$  (морфология, стехиометрия, ориентация), получавани от докторанта .
31. Митра Балева (ФзФ, СУ) - [J41], [J52], [J61]. Изследвани са свойствата на  $CN_x$  тънки слоеве, както и нанослоевете  $Mg_2Si$ .
32. Евгения Вълчева (ФзФ, СУ) - [J23], [J25]. Изследвани са ориентацията и вибрационните свойства на тънки слоеве от  $InN$  и свързхрешетки  $GaN/AlN$ .
33. 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. [C13], [C14], [C15].

34. Ирина Стамболова (ИОНХ-БАН) – [C9]. Изследван е фазов състав и кристалинност на тънки слоеве  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ .
35. Цецо Душкин (ФХФ, СУ) - [J45]. Изследвана е зависимостта на фотолуминесцентните свойства на наночастици  $\text{CdS/ZnS}$  от техния размер.
36. Любомир Славов (тогава докторант в ИЕ-БАН) - [J68]. Изследван е фазовия състав на магнитни наночастици (съдържащи железни оксиди) във ферофлуиди.
37. Елена Татарова (Instituto Superior Tecnico, University of Lisbon, Portugal) – [J86], [J89], [J93], [J96], [J100], [J101]. Изследвани са оптималните параметри за синтез на свободни графенови „листове“, получаващи се в резултат на разлагането на етанол в аргонова микровълнова плазма. Качеството на получения графен 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, брой графенови равнини в един „лист“, наличие на дефекти).
38. 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 макар и представените публикации в български списания от гледна точка на международните наукометрични бази данни да нямат стойност, те все пак имат някакъв 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 (въпреки че това е трудно проверимо поради огромния брой публикувани сборници със задачи по обща физика). 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)
- 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)