



**30 години
Лаборатория
“Спектроскопия на кристали”**

1987

споразумение между катедра Обща физика на ФзФ-СУ и катедра Литология и Петрография на ГГФ-СУ за обединяване на апаратура.

ЦЕЛ

създаване на съвременна база за научни изследвания и обучение в областта на Рамановата и луминесцентната спектроскопии.

ИНИЦИАТОРИ:

М. Илиев, В. Хаджиев (ФзФ), И. Вергилов (ГГФ)

Първоначална апаратура

- Троен Раманов спектрометър с микроскоп Microdil 28 (Dilor, France)
- Двоен спектрометър Spex 1403 (Spex, USA) (за Раманови и луминесцентни изследвания)
- Ar+ лазери
- Хелиев оптичен криостат, работещ на затворен цикъл (10-300 K).
- Високотемпературна оптична приставка Linkam 600 за измервания под микроскоп до 600°C

ПО-КЪСНО

други звена, а именно катедрите по Физика на кондензираната материя (ФзФ-СУ), Физика на полупроводниците (ФзФ-СУ), Института по Приложна минералогия (БАН), Централната Лаборатория по Слънчева енергия и Нови Енергийни Източници (СЕНЕИ-БАН) и Висшето Училище по Транспорта също допринесоха с научно оборудване.

Научна тематика - I

Създаването на лабораторията съвпадна с откриването на нов клас от материали – **високотемпературните свръхпроводници**. Изследването на тези и сродните на тях материали със средствата на Рамановата спектроскопия стана на този етап основно научно направление на лабораторията, макар че бяха изучавани и други материали, а също така бяха използвани и други експериментални методи. Научните изследвания по тази тематика бяха подпомогнати от договори с Комитета за наука, а по-късно и от Фонда за научни изследвания и Европейския съюз (CIPA-СТ93-0032).

По тази тематика в периода 1991-1997 в лабораторията бяха подготвени и защитени 4 докторски дисертации и няколко дипломни работи.

Научна тематика - II

Понастоящем изследванията в лабораторията са силно диверсифицирани и включват широка гама материали като:

- **Strongly correlated transition metal oxides;**
- **Carbon based materials, such as nanotubes and graphene;**
- **Materials for photovoltaic applications**
- **Catalytic materials;**
- **Minerals**
- **Semiconductors**
- **Photochemistry and photobiology materials**

Докторанти и студенти

Участието им в научните изследвания бе от първостепенно значение за развитието на лабораторията

докторанти

- Марушка Сендова
- Мирослав Абрашев
- Геновева Златева
- Яна Атанасова
- Виктор Иванов
- Люси Недялкова
- Петър Рафаилов
- Катерина Стоичкова
- Нено Тодоров
- Силвия Абарова

- Георги Богачев
- Владимир Хаджимитов
- Драгомир Матеев

дипломанти

- Мариан Цолов
- Атанас Аргиров
- Драгомир Матеев
- Леонид Калев
- Петър Рафаилов
- Иван Иванов
- Гергана Илиева
- Катерина Стоичкова
- Силвия Абарова
- Нено Тодоров
- Велислава Борисова

Международно сътрудничество

Лабораторията по спектроскопия на кристали в годините на съществуването си установи плодотворно международно научно сътрудничество с научни институции и/или университети в Германия, Гърция, Франция, САЩ, Португалия, Испания, Сърбия и Канада.

Лабораторията, представяна от В. Хаджиев, бе част от мултинационален изследователски проект върху високотемпературните свръхпроводници и сродните им съединения СІРА-СТ93-0032, финансиран от ЕС.

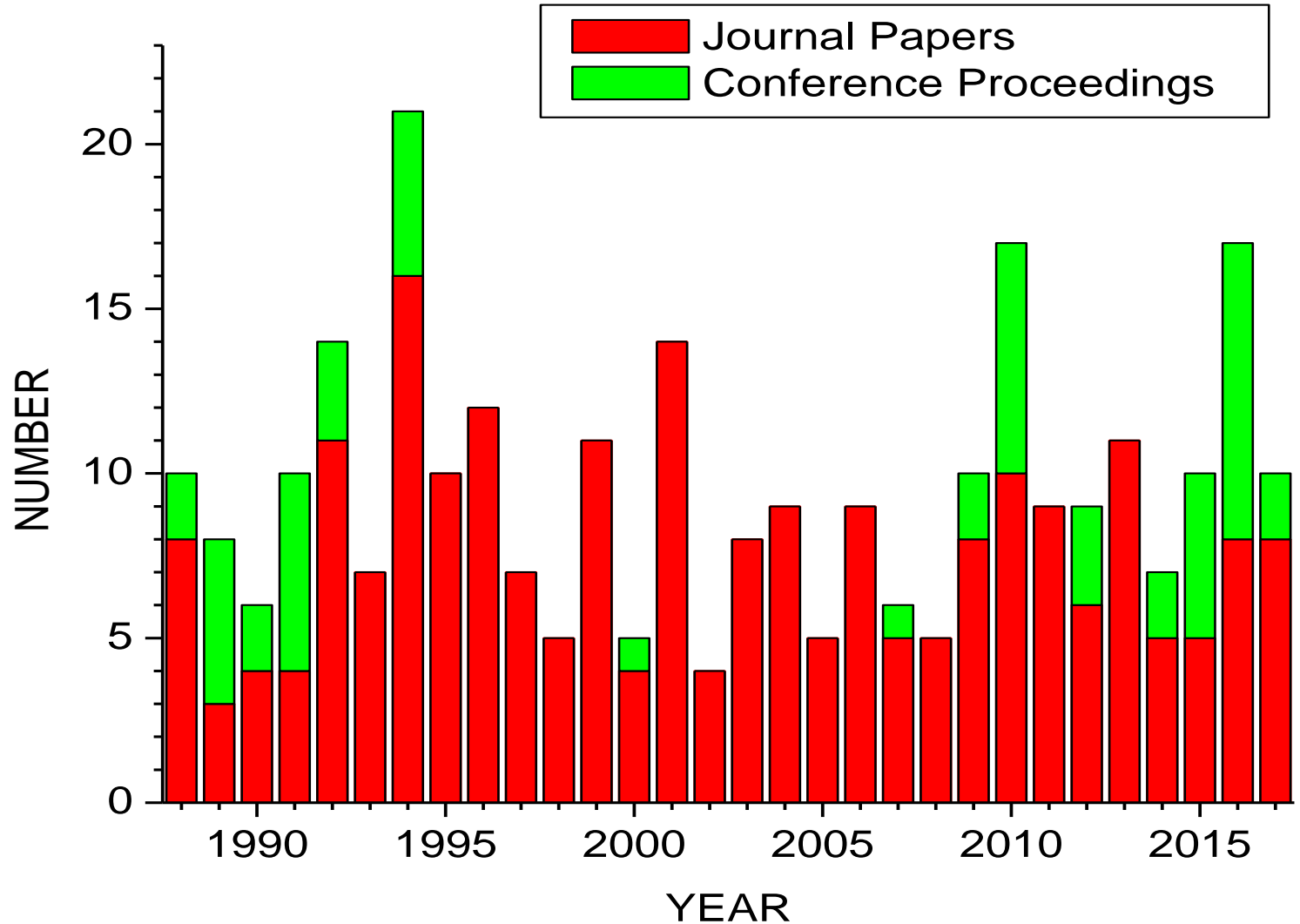
За научните им достижения В. Хаджиев (1990), М. Илиев (1992) и М. Абрашев (1995) получиха Хумболдтови стипендии за работа в Германия по свои проекти. За двустранното сътрудничество М. Илиев и М. Абрашев получиха през 2012 награда от Американското Физическо Дружество (APS).

Международно сътрудничество

Лабораторията е партньор в два проекта по програмата РИЛА за двустранно сътрудничество с Франция през 2005-2007 г. и 2017-2019 г. с ръководител доц. В. Иванов.

В сътрудничество с Института по материали Жан Руксел в гр. Нант, Франция, в лабораторията са подготвени и защитени две дисертации по програмата CoTutelle на френското правителство за докторантури с двойно ръководство (В. Иванов – 1997 г. и Н. Тодоров – 2015 г.)

286 PUBLICATIONS FOR THE PERIOD 1988-2017:
231 IN PEER-REVIEWED JOURNALS + 55+ IN CONFERENCE PROCEEDINGS



286 PUBLICATIONS FOR THE PERIOD 1988-2017:

231 IN PEER-REVIEWED JOURNALS + 55 IN CONFERENCE PROCEEDINGS

Acta Chimica Slovenica (1)	J. Mat. Sci Electronics (2)	Physics Procedia (1)
Appl. Catalysis B (3)	JMMM (1)	phys. stat. sol. (a) (3)
Appl. Catalysis A (4)	J. Molecular Liquids (1)	phys. stat. sol. (b) (2)
Appl. Phys. Lett. (2)	J. Noncryst. Solids (5)	phys. stat. sol. (c) (1)
Appl. Surf. Sci. (3)	J. Nanosci. Nanotech. (3)	Phys. Chem. Minerals (3)
Biophysical Chemistry (1)	J. Optoelect. Adv. Mat. (7)	Phys. Chem. Glasses (2)
Biopolymers (1)	J. Photochem Photobiology (4)	Phys. Rev. B (22)
Bulg. J. Phys. (1)	J. Phys. C (1)	Phys. Rev. E (1)
Catalysis Today (1)	J. Phys. D: Appl. Phys. (2)	Plasma Sources Sci. Technol. (1)
Colloids & Surfaces (2)	J. Phys.: Cond. Matter (9)	Powder Technology (1)
Crystal Growth Tech. (1)	J. Phys. Chem. Solids (2)	Proc. Electrochem. Soc (1)
Current Topics Catalysis (1)	J. Raman Spectroscopy (7)	Russ. J. Inorg. Chem. (6)
Current Opinion Biotech. (1)	J. Spectroscopy (1)	Scientific Reports (1)
Diamond & Related Mat. (1)	J. Solid State Chem. (2)	Semicond. Sci. Tech. (2)
Diamond Films (1)	J. Vacuum Sci. Tech. (1)	Semiconductors (1)
Doklady BAN (4)	Inorganic Materials (1)	Solar Energy Mat. (1)
Eur. J. Mineralogy (2)	Material Chem. Phys. (1)	Solid State Communications (9)
Energy Procedia	Mediterranean J. Physics (1)	Solid State Sciences (2)
J. Alloys. Compounds (1)	Mat. Res. Bull. (3)	Solid State Phenomena (1)
J. Appl. Phys. (4)	Mat. Sci. Eng. B (8)	Solid State Sciences (1)
J. Chem. Soc. (1)	Mineralium Deposita (1)	Superlattice Microsurf. (1)
J. Crystal Growth (3)	Nucl. Instr. Methods (3)	Thin Solid Films (11)
J. Luminescence (1)	Optical & Quantum Electronics (1)	Vacuum (8)
J. Mat. Chem. A (2)	Optical Materials (2)	Zeitschrift Krist. (1)
J. Mat. Sci. Lett. (2)	Plasma Processes Polymers (3)	Zeolites (2)
Materials Science (3)	Physica C (20)	

Най-цитирана работа (444 цитата според Google Scholar, 320 цитата според Web of Science)

V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, I. V. Vergilov "The Raman spectra of Co₃O₄", J. Phys. C-Solid State Phys. 21, L199 (1988)

LETTER TO THE EDITOR

The Raman spectra of Co₃O₄

V G Hadjiev†, M N Iliev† and I V Vergilov‡

† Faculty of Physics, Sofia University, 1126 Sofia, Bulgaria

‡ Faculty of Geology, Sofia University, 1000 Sofia, Bulgaria

Received 5 January 1988

Abstract. The Raman spectra of single-crystal Co₃O₄ have been measured at 312 K. Five Raman-active modes were found and identified at 194, 482, 522, 618 and 691 cm⁻¹.

Co₃O₄ crystallises in the normal spinel structure Co²⁺(Co³⁺)₂O₄²⁻ (space group O_h²) with Co²⁺ and Co³⁺ placed at tetrahedral and octahedral sites, respectively (Roth 1964). The primitive unit cell contains 14 atoms. The reduction of the 42-dimensional representation Γ of the vibrational modes at $k = 0$ into irreducible representations of the factor group O_h gives (Rousseau *et al* 1981)

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u}. \quad (1)$$

The A_{1g}, E_g and the three F_{2g} modes are Raman active. From the five F_{1u} modes four are infrared active and one is an acoustic mode. The remaining F_{1g}, 2A_{2u}, 2E_u and 2F_{2u} modes are inactive.

Recently Shirai *et al* (1982) reported the Raman spectrum of Co₃O₄. Four (A_{1g}, E_g and 2F_{2g}) of the five Raman-active modes were observed and identified.

The present work reports the complete set of Raman spectra of Co₃O₄ as obtained with an optical multichannel spectrometer Microdil 28 (Dilor) equipped with a microscope. An objective with $\times 50$ magnification was used both for focusing the excitation light (514.5 nm) and for collecting the scattered light. Crystals grown by the vapour transport method with a maximum size of 0.2 mm were used.

The Raman spectrum of Co₃O₄ was taken in the back-scattering configuration from the (111) as-grown surface. The Raman lines were also detected in the anti-Stokes region. This enables us to determine more precisely both the positions of the phonon lines and the temperature of the sample during the measurement (Poulet and Mathieu 1970). The positions and the widths (FWHM) of the Raman lines are listed in table 1.

The assignment of the phonon symmetries is based on the results of factor-group analysis of the lattice vibrations of the spinel structure. Simple calculations for back scattering from the (111) surface show that the scattering cross section should not depend on the rotation of the crystal surface around the propagation direction of the incident light. It should, however, vary with the angle φ between the incident and scattered

Table 1. Line positions and widths (FWHM) of the Raman-active phonon modes of Co₃O₄ at 312 K.

Phonon mode	Wavenumber (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
F _{2g}	194.4	4.9
E _g	482.4	6.0
F _{2g}	521.6	9.5
F _{2g}	618.4	6.7
A _{1g}	691.0	6.2

polarisations according to the relations

$$I \sim \begin{cases} \cos^2 \varphi & \text{for } A_{1g} \\ \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1 & \text{for } E_g \\ 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi & \text{for } F_{2g}. \end{cases} \quad (2)$$

The Raman spectra for parallel and crossed polarisation configurations are shown in figure 1. The polarised Raman spectra were corrected according to the depolarisation properties of the light smearing optics (Bremard *et al* 1985). The selection rules (2) are satisfied within the experimental error for all Raman lines. The phonon symmetries determined in this work are in agreement with those given by Shirai *et al* (1982). Our spectra, however, are shifted towards the lower wavenumbers by up to 8 cm⁻¹. This difference is probably due to the higher temperature of the sample in our experiments. We measured the position of the line at 691 cm⁻¹ in the temperature range between 300 and 400 K and estimated a temperature coefficient of 3.9×10^{-2} cm⁻¹ K⁻¹, i.e. values close to those of Shirai *et al* (1982) are to be expected near the liquid-nitrogen temperature.

Co₃O₄ undergoes an antiferromagnetic transition at 40 K (Roth 1964). The temperature changes in the Raman spectrum of Co₃O₄ and a possible scattering from magnons in the antiferromagnetic phase are under study now.

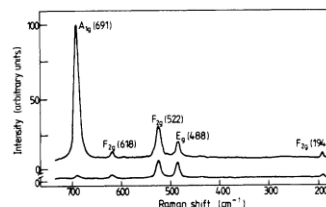
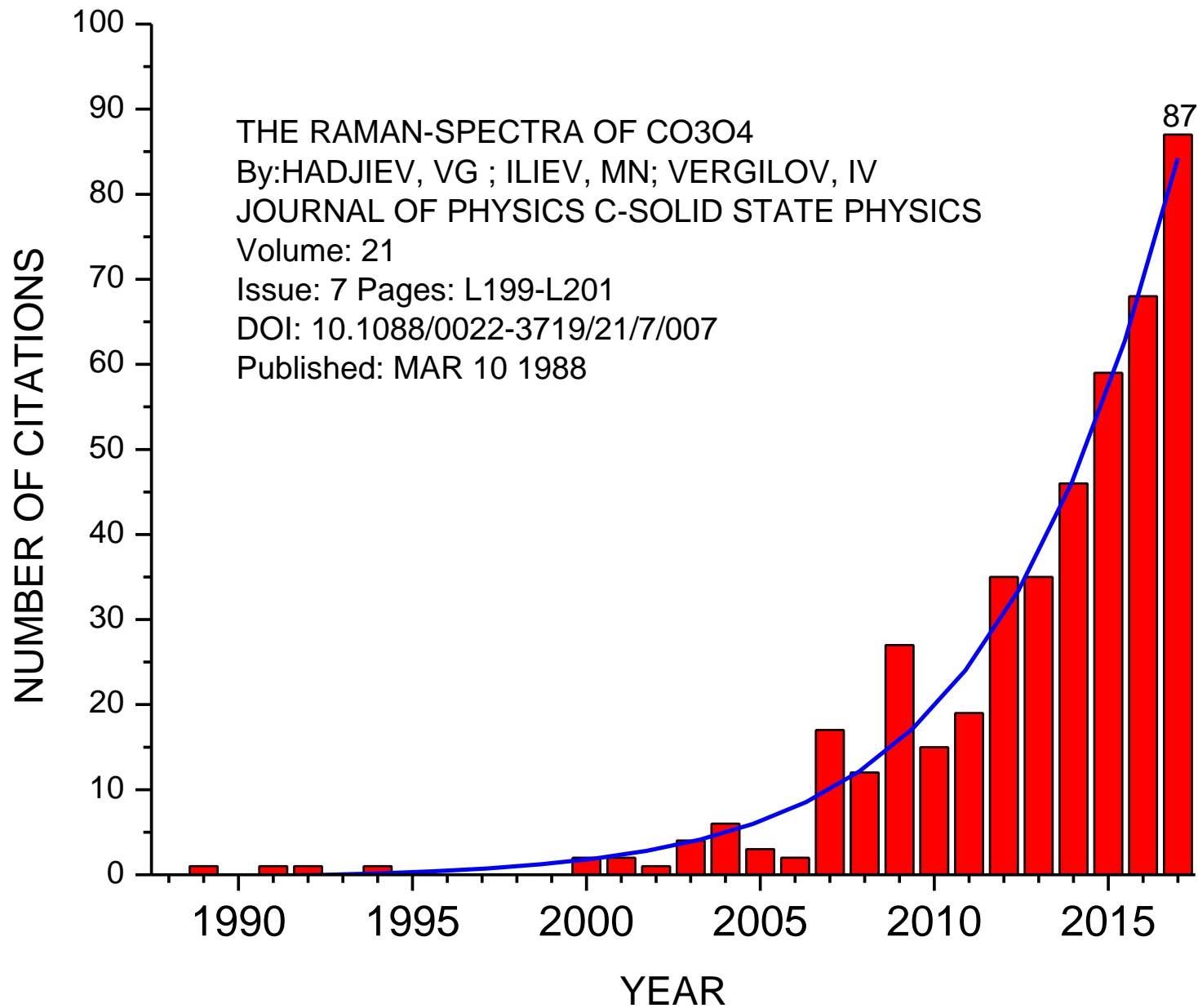


Figure 1. Polarised Raman spectra of Co₃O₄ at 312 K for parallel (top curve) and crossed (bottom curve) scattering polarisations. The λ_{ex} = 514.5 nm line of an Ar⁺ laser was used for excitation.

References

- Bremard C, Dhameincourt P, Laureys J and Turrell G 1985 *Appl. Spectrosc.* **39** 1036-9
- Poulet H and Mathieu J P 1970 *Spectres de Vibration et Symétrie de Cristaux* (Paris: Gordon and Breach)
- Roth W L 1964 *J. Phys. Chem. Solids* **25** 1-10
- Rousseau D L, Bauman R P and Porto S P S 1981 *J. Raman Spectrosc.* **10** 253-90
- Shirai H, Morioka Y and Nakagawa I 1982 *J. Phys. Soc. Japan* **51** 592-7



Лабораторията днес – поглед отвън

- Под ръководството на Мирослав Абрашев (от 1997), активно подпомаган от Георги Богачев, Нено Тодоров, Виктор Иванов и Атанаска Андреева, лабораторията по Спектроскопия на кристали продължи да се развива и утвърждава най-вече като Раманова лаборатория, сравнима и с апаратура, и с качеството на изследванията с най-добрите подобни звена в света.
- Нетипично за българска (и не само) лаборатория, тази е отворена и за изследователи от външни за ФзФ звена, като най-активни в това отношение са колеги от ИФТТ-БАН, ЦЛ-СЕНЕИ-БАН, ИПМ-БАН, ИЕ-БАН. Това е много положително, но би трябвало тези институции да имат по-съществен принос и в обновяването и поддържането на материалната база.
- За запазване потенциала на лабораторията е крайно необходимо привличане на студенти и докторанти. За целта следва да се подобри видимостта на лабораторията в рамките на ФзФ, ФХФ и ГГФ.