

АВТОРСКА СПРАВКА

за приносния характер на трудовете
на Йовка Косева

Основните научни направления на изследователската ми дейност са две: израстване и охарактеризиране на монокристали и синтезиране и охарактеризиране на наноразмерни прахове.

1. Израстване и охарактеризиране на монокристали

Монокристалите намират широко приложение в съвременните технологии. Те са предпочитани пред поликристалните материали, защото се отличават със строго определени характеристики, които зависят единствено от степента на съвършенство на кристала. Съществуващата анизотропия на физичните им свойства по различните кристалографски направления разкрива допълнителни възможности за приложение в сравнение със съответните поликристални материали.

Един от най-широко използваните методи за израстване на монокристали е flux методът (израстване от високотемпературни разтвори). Широкото му използване се дължи на факта, че голяма част от веществата с интересни за практиката свойства са инконгруентнотопими и едновременно с това са неразтворими във вода и други класически разтворители. В тези случаи, както и в редица случаи на вещества с твърде висока температура на топене и вещества с фазови преходи, flux методът е най-подходящ за получаване на монокристали. Все по-широкото използване на този метод през последните 20 години се дължи и на непрекъснатото усъвършенстване на апаратурите за израстване и оптимизиране на съответните технологии. От метод, използван преди всичко за идентифициране на нови фази в многокомпонентни системи, той се превърна в метод за производство на кристали за различни приложения. Разбира се, методът продължава да бъде широко използван и за изследване на високотемпературни системи с цел откриване на нови фази.

Успешното прилагане на метода за израстване на монокристали изисква познаване на областите на кристализация на веществото в различни разтворители, както и ред

физикохимични параметри на високотемпературните разтвори в рамките на тези области – разтворимост, степен на пресищане, вискозитет, плътност, летливост и т.н. В зависимост от конкретната изследователска задача, с цел оптимизиране на условията за израстване на монокристалите или подобряване на физичните свойства на последните, бяха изследвани редица системи.

1.1. Монокристали за оптични и лазерни приложения

Калиев титанилфосфат, KTiOPO_4

Монокристалите от калиев титанилфосфат притежават уникални нелинейно-оптични свойства. В комбинация с високия праг на разрушение, ниската оптична абсорбция в инфрачервената и видимата области на спектъра, голямата ъглова ширина на синхронизация, слабата зависимост на ъгъла на синхронизъм от температурата и нехигроскопичността, те намират широко приложение в лазерната техника и оптоелектрониката. Основно монокристалите от калиев титанилфосфат се използват като удвоители на лъчението на YAG:Nd лазер, но се използват също и за изработването на вълноводи, Q-ключове, смесители на лазерно излъчване и други модулатори, за направата на твърдотелни лазери, излъчващи в зелената и синята област на спектъра.

В публикации 1 и 2 е описано подробно изследването на концентрационните и температурните области на кристализация на калиевия титанилфосфат KTiOPO_4 в тройната оксидна система $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ и в четворната оксидна система $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$. До периода на публикуване на резултатите, подобни системи не са изследвани и публикувани. Измерени са вискозитетът, плътността, коефициентът на термично разширение и летливостта на разтворите. На базата на получените експериментални данни са избрани най-подходящите разтвори за израстване на монокристали от KTiOPO_4 . За тройната оксидна система това са разтвори със съотношение между $\text{K}_2\text{O:P}_2\text{O}_5=0.7:0.3$, а за четворната оксидна система това съотношение е $\text{K}_2\text{O:P}_2\text{O}_5=0.9:0.1$. Израстването на монокристали от двете системи показва, че присъствието на WO_3 в разтвора повишава скоростта на израстване 4-5 пъти. Кристал с размери 1 см с високо качество може да бъде получен за 6-7 денонощия вместо за 30-35 денонощия.

Освен системните изследвания, целящи оптимизиране на условията за израстване на монокристали от калиев титанилфосфат, бяха изпълнени и редица изследвания по посока на одобряване на физичните и оптичните свойства на монокристалите чрез подходящото им дотиране с различни йони. Във всеки от тези случаи оптималните условия за получаване на дотираните монокристали бяха експериментално определяни.

За направата на вълноводи от KTiOPO_4 трябва да се понижи йонната проводимост на калиевия титанилфосфат. За направата пък на лазерни устройства, излъчващи в синята област на спектъра трябва да се разшири областта на прозрачност на материала. Беше установено, че това е възможно чрез дотиране с четиривалентни йони на мястото на титана. Друг възможен начин е чрез дотиране с тривалентни йони на мястото на титана или чрез комбинирано дотиране или заместване.

Публикации 5 и 7 описват експериментите по дотирането на монокристали от KTiOPO_4 с четиривалентни йони – Ge^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} при концентрации 1, 3 и 5 mol% спрямо концентрацията TiO_2 в разтвора с цел понижаване на йонната проводимост. Определени са концентрациите на дотиращите елементи в кристалите, както и коефициентът им на разпределение между кристала и стопилката. Установено е тяхното влияние върху скоростта на израстване на кристала, параметрите на елементарната клетка, йонната проводимост и оптичните характеристики на материала. Кристалите са израствани чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и чрез кристализация върху зародиш от волфрамсъдържащи разтвори. Определени са оптималните условия за израстването на кристалите като температурен гредиент в разтвора, температурен режим на охлаждане и скорост на въртене на зародиша. Получените кристали при продължителност на процеса на израстване 5 дни, са с добро качество и подходящи размери за по-нататъшно охарактеризиране. Според експерименталните резултати най-подходящ коефициент на разпределение за получаване на хомогенни кристали има Zr^{4+} йона. Измерванията показваха очакваното редуциране на йонната проводимост.

Дотирането на монокристали от KTiOPO_4 с тривалентни редкоземни йони също може да намали йонната проводимост на материала заради по-малкия йонен заряд на дотиращия йон. Това е възможност също за разширяване на абсорбцията към

близката ултравиолетова област на спектъра. Допълнително е възможна появата на удвояване на собственото излъчване, тъй като Nd^{3+} е лазерноактивен йон.

Публикация 6 описва експериментите по дотиране на монокристали от KTiOPO_4 с тривалентни редкоземни йони (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) на мястото на титана.

Намерена е концентрационната и температурната област на съществуване на фазата калиев титанилфосфат KTiOPO_4 в четворната оксидна система $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{RE}_2\text{O}_3$, където $\text{RE}=\text{Nd}$, Tb , Er , при концентрация на Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Tb_4O_7 съответно 6, 5.5 и 3 mol% на мястото на титана. Установена е максималната концентрация на дотиращите елементи, при която се запазва фазата KTiOPO_4 . Тази концентрация е 6 mol% за Nd_2O_3 . Определени са концентрациите на дотиращите елементи в монокристалите, коефициентът им на разпределение между кристала и стопилката и параметрите на елементарната клетка.

Проведени са експерименти по комбинирано дотиране на монокристали от KTiOPO_4 с тривалентен редкоземен йон Nd^{3+} и едновременно с Al^{3+} или Nb^{5+} на мястото на Ti^{4+} ; Rb^+ или Na^+ на мястото на K^+ ; Si^{4+} или S^{6+} на мястото на P^{5+} при еднаква концентрация на двата дотиращи йона. Определени са концентрациите на дотиращите елементи, коефициентът им на разпределение между кристала и стопилката и параметрите на елементарната клетка. Установено е влиянието на втория дотиращ йон върху концентрацията на неодим в кристалите. Експериментите показаха, че за предпочитане като втори дотиращ йон е този с близък йонен радиус и по-голям товар. Такива йони са Nb^{5+} , Rb^+ и S^{6+} . Описани са и експерименти по дотиране на монокристали от кристалографски аналози на KTiOPO_4 ($\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{TiOPO}_4$, RbTiOPO_4 , $\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{TiOPO}_4$, $\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{TiOPO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{TiOPO}_4$) с редкоземни йони (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) на мястото на титана. Определена е концентрацията на дотиращия йон и е установена зависимостта ѝ от състава на матрицата.

Кристалите са израствани чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и чрез кристализация върху зародиш.

Измерванията на физичните характеристики показаха стръмна граница на абсорбционната крива.

От изследванията на други автори беше установено, че дотирането на монокристали от KTiOPO_4 с ниобий на мястото на титана и калия води до разширяване на

прозореца на прозрачност на материала към синята област на спектъра, като същевременно увеличава оптичното лъчепречупване. От друга страна обаче, това дотиране води до оптична нехомогенност и дефекти в кристалите, до бавен растеж по оста „а” и получаване на пластини. Това създава проблеми при изрязването на оптични елементи с определена ориентация.

В публикация 9 са описани експерименти по дотиране на монокристали от KTiOPO_4 едновременно с ниобий и германий. Вторият йон има за цел да стабилизира структурата. Изборът му се базира на изследванията, описани в публикации 5 и 7. Кристалите са израствани чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и чрез кристализация върху зародиш от волфраматни разтвори. Изследвано е влиянието на концентрацията на дотиращите йони върху хабитуса на кристалите. За израстване върху зародиш са използвани концентрации от 5 mol% за двата дотиращи йона. За разлика от дотирането само с ниобий, дотираните с ниобий и германий кристали са изометрични и със сравнително добро качество.

1.2. Монокристали от свръхпроводникови материали

Стронциев титанат, SrTiO_3

След откриването на високотемпературната свръхпроводимост беше установено, че параметрите на кристалната решетка на стронциевия титанат са близки до тези на оксидните свръхпроводникови материали. Това го превърна в предпочитан материал за подложка при получаването на епитаксиални свръхпроводникови тънки слоеве. Поради високата температура на топене на веществото (1910°C), е за предпочитане монокристали да бъдат израствани от високотемпературни разтвори.

В публикация 3 са описани изследванията върху температурната и концентрационната области на съществуване на SrTiO_3 в четворната оксидна система $\text{SrO-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ при три различни съотношения между Li_2O и B_2O_3 – 35:65, 50:50 и 65:35. Установено е, че с намаляване на концентрацията на B_2O_3 в разтвора, разтворимостта на SrTiO_3 значително намалява и областта на съществуване на фазата се измества към по-богатата на SrO област. Кристалите са израствани чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и са подходящи за подложки за свръхпроводникови тънки слоеве.

La₂CuO₄

Този материал беше определен като обещаващ свръхпроводник. За детайлно изследване на физичните му характеристики бяха необходими монокристални образци.

Изследването на фазовата диаграма La₂CuO₄-0.8CuO чрез диференциален термичен анализ ни даде информация за възможностите за израстване на монокристали от този разтворител. Областта на устойчивост на фазата La₂CuO₄ е до 30 mol% в споменатата система. Монокристалите са получени чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и са с размери 10x8x6 mm. Беше установена свръхпроводимост на монокристалите след третирането им при сравнително висока температура и кислородна среда под високо налягане. Експериментите са описани подробно в публикация 4.

1.3. Монокристали от нови съединения с йонна проводимост

Стронциево литиево титанов оксид, SrLi₂Ti₆O₁₄

Това съединение беше получено за първи път при изследването на четворната оксидна система SrO-TiO₂-Li₂O-V₂O₃ при съотношения между Li₂O и V₂O₃ = 50:50 и 65:35. Областта на устойчивост на фазата е тясна, граничи с областта на съществуване на фазата SrTiO₃ и е отместена към по-богатите на TiO₂ състави. От една страна, това съединение е интересно само по себе си като нова неизвестна до този момент фаза. От друга страна, наличието на литиеви йони предполага висока йонна проводимост. За разчитане на структурата и за изследване на свойствата бяха необходими монокристални образци. В публикация 8 са описани експериментите по израстването на монокристалите, както и разчитането на структурата на съединението. Монокристалите са получени чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация върху платинова сонда в разтвора. Получените кристали с размери от 2-3 mm бяха с достатъчни размери и добро качество, за да бъдат използвани за структурните определения. Изследванията на други автори потвърдиха, че материалът е с висока йонна проводимост и може да бъде използван в литиево-йонните батерии.

Структурни аналози на $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$

В публикация 10 са описани експериментите по израстването на монокристали от структурни аналози на $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (стронцият беше заместван с барий, олово или калций). Интересът към тези съединения е предизвикан от възможността за приложението им като йонни проводници и електрохимични газови сензори. Разчитането на структурата им е ключ към оптимизиране на свойствата им. В литературата има някои изследвания за бариевото съединение, получено чрез класически твърдофазен синтез. Оловното съединение не беше получавано до момента на нашите изследвания.

За израстването на кристалите бяха определени съответните температурни и кристалizacionни области на съществуване на фазите $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ в тройната оксидна система $\text{MO-TiO}_2\text{-LiBO}_2$. Кристалите бяха получени чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация и са с размери от няколко милиметра.

Опитите за получаване на заместено с калций съединение не бяха успешни. След внасянето на повече от 8 mol% Ca в разтвора не беше установена област на съществуване на фазата $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.

$\text{SrLiCrTi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{SrLiFeTi}_4\text{O}_{11}$

Тези два титаната са получени за първи път от нас. Интересът към този клас съединения се дължи на възможността за използването им в различни електрохимични устройства, като материали за електроди в презареждащи се батерии. Получени са при изследване на възможностите за заместване на титана в $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ структура от йон на преходните метали. Изследвани бяха системите $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-LiBO}_2$ и $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-LiBO}_2$. Монокристали бяха получени чрез бавно охлаждане и спонтанна кристализация. Експериментите по получаването на монокристалите, както и структурното охарактеризиране на съединенията $\text{SrLiCrTi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{SrLiFeTi}_4\text{O}_{11}$ са описани детайлно в публикация 11.

2. Синтезиране на нанопрахове

Получаването на високоплътна прозрачна керамика е сравнително ново направление в областта на материалознанието. Едно от приложенията на такава керамика е в оптиката, електрониката и лазерната техника. Керамиката е със същия химичен

състав като монокристал, но притежава изотропност на свойствата във всички направления. Материалите са оптически хомогенни, което предполага по-висок праг на разрушение. Освен това могат да бъдат получавани елементи с желан размер и форма. Не на последно място, керамиката е по-евтина.

Пример за прозрачна керамика в областта на лазерната техника е $Y_3Al_5O_{12} \cdot Nd$, заместваща най-широко използвания монокристал като лазерно активен елемент.

Получаването на високоплътна прозрачна керамика е свързано със синтезирането на нанопрахове от желаната фаза, получаване на високоплътна маса и синтероването на тази маса до непориозна керамика. За доброто уплътняване на керамиката е важен средният размер на частиците и тяхното разпределение по размер. Ето защо контролирането на размера на частиците при получаването на наноразмерните прахове също е много важно. Като правило при класическия твърдофазен синтез се получават частици с много различни размери. Затова се използват методи на меката химия.

2.1. Алуминиев волфрамат, $Al_2(WO_4)_3$

Това съединение е с ред важни приложения. То притежава Al^{3+} йонна проводимост с потенциално приложение в презареждащите се батерии. Ниският коефициент на термично разширение е възможност за потенциално приложение в производството на специални керамики. Освен това при дотиране с Cr^{3+} йони съединението е перспективен материал за пренастройваеми лазери.

Израстването на монокристали от $Al_2(WO_4)_3$ е ограничено заради изпарението на WO_3 , заради ниската скорост на процеса на израстване и заради анизотропния растеж на кристалите. С получаването на прозрачна керамика могат да се избегнат посочените проблеми. Първият етап от изпълнението на подобна амбициозна задача е синтезирането на нанопрахове с подходящи размери, морфология и разпределение по размер на частиците.

Публикация 13 е посветена на получаването на $Al_2(WO_4)_3$ чрез зол-гел метода, известен като модифициран метод на Печини. Материалът не е получаван по този метод до момента на публикуване на резултатите. Като комплексообразувател беше използвана лимонена киселина, а като гелиращ агент - етиленгликол. За съжаление

чиста фаза се получава при доста висока температура и продължително греење – 830 °C за 36 часа, 860 °C за 12 часа, 900 °C за 6 часа. Това води и до наедряването на частиците и силната им дисперсия по отношение на размера.

В публикация 14 са дискутирани и другите възможни методи за получаване на наноразмерни прахове – класически твърдофазен синтез със или без механоактивиране и метод на съутаяване. Експериментите показаха, че най-подходящ е методът на съутаяването. За първи път от това съединение бяха получени частици с размери 22 nm след третиране 5 часа при 630 °C и частици с размери 82 nm след третиране 5 часа при 830 °C. Частиците, получени при 630 °C са разпределени в тесен интервал по отношение на размера - 10-40 nm.

2.2. Твърди разтвори от системите $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

Синтезирането на въпросните твърди разтвори е важно поради възможността чрез промяна на химическия състав да се модифицират свойствата на основния материал, имащи отношение към приложенията – йонна проводимост, коефициент на термично разширение, диапазон на лазерна емисия. Получаването на наноразмерни прахове от тези твърди разтвори е база за по-нататъшно получаване на високоплътна и прозрачна керамика.

За първи път са получени нанопрахове от чисти и дотирани с Cr^{3+} твърди разтвори от системите $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ по метода на съутаяването. Дотиращият елемент е внесен в концентрации 1, 2 и 5 at.%.

За разлика от чистия $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, за получаването на чист $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ е необходимо строго поддържане на pH на разтвора. $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ съществува като чиста фаза в много тесен интервал – pH=2.7-2.9. При по-киселите разтвори като съпътстваща фаза се появява WO_3 , а при по-алкалните – $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. За получаването на твърди разтвори с различен състав стойностите на pH варират от 4.15 за $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до 2.8 за $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$.

Наночастици с размери 10-40 nm са получени при 550 °C за 1 час. В публикация 17 са дискутирани условията за получаване на частици с различни размери, а така също и структурните промени в реда от твърди разтвори. Орторомбичната структура се запазва при съставите от чист $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до $\text{Al}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{WO}_4)_3$. Твърдите разтвори по-богати на индий са моноклинни.

Получаването на нанопрахове от твърди разтвори от системата $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ чрез съутаяване не изисква поддържане на специално рН на разтвора. Наночастици с размери 10-70 нм са получени при 500-550 °С за 1 час. Това е описано подробно в публикация 18.

1.3. Натриево-алуминиев волфрамат, $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

Натриево-алуминиевият волфрамат е интересен материал за лазерната техника, защото притежава висока абсорбция и широк емисионен спектър. Чрез дотиране с хромни йони той е потенциален материал за направата на самонапомпващи се лазери. Съединението се топи с разлагане при 767 °С. Израстването на монокристали е затруднено заради ниската скорост на процеса на израстване и заради анизотропния растеж на кристалите.

В публикация 15 е описано подробно получаването на нанопрахове от $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$. Подобни прахове също не са получавани от други изследователи. Класическият твърдофазен синтез и зол-гел методите са неприложими поради получаването и на други волфраматни фази. Получаването чрез съутаяване при стехиометрично съотношение на компонентите също не дава чиста фаза. Като съпътстващи фази се получават различни волфрамати, които не могат да бъдат отстранени. За получаването на чиста фаза използвахме съотношение $\text{Na}_2\text{WO}_4: \text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 3:1$. Така след съутаяването се получават водоразтворими волфраматни фази. Изчистването им може да стане чрез промиване с вода след предварително стабилизиране на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ при температури над 550 °С. Термичното третиране на продукта при 600-650 °С за 1-2 часа води до получаването на добре оформени почти сферични частици с размери 40-80 нм.

Параметрите на кристалната решетка, чистотата на получените прахове, термичните им отнасяния, размерът на частиците и тяхната морфология, както и разпределението им по размер за всички нанопродукти са системно изследвани с помощта на рентгенофазови анализи, ДТА-ТГ анализи, СЕМ и ТЕМ анализи (публикации 12-18).