

**Справка за оригиналните научни приноси за участие в конкурса за заемане на академична длъжност доцент на ас. д-р Петър Цветков**

1. Алуминиево-индиеви волфрамати

Волфраматите с обща формула  $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$ , където  $Me = Y, Sc, In, Al$  или лантаниди с малък йонен радиус –  $Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  притежават свойства, определящи потенциалното им приложение в няколко направления. Монокристали от тези съединения, дотирани с  $Cr^{3+}$  притежават широк спектър на стимулирана лазерна емисия във видимия диапазон и могат да бъдат алтернатива на широко прилагания до сега лазер сапфир дотиран с титан. Получаването на качествени монокристали от последния е свързано с ред технологични трудности. Псевдослоистата структура на съединенията от тази фамилия позволява значителна подвижност на  $Al^{3+}$  йоните и поради това те са материали със забележителна катионна проводимост и приложение като различни сензори. Не на последно място  $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$  притежават изключително ниско термично разширение и са приложими като специални керамики в приборостроенето.

В работа [1] за първи път детайлно са изследвани условията за твърдофазен синтез както и подходящите високотемпературни разтворители и условия за израстване на монокристали от твърди разтвори с обща формула  $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ . Псевдослоестата структура на този тип съединения позволява значителна подвижност на  $Al^{3+}$  йоните и поради това те показват забележителна катионна проводимост с приложение като сензорни елементи. Широкият диапазон от твърди разтвори между отделните представители на този структурен клас дава възможност чрез избор на подходящ състав на твърдия разтвор да се получават волфрамати с определени свойства. По метода на Ритвелд са уточнени конкретните структурни параметри за всеки един от изследваните състави.

Крайните членове на серията  $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$  притежават фазови преходи от нискотемпературната моноклинна пространствена група  $P2_1/c$  в симетрия с орторомбична пространствена група  $Pnca$  при различна температура:  $-15^\circ C$  за  $Al_2(WO_4)_3$  и  $254^\circ C$  за  $In_2(WO_4)_3$ . С високотемпературна прахова рентгенова дифракция са определени температурите на фазов преход за състави  $In_2(WO_4)_3$ ,  $In_{1.5}Al_{0.5}(WO_4)_3$  и

$\text{In}_{1.3}\text{Al}_{0.7}(\text{WO}_4)_3$ . Тези изследвания не са включени в обсъжданата тук публикация, но са представени с постерен доклад на 5<sup>-ти</sup> Национален Кристалографски Симпозиум.

Резултатите получени от детайлното структурно характеризиране са основа за по-нататъшно подробно изследване и интерпретиране на оптичните свойства на тези съединения с оглед на тяхното възможно приложение в областта на лазерната оптика.

## 2. Германати с оливинов тип и други структури

Най-широко използваните лазери в областа на медицината във всичките и клонове са лазерите с широк спектър на излъчване в диапазона 1.1 – 1.6  $\mu\text{m}$  (eye save lasers). Това са лазери с монокристали от форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) или гранат ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), дотирани с  $\text{Cr}^{4+}$ . Израстването на монокристали от тези съединения е силно затруднено главно поради високите температури на топене (около 2000 °C). Паралелно с това поради не особено подходящите структури за заместване от хром степента на заместване е твърде ниска, а значителна част от заместващия хром е три-, а не желаният четиривалентен.

Очвидна е необходимостта от намиране а други монокристални матрици вместо посочените.

Перспективно направление в тази посока е изследването на германатни съединения, тъй като те имат няколко несъмнени предимства а именно: по-ниски температури на топене спрямо често изследваните силикати; четиривалентен германий е тетраедрична позиция с йонен радиус твърде близък до този на четиривалентния хром; в голяма част от германатите отсъстват подходящи позиции и йон за заместване от нежеланият тривалентен хром.

Изследванията на германатите от гледна точка на перспективата им за лазери са твърде оскъдни. Като пример, до момента на нашето изследване бяха изследвани само условията за получаване на монокристали от  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{LiAlGeO}_4$ ,  $\text{LiScGeO}_4$  и  $\text{LiInGeO}_4$ . В работа [3] са получени данни за термичното поведение на германати с оливинов тип структура с участието на Mg, Ca, Li, Zn, Sc, както и техни комбинации, които са от особено значение за правилния избор на метода и условията на израстване на монокристали от тях. Резултатите от значителни по обем рентгенографски изследвания показват, че нито един от изследваните германати не позволява израстването на монокристал от собствена стопилка (методи на Czochralski, Bridgman–Stockbarger, Куропoulos). Установено е, че  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  се топят конгруентно

(без разлагане) при много високи температури, като това е съпроводено със значително изпаряване на  $\text{GeO}_2$ . В допълнение  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  притежава и фазов преход. Всички останали германати се топят неконгруентно (с разлагане), като при  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$  и  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  също се наблюдават фазови преходи, което прави невъзможно израстване на монокристали от техните собствени стопилки. Основен резултат от изследването е, че за всички германати с оливинов тип структура единствено възможен начин за получаване на монокристали е по метода на израстване от високотемпературни разтвори (flux method).

В работа [5] чрез твърдофазен синтез успешно са получени  $\text{LiAlGeO}_4$ ,  $\text{LiGaGeO}_4$  и  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (хексагонална структура, SG: R3),  $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$  (тетрагонална структура, SG: I-42m),  $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (моноклинна структура, SG: C-1) и  $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  с кубична структура, като с диференциално-термичен (DTA) и рентгенофазов анализ (XRD) е изследвано тяхното термично поведение. Получените резултати са сравнени с публикуваните данни за термично поведение на германати с оливинов тип структура. Установени бяха съединения, които се топят без разлагане и нямат фазови преходи ( $\text{LiAlGeO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , и  $5\text{LiAlGeO}_4 \cdot 4\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ). За първи път е получено важно доказателство, че монокристали на тези германати биха могли да бъдат израствани от собствена стопилка.

В работа [2] са изследвани серия алкални борати:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_{1.5} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  и алкални молибдати:  $\text{Na}_2\text{O}_{1.5} \cdot \text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$  като потенциални разтворители за израстване на монокристали на германати. В резултат на изследването са намерени подходящи разтворители и е демонстрирано израстване на монокристали на някои от изследваните съединения. За отбелязване е например, че са намерени условия за израстване на монокристал от  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  при температура  $1150^\circ\text{C}$ , вместо при цитираната в литературата  $1350^\circ\text{C}$ .

### 3. Прозрачна стъклокерамика съдържаща кристална германатна фаза

В работа [4] са получавани и изследвани стъкловидни фази от системите:  $\text{CaO-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-GeO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaO-GeO}_2\text{-LiBO}_2$ . Намерени са подходящи условия за получаване на стъкло и стъклокерамика, като след рентгеноструктурното доказване на нанофазата, стъклокерamikата е изследвана за абсорбция и емисия в диапазона 1.1 – 1.6

μm. Доказана е потенциалната възможност получената стъклокерамика да се използва като твърдотелна матрица за пренастройваеми лазери.