

**Хабилитационна справка за оригиналните научни приноси
на доц. д-р Рени Йорданова**

Хабилитационната справка обхваща статиите от списъка на научни публикации от **група показатели В, показател 4**, отнасящи се до стъклообразуване в системи съдържащи MoO_3 и WO_3 и разработените структурни модели, описващи мрежата на получените нетрадиционни стъкла.

Молибдатните и волфраматни стъкла притежават разнообразие от специфични физични, термични и оптични свойства, което ги прави потенциални кандидати за практическо приложение като: аморфни полупроводници, електролити, оптични материали, нови активни среди с луминесцентни свойства. Тези стъкла показват силна абсорбируемост в ултравиолетовата област и са подходящи матрици за внедряване на активни йони с характеристична емисия във видимата област. Значимостта на молибдатите и волфраматите като матрици за активни йони се определя от протичането на безизлъчвателен пренос на заряд от MoO_n и WO_n групите към активния Re^{3+} (Nd, Sm, Eu, Tb, Dy) йон, което води до повишаване на интензитета и ефективността на емисията.

Изследванията са посветени на синтеза и структурното охарактеризиране на молибдатни и волфраматни стъкла, получаване на нови знания за аморфните мрежи (близък и среден порядък), данни за термичната стабилност, информация за връзката между състав, структура, тенденция към аморфизиране и оптични свойства. Основните резултати са свързани с разработване на подходящи схеми за възпроизводим синтез на стъкловидни материали, прилагайки метода на преохладената стопилка и използване на стъклата като изходна матрица за синтез на стъклокристални материали. Натрупването на нови експериментални факти и обобщения могат да се използват като база за прогнозиране на нови състави технологични стъкла и стъклокристални материали.

Основният проблем на тези стъкла е тяхната висока кристализационна способност. В сравнение с добре известните силикатни, боратни и фосфатни стъкла, тези стъкла могат да бъдат получени само в комбинация с други компоненти, прилагайки високи скорости на охлаждане на стопилките. Дву-, три- и многокомпонентни молибдатни и волфраматни стъкла бяха получени чрез прилагане на различни скорости на охлаждане (10^2 - 10^5 K/s) и с въвеждането на различни компоненти.

Молибдатни стъкла

Определени бяха областите на стъклообразуване в 12 молибдатни системи (табл.1). Прилагайки високи скорости на охлаждане на стопилките (10^4 - 10^5 K/s) бяха синтезирани молибдатни стъкла с участието на оксиди на преходни метали, оксиди на тежки метали и оксиди на редкоземни елементи (1,2,7). Получените аморфни образци са люспи с дебелина 10-50 μ m и дължина 0.1-3cm.

Таблица 1
Системи с определени области на стъклообразуване

MoO ₃ -CuO
MoO ₃ -CuO-Bi ₂ O ₃
MoO ₃ -CuO-PbO
MoO ₃ -Bi ₂ O ₃ -PbO
MoO ₃ -La ₂ O ₃
MoO ₃ -La ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃
MoO ₃ -Nd ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃
MoO ₃ - ZnO - V ₂ O ₅
MoO ₃ -B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃
MoO ₃ -B ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃
MoO ₃ -B ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃
MoO ₃ -B ₂ O ₃ -ZnO

Монолитни прозрачни и различно оцветени стъкла бяха получени с едновременното участие на класическия мрежообразувател B₂O₃ и оксиди на редкоземните елементи, както и с участието на ZnO (скорост на охлаждане 10²K/s), (табл. 1). При състави, съдържащи под 20 мол.% La₂O₃ беше установена област на течно - фазово разслояване (3-6). За различните състави стъкла температурата на застъкляване варира в температурния интервал 300–400°C, а температурата на кристализация е в интервала 400-500°C. Присъствието на B₂O₃ подобрява термичната стабилност на стъклата (до 600°C).

Волфраматни стъкла

Определени бяха областите на стъклообразуване в системите WO₃-ZnO-Bi₂O₃ (8) и WO₃-B₂O₃-La₂O₃ (9,10). Получени са безцветни, прозрачни във видимата област боро-волфраматни стъкла, съдържащи 20÷30 мол.% La₂O₃. Стъклата с високо съдържание на WO₃ са термично стабилни до 650°C. Ширината на забранената зона за различните състави е в интервала 3.49–3.61 eV, която намалява с увеличаване съдържанието на WO₃.

Синтезирани са монолитни прозрачни стъкла с високо съдържание на WO_3 (65-75 мол.%) в системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12). Стъклата са оцветени в светло лилаво (Nd_2O_3) и са термично стабилни до 550°C .

Огромен интерес представляват боро-бисмутатните стъкла поради техните разнообразни свойства и възможности за оптични приложения, като нелинейни оптични материали, като „host” материали за лазерно-активни йони като Eu^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и като светлинни диоди. Оптичните свойства на тези редкоземни йони могат да бъдат повлияни от структурните промени в „host” аморфната матрица. Това провокира нашия интерес към изучаване на възможностите за синтез на боро-бисмутатни стъкла с участието на WO_3 . Успешно бяха синтезирани многокомпонентни прозрачни, светло жълти стъкла от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, в които съдържанието на WO_3 е в концентрационния интервал 5–40 мол% (14, 15).

Структурно охарактеризиране на синтезираните стъкла

Структурното охарактеризиране на стъклата е проведено чрез инфрачервена (IR), Раманова, дифузно отражателна УВ-видима (UV-Vis), Рентгенова фотоелектронна (XPS) и Рентгенова абсорбционна (XAFS) спектроскопии.

При анализиране спектрите на стъклата в продължение на много години се прилага емпиричният подход развит, от Tarte и Condrate, за сравняване спектрите на стъклата с тези на съответни кристални фази. Сходството в спектрите на двете състояния на едно и също вещество се приема като пряко доказателство за това, че съществува сходство във вида и симетрията на елементарните единици изграждащи структурата им. Получените от нас спектрални данни бяха сравнени с тези на кристалните фази, присъстващи в изследваните системи и данните за тяхната кристална структура: o-MoO_3 , WO_3 , CuMoO_4 , LaMoBO_6 , ZnMoO_4 , LaBWO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и т. н. На тази основа бяха разработени структурни модели, описващи мрежата на получените стъкла. Определени бяха основните йерархични единици, изграждащи аморфните мрежи (близък и среден порядък) и тяхното изменение от състава.

Мрежата на стъкла с високо съдържание на MoO_3 (80-90 мол.%) е изградена основно от полиедри с високо координационно число, MoO_6 свързани с мостови връзки Mo-O-Mo и смесени връзки от вида Mo-O-Me ($\text{Me}=\text{Cu, Zn, Bi, Pb, Ln}$). Спектрално беше доказано, че добавянето на втори компонент към MoO_3 причинява разкъсване на

връзките между ръбово свързаните MoO_6 групите (Mo_2O_2 връзки), които са характерни за структурата на кристалния орторомбичен o-MoO_3 . Формира се мрежа от върхово свързани октаедри, Mo-O-Mo . С вариране на състава на стъклата се наблюдава една динамична промяна във вида и съотношението на основните структурни единици. В зависимост от вида на втория компонент, структурните трансформации се осъществяват в различни концентрационни области и различни скорости на охлаждане са необходими за застъкляване на съставите. Едновременно с разкъсване на Mo_2O_2 връзките започва промяна и в близкия порядък на аморфната мрежа (трансформация на MoO_6 в MoO_4 единици). Изяснихме влиянието на CuO , V_2O_5 и PbO върху молибдатната мрежа. В присъствие на PbO в много по-тесен концентрационен интервал се формират MoO_4 единици, които се характеризират с по-висока степен на симетрия, т. е. имат характер на изолирани групи. Това е вероятната причина молибдатни състави съдържащи PbO да проявяват по-голяма тенденция към кристализация.

Разработените от нас топологични модели (1,2,7,11), описващи молибдатните аморфни мрежи дават отговор на въпроса: Защо добавянето на втори компонент стимулира тенденцията към застъкляване? Според предложения модел с внасянето на втори компонент към MoO_3 се възпрепятства свързването на MoO_6 чрез общи ръбове. В този смисъл застъкляването на съставите богати на MoO_3 е резултат от невъзможността да се формират комплекси, отговарящи на стабилния орторомбичен MoO_3 . Образуват се основно мостови Mo-O-Mo връзки. Този процес определя съществуването на **горна граница на стъклообразуване**, при състави съдържащи 80-90 мол.% MoO_3 . Същевременно част от MoO_6 октаедрите се трансформират постепенно в MoO_4 тетраедри, които участват само в смесени връзки Mo-O-Mo и спектралното им поведение може да се интерпретира като колебание на изолирани полиедри. Формирането на смесени връзки е от изключително значение за стъклообразуването в молибдатните системи и тяхното действие е двояко. От една страна те са необходими за създаване на по-лесно подвижни MoO_n единици, които могат да се замразят в неравновесни позиции. От друга страна с понижаване съдържанието на MoO_3 в съставите се натрупват голям брой изолирани MoO_4 тетраедри и когато техният брой надхвърли определена критична концентрация, стъклообразуването става невъзможно, тъй като в стопилките съществуват само лесно подвижни малки комплекси, които могат да се прегрупират и да кристализират (**долна граница на стъклообразуване**), (под 40-50 мол.% MoO_3).

Реализирани бяха нов тип боромолибдатна и бороволфраматна аморфни мрежи с участието на един класически (B_2O_3) и един нетрадиционен (MoO_3/WO_3) мрежообразувател (3-6, 9, 10). Добре известно е, че за широка област от състави в бинерните $B_2O_3-MoO_3$ и $B_2O_3-WO_3$ системи протича метастабилно течно-фазово разслояване, тъй като между MoO_3 и B_2O_3 (WO_3 и B_2O_3) не се образуват съединения. За получаване на стъклата решаваща роля имат La_2O_3 и Nd_2O_3 , които свързват несъвместимите $MoO_3(WO_3)$ и B_2O_3 в безпорядъчна аморфна мрежа.

Установена беше решаващата роля на Al_2O_3 за формиране на многокомпонентни стъкла в системата $WO_3-ZnO-Nd_2O_3-Al_2O_3$ (12). Развита е хипотезата, че при преохлаждане на стопилките, тримерната ReO_2 -тип структура, характерна за моноклинен WO_3 , се разгражда и трансформира в структура, формирана от WO_6 кълъстери с различна степен на полимеризация.

Анализът на спектралните резултати за $B_2O_3-Bi_2O_3-La_2O_3-WO_3$ стъкла показва, че в отсъствие на La_2O_3 , WO_3 се вгражда в аморфната мрежа в ниски концентрации (до 5 мол.%) чрез формиране на $Bi-O-W$ връзки. Натрупването на голям брой от тези мостови връзки води до стимулиране на кристализационните процеси и WO_3 не може да се вгради в боробисмутатната мрежа в по-високи концентрации. La_2O_3 изиграва ролята на „подобър“ свързващ агент и формирането на $La-O-B$ и $La-O-W$ благоприятстват реализирането на мрежи с по-високо съдържание на WO_3 (до 40 мол%). Доказано бе, че структурата на стъклата с високо съдържание на WO_3 (30-40 мол.%) е хетерогенна, характеризираща се с локални колебания в състава и в плътността. При стъкла с високо съдържание на WO_3 , се формират две аморфни мрежи: едната боробисмутатна изградена от BO_3 , BO_4 , BiO_6 , а другата волфраматна изградена основно от WO_6 , като тези мрежи са свързани помежду си чрез La , ($La-O-B$ и $La-O-W$) (14).

Изследвано беше влиянието на WO_3 върху физичните свойства (плътност, моларен обем, кислороден моларен обем) и термичните параметри на многокомпонентни $B_2O_3-Bi_2O_3-La_2O_3-WO_3$ стъкла и са направени заключения относно структурните особености на стъклата въз основа на установените физични и термични характеристики (15). Стъклото с най-високо съдържание на WO_3 (40 mol%) се характеризира с най-висока плътност (6.526 g/cm^3) и най-висока температура на застъкляване като резултат от формираните $W-O-W$ мостови връзки и нарастване степента на полимеризация на WO_6 групи. Установените високи плътности и пропускливост във видимата област на

получените стъкла ги прави подходящи за оптични приложения, както и подходящи матрици за внедряване на активни йони с характеристична емисия във видимата област.

Структурни модели, описващи мрежата на молибдатни и волфраматни стъкла

Според съвременните представи, като успешно приложими работни модели описващи структурата на неорганичните стъкла се приемат моделът на „непрекъсната безпорядъчна мрежа“ създаден от Zachariasen, „безпорядъчна плътна опаковка от сфери“ на Bernal и Polk, „микронееднородна структура“ на Porai-Koshits, „локална химична подреденост“ на Gaskell и „химично подредена ковалентна решетка“ на Phillips. [W.Zachariasen, J.Am.Ceram.Soc., 54(1932) 3841; D.Polk, Acta Metall., 20 (1972) 485; E.Porai-Koshits, The structure of glass, 5 (1966) 6; A.Gaskell, J.Non-Cryst. Solids 192&193 (1995) 9; J.Phillips, J.Non-Cryst.Solids 34 (1979) 153].

При дискутиране структурата на стъклата ние се придържаме към критериите на Zachariasen, които са валидни за класическите мрежообразуватели и гласят, че всеки кислороден атом трябва да бъде свързан най-много с два мрежообразуващи катиона, чието координационно число трябва да бъде малко 3 или 4. Доказано беше, че за изясняване на стъклообразуващата способност в нетрадиционните стъкла, не могат да бъдат приложени едновременно всички критерии на Zachariasen. Стъклообразуването в молибдатните и волфраматни системи може да се обясни с възможността да се формират едновременно няколко типа полиедри, MoO_6 и MoO_4 , (WO_6 и WO_4), които са свързани с относително по-слаби смесени връзки Mo-O-Me, (W-O-Me), чрез които може да бъде реализиран значителен безпорядък в преохладените стопилки и те да се замразят в аморфно състояние. Според Zahariazen не е възможно застъкляване при наличие на мрежа от октаедри. Реализирана беше волфраматна аморфна мрежа, изградена основно от октаедрични групи, като определящ фактор за застъкляване е формирането на мостови връзки W-O-W и W-O-Me, а не наличието на полиедри с малко координационно число.

Луминесцентни свойства

Стъклата бяха използвани като изходна матрица за синтез на стъклокристални образци. Разработени бяха подходящи термични режими за принудителна кристализация

на стъкла и за първи път са получени прозрачни стъклокристални образци съдържащи наноразмерни кристали от ZnMoO_4 (5), LaWBO_6 (10) и LaBO_3 (13).

Заснети бяха луминесцентните спектри на избрани състави стъкла, дотирани с активния Eu^{3+} йон, както и на получените стъклокристални образци съдържащи $\text{Eu}^{3+}:\text{ZnMoO}_4$, $\text{Eu}^{3+}:\text{LaWBO}_6$ и $\text{Eu}^{3+}:\text{LaBO}_3$. При всички образци се наблюдава интензивна червена емисия дължаща се на 4f преходите ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, характерни за Eu^{3+} йоните. Стъклокристалните образци показаха по интензивна луминесценция в сравнение със стъклото. Причина за този резултат е по-ниската симетрия в локалното обкръжение на активния йон, когато той е вграден в кристалната фаза в сравнение с локалната му симетрия в аморфната матрица.

Така получените стъклокристални образци са потенциални кандидати за оптични приложения.