

# Хабилитационна справка за научните приноси по показател „В“

на гл. ас. д-р Любомир Александров

## 1. Въведение

Молибдатните и волфраматни стъкла принадлежат към групата на така наречените нетрадиционни стъклообразни системи. Този тип стъкла се различават от традиционните силикатни, боратни и фосфатни стъкла поради факта, че  $MeO_3$  ( $Me=Mo$  и  $W$ ) не могат да формират аморфна мрежа самостоятелно и не се застъкляват при прилагането на ниски скорости на охлаждане. Предимствата на този тип стъкла са, че тяхната структура се променя до голяма степен от съдържанието на съответния преходен оксид, което спомага за ефективното контролиране на процесите на кристализация на стъклата. Това дава възможност за създаването на материали с желани свойства като: твърди електролити, полупроводници, нелинейните оптични устройства, материали за съхраняване на радиоактивни отпадъци, активни среди на различни оптични елементи и др. Основно преимущество на молибдатните и волфраматни фази е, че са подходящи матрици за вграждане на активни йони на редкоземните елементи ( $Eu$ ,  $Er$ ,  $Sm$ ,  $Tb$ ,  $Dy$ ,  $Y$ ) в различна степен на окисление, характеризиращи се със силно интензивна емисия във видимата и близка инфрачервена области. Този факт се обуславя от протичането на безизлъчвателен пренос на заряд от молибдатните и волфраматни единици към внедрените редкоземни елементи, подобрявайки луминесцентните им свойства.

През проследите години вниманието на учените в областта на стъклата е насочено към изследване на възможностите за контролирана кристализация на нетрадиционни стъклата чрез нагряване и получаване на стъклокристални материали с подобрени свойства, запазвайки преимуществата на съответните аморфни и кристални фази.

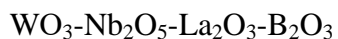
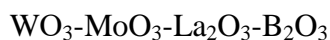
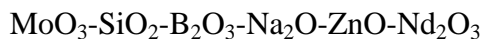
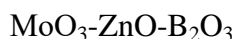
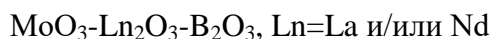
Основните проблеми на изучаваните системи са свързани с високата кристализационна способност на стъклата, тенденция към протичане на процеси на течнофазово разслояване затрудняващо внедряването на съответните преходни метали в състава на стъклата. От фундаментална гледна точка съществуват редица нерешени проблеми относно структурата на стъклата с различно съдържание на  $MeO_3$  влияещи пряко върху възможността за получаване на хомогенни аморфни фази с желани свойства.

Хабилитационната справка обхваща изследванията, насочени към изучаването на нови състави стъкла в боратни системи съдържащи  $\text{MoO}_3$  и/или  $\text{WO}_3$ . За всяка една от изследваните системи са определени областите на стъклообразуване и течно-фазово разслояване. В хода на изследване на всяка система е разработен възпроизводим метод за синтез на стъклата, използвайки метода на преохладената стопилка и прилагайки съответната скорост на охлаждане ( $10^2$ - $10^5$  K/s). Определени са термичните характеристики на стъклата чрез Диференциално термичен анализ (DTA/TG). Дефинирани са основните структурни единици изграждащи аморфните мрежи използвайки редица спектроскопски методи, като Инфрачервена (IR), Раманова, УВ-видима (UV-Vis), Рентгенова фотоелектронна (XPS) спектроскопии. Детайлно е изследвано влиянието на локалната структура на молибдена върху процесите на течно-фазово разслояване и кристализация. Въз основа на получените данни и анализа на резултатите са разработени и предложени структурни модели описващи аморфната мрежа (близък и среден порядък). Проверена е кристализационната способност на синтезираните стъкла чрез Рентгенофазов анализ (XRD) и са разработени термични режими за получаване на стъклокристални материали. Изучени са оптичните свойства на избрани състави стъкла и стъклокристални образци.

## **2. Основни научни приноси**

### **2.1 Изследвани системи**

В хода на научната ми кариера подробно беше изучена тенденцията към стъклообразуване, течно-фазово разслояване, определяне на близкия порядък, термична стабилност и кристализационна способност на стъкла в следните системи:



### 2.1.1 Стъкла в системите $\text{MoO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , $\text{Ln}=\text{La}$ и/или $\text{Nd}$ (публикации 1, 2, 4, 5)

Системите  $\text{MoO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  бяха обект на изследване в дисертационния труд на кандидата. Като едно логично продължение и по-задълбочено изследване се проведеха редици допълнителни измервания за изясняване на структурните единици изграждащи аморфната мрежа на стъклата, термичната им стабилност и кристалizacionна способност. Установихме, че с увеличаване на внесеното количество  $\text{MoO}_3$  в състава на стъклата, температурите на застъкляване ( $T_g$ ) и кристализация ( $T_p$ ), както и термичната им стабилност ( $\Delta T=T_p-T_g$ ) намаляват, което ни подсказва, че силата на химичната връзки  $\text{Mo-O}$  в изследваните стъкла е по-слаба в сравнение с тези на  $\text{B-O}$  връзките. След термично третиране на стъкло с номинален състав  $50\text{MoO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:25\text{B}_2\text{O}_3$  (mol%) при различни температури в интервала между  $T_g$  и  $T_p$  изкристализира в различна степен една кристална фаза от  $\text{LaMoVO}_6$ . При по-задълбоченото анализиране на резултатите от IR, Раманова и XPS спектроскопии се установи, че основната координация на  $\text{Mo}^{6+}$  йоните в изследваните стъкла е представена основно от изолирани  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  тетраедри в широк концентрационен интервал на съдържание на  $\text{MoO}_3$  (10-60 mol%). Установено е, че в стъклата е невъзможно формиране на връзки от типа  $\text{Mo-O-B}$ , където  $\text{Mo}$  образува собствена мрежа, което е основата причина за наличието на фазово разслояване в системата  $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . От своя страна изолираните  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  водят до формирането на метаборатна мрежа и връзки от типа  $\text{Mo-O-Ln}$  и  $\text{B-O-Ln}$ , където  $\text{Ln}$  играе важна роля за формирането на хомогенна аморфна мрежа (долна граница на стъклообразуване). Въвеждането на по-голямо количество  $\text{MoO}_3$  (над 60 mol%) в състава на стъклата води до трансформация на  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  тетраедри до  $\text{MoO}_6$  октаедри и формирането на мостови връзки  $\text{Mo-O-Mo}$  характеризиращи се с общи върхове. Установихме, че добавянето на втори компонент ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) към  $\text{MoO}_3$  води до трансформация на връзките  $\text{Mo-O-Mo}$  от общи ръбове, които са характерни за кристалната структура на  $\text{MoO}_3$  към връзки формиращи от общи върхове, което способства застъкляването на състави с висока концентрация на  $\text{MoO}_3$  (горна граница на стъклообразуване).

### 2.1.2 Стъкла в системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (публикации 6, 8)

Определени са области на стъклообразуване и течно фазово разслояване в системата  $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . Хомогенни прозрачни стъкла са получени в централната част на трикомпонентната система между 20 и 35 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Областта на стабилно течно фазово разслояване е разположена изцяло под областта на стъклообразуване към страната на бинарната система  $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . Избрани състави стъкла от системата с номинален състав  $x\text{WO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:(75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x=15, 25$  и  $50$  (mol%) бяха детайлно изследвани. Определени бяха характеристичните температури на стъклата, тяхната термична стабилност, плътност и показател на пречупване на светлината. Стъклата се характеризират с висока плътност в интервала между  $4.810$  и  $5.619 \text{ g/cm}^3$ , стойности предопределящи и високия показател на лъчепречупване на светлината достигащ  $1.97066$ .

Установихме, че основните кристални фази, които кристализират след термично третиране на изследваните стъкла са  $\text{LaWBO}_6$  и  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ . За стъкло със състав  $50\text{WO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:25\text{B}_2\text{O}_3$  са разработени термични режими за получаване на стъклокристални образци с различна степен на кристалност съдържащи фазата  $\text{LaWBO}_6$ .

При анализиране на резултатите от структурните изследвания се установи, че аморфната мрежа на стъклата е изградена от изолирани  $(\text{WO}_4)^{2-}$  с различна симетрия, върхово свързани  $\text{WO}_6$  и  $\text{BO}_3$  структурни единици свързани помежду си с  $\text{LaO}_n$  полиедри. Доказахме частична трансформация от  $(\text{WO}_4)^{2-} \rightarrow \text{WO}_6$  с увеличаване на внесеното количество  $\text{WO}_3$  в състава на стъклата и увеличаване на мостовите връзки от типа W-O-W и B-O-B.

Чрез термично третиране на стъкла бяха синтезирани стъклокристални образци съдържащи  $\text{Eu}^{3+}:\text{LaWBO}_6$ . Получените стъклокристални материали се характеризират с интензивна червена луминесценция в сравнение с емисията на изходното стъкло и кристалната  $\text{Eu}^{3+}:\text{LaWBO}_6$  фаза, синтезирана чрез твърдофазен синтез. Тези характеристични свойства се дължат от една страна на различната симетрия на европиевите йони в стъклото и кристала, а от друга страна на по-доброто разсейване на светлината в стъклокристалните образци.

### 2.1.3 Стъкла в системата $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (публикация 9)

Поради близкия характер на системите  $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  бе проверен ефектът на заместване на  $\text{MoO}_3$  с  $\text{WO}_3$  върху термичните свойства, структурата, кристализационната способност и физикохимичните свойства на стъкла със състав  $(50-x)\text{MoO}_3:x\text{WO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:25\text{B}_2\text{O}_3$ . Установихме, че с увеличаване на количеството на  $\text{WO}_3$  за сметка на  $\text{MoO}_3$  в състава на стъклата, характеристикните температури на аморфните образци  $T_g$ ,  $T_p$  и  $\Delta T$  нарастват. В същата посока нараства плътността и показателят на пречупване на светлината. Доказано е формирането на твърд разтвор от  $\text{LaMo}_{x-1}\text{W}_x\text{BO}_6$  кристална фаза при едновременното участие на  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  в състава на стъклата.

При анализиране на резултатите от структурните изследвания се установи, че аморфната мрежа на стъклата е изградена главно от изолирани  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  и  $(\text{WO}_4)^{2-}$  и боратна мрежа В-О-В в  $\text{VO}_3$  и  $\text{VO}_4$  структурни единици. И тук по аналогия с разгледаните две системи по-горе, свързването между двете несъвместими мрежи (боратна и волфраматна) се осъществява посредством  $\text{LaO}_n$  полиедри, като се наблюдава частична трансформация от изолирани  $\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_6$  структурни единици споделящи общ връх.

### 2.1.4 Стъкла в системата $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (публикация 10)

Изучена е тенденцията към застъкляване при добавянето на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  към стъкло със състав  $50\text{WO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:25\text{B}_2\text{O}_3$ . Предложен е структурен модел описващ омрежването на стъклата съдържащи различно количество  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Определени са редица физични свойства ( $T_g$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T$ , плътност, моларен обем и показател на пречупване на светлината).

Като основно преимущество на изучената система бе, че с въвеждането на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в голяма степен се подобри стъклообразуващата способност на съставите без да се влошават характеристикните свойства на получените стъкла.

Както беше споменато изходното волфраматно стъкло със състав  $50\text{WO}_3:25\text{La}_2\text{O}_3:25\text{B}_2\text{O}_3$  е изградено основно от изолирани  $\text{WO}_4$  и малко количество  $\text{WO}_6$  октаедри. Боратната мрежа е представена основно от  $\text{VO}_3$  структурни единици изградени от метаборатни вериги  $[\text{B}\text{O}_2\text{O}^-]^n$ , пироборатни  $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$  и ортоборатни  $[\text{BO}_3]^{3-}$  групи. Установихме, че ниобиевите йони се включват в основната волфраматна матрица като  $\text{NbO}_6$  октаедри, свързани с общи върхове и ръбове. При по-ниско съдържание на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (до 10 mol%) в състава на стъклата, се наблюдава трансформация  $\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4$ . От друга

страна добавянето на ниобиев оксид влияе и на формираните боратни единици в изходното стъкло.  $Nb_2O_5$  разкъсва В-О-В връзките и трансформира метаборатните и пироборатни групи в ортоборатни от различен тип  $[BO_3]^{3-}$ ,  $[B_2O_2]^{3-}$  и  $[B_3O_9]^{9-}$ , което води до формиране на по-голям брой смесени връзки от типа В-О-Nb и W-О-Nb. Увеличавайки концентрацията на  $Nb_2O_5$  (до 20 mol %), формираните смесени връзки постепенно се заменят с Nb-О-Nb връзки от  $NbO_6$  октаедри свързани с общи върхове, образуващи 3D клъстери, които са включени в аморфната мрежа главно чрез La-О-Nb връзки. Добавянето на ниобиев оксид над 10 mol % води до намаляване на термична стабилност на стъклата и увеличаване на плътността им, което е свързано с образуването на клъстери от ниобиев оксид.

### 2.1.5 Стъкла в системата $MoO_3$ -ZnO- $B_2O_3$ (публикации 2, 3)

Синтезирани са трикомпонентни прозрачни обемни стъкла със номинален състав  $xMoO_3:50ZnO:(50-x)B_2O_3$  ( $x=10, 20, 30$ ) (mol%) чрез метода на преохладената стопилка. Изучена е структурата, термичната стабилност и кристализационната способност на стъклата. По аналогия с предходната система е установено, че с увеличаване на количеството внесен  $MoO_3$  в състава на стъклата, характеристикните температури на аморфните образци  $T_g$ ,  $T_p$  и  $\Delta T$  драстично намаляват, но плътността им нараства от 3,487 до 3,801 g/cm<sup>3</sup>. Чрез XPS анализ е установено, че основното валентно състояние на молибдена е  $Mo^{6+}$ , но е налично и малко количество редуцирани  $Mo^{5+}$  йони. Въз основа на проведените спектрални изследвания (IR, Raman) се установи, че основните структурни единици изграждащи аморфната мрежа на стъклата са изолирани  $MoO_4$  тетраедри с различна симетрия. От друга страна боратната мрежа е представена основно от диборатни, триборатни и тетраборатни групи, които съдържат  $BO_4$  тетраедри и  $BO_3$  триъгълници. От термодинамична гледна точка в бинарната фазова диаграма  $MoO_3$ - $B_2O_3$  съществува пълна неразтворимост на двата оксида. От структурна гледна точка бе доказано, че формирането на връзки от типа Мо-О-В е невъзможно. На база всички структурни изследвания доказахме, че този тип стъкла се състоят основно от  $ZnO_n$  ( $n=6, 5$ ) полиедри свързващи молибдатните и боратни единици в аморфна мрежа с възможност за получаването на ограничен брой състави хомогенни стъкла в системата  $MoO_3$ -ZnO- $B_2O_3$ .

Изследвана е кристализационната способност на синтезираните три състава стъкла:  $x\text{MoO}_3:50\text{ZnO}:(50-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ( $x=10, 20, 30$ ) (mol%). Установихме, че за всички аморфни образци термично третиране при различни температури в интервала между  $T_g$  и  $T_p$ , кристализира в различна степен една кристална фаза от  $\alpha\text{-ZnMoO}_4$  известна с отличните си емисионни свойства. В резултат на разработен термичен режим за третиране на стъкло със състав  $30\text{MoO}_3:50\text{ZnO}:20\text{B}_2\text{O}_3$  беше получена кристалната фаза  $\alpha\text{-ZnMoO}_4$  равномерно разпределена в аморфна матрица. Размерът на кристалите от  $\alpha\text{-ZnMoO}_4$  е  $\sim 5$  nm, установен с трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ).

Чрез термично третиране на стъклата бяха синтезирани стъклокристални образци съдържащи  $\text{Eu}^{3+}:\text{ZnMoO}_4$ . Получените стъклокристални материали се характеризират с интензивна червена луминесценция в сравнение с изходното стъкло, дължаща се на пониската симетрия на европиевите йони.

### **2.1.6 Изследване на ликвационните процеси в системата $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Nd}_2\text{O}_3$ (публикация 7)**

Вграждането на  $\text{MoO}_3$  в стъкла, стъклокерамики и керамични материали е важна тема в няколко области. Една от тези области е имобилизирането на отпадъци с високо съдържание на молибден от ядрените електроцентрали чрез застъкляване. Основен проблем в тази сфера е, че в процеса на застъкляване Мо е изграден основно от  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  тетраедри. Тези структурни единици остават извън боросиликатната мрежа, което поражда течно-фазово разслояване в преохладените стопилки. Това от своя страна води до формиране на водоразтворимата фаза  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , предизвиквайки някои екологични проблеми.

Целта на това изследване бе да се провери тенденцията към несмесваемост и кристализация в моделната системата  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Nd}_2\text{O}_3$ , където съдържанието на  $\text{MoO}_3$  варира от 15 до 80 тегл.%. Локалната структура бе изследвана чрез IR спектроскопия и бе установено, че структурата на образците е изградена основно от изолирани  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_4$  полиедри. Чрез SEM изследвания са идентифицирани различни микрохетерогенни структури със сложна морфология, получени по време на охлаждане на стопилките. Установихме, че в зависимост от експерименталните условия протичат различни процеси (едновременно или последователно) на кристализация и/или

несмесваемост. Причините за ликвационните процеси бяха разгледани въз основа на кристало-химични, термодинамични и кинетични аспекти.

Установено бе, че увеличаването на  $\text{MoO}_3$  в присъствието на  $\text{B}_2\text{O}_3$  в многокомпонентни боросиликатните стъкла стимулира метастабилно и стабилно течно-фазово разслояване. От структурна гледна точка, причината за протичането на ликвационни процеси е несъвместимостта на молибденовите с боратните единици, изграждащи аморфната мрежа. Съществуването на области с метастабилно и стабилно течно-фаово разслояване в бинарните и тройни фазови диграми, които са част от изследваната многокомпонентна система, предопределя образуването на по-сложни ликвационни процеси. Поради неравновесните условия на охлаждане на стопилките е възможно получаването на сложни морфологични структури съдържащи няколко различни фази в кристално или аморфно състояние. Добавянето на  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в изследваната система води до кристализация на фазата  $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$  по време на охлаждане, която фаза е много по-устойчива от  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

### 3. Бъдещи научни планове за развитие

Основните ми научни интереси могат да бъдат разделени основно в три насоки:

- Провеждането на по-задълбочени изследвания върху протичането на течно-фазово разслояване в системи с участието на различни преходни оксиди и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Търсене на различни подходи за преодоляване на ликвационните процеси и извличане на ползите от протичането на този процес.
- Разработването на нови моделни стъкла с оптично приложение. По-задълбочени изследвания върху луминесцентните свойства на стъкла и стъклокерамики с различно приложение, търсене на връзката състав – структура – свойства.
- Задълбочени изследвания върху термичните свойства на стъклата и изследване типа и кинетиката на кристализация на нетрадиционни стъкла с помощта на Диференциално термичен анализ и Диференциално сканираща колориметрия.