

**Резюмета на публикации (на английски и български език)
на гл. ас. д-р Маргарита Миланова, представени за участие в конкурс за
заемане на академичната длъжност „доцент”**

➤ научни публикации по хабилитационния труд

I. R. Iordanova, M. Milanova, K. L. Kostov, “Glass formation in the MoO₃-CuO system”, *Phys. Chem. Glasses B*, 47 (6) (2006) 631–637. Q3

• Glasses in the MoO₃-CuO system are obtained at high cooling rates (10⁴–10⁵ K/s) in MoO₃-rich compositions. Characterization of the glasses is made by x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Structural models for MoO₃-CuO glasses are suggested on the basis of infrared spectral investigation, and by comparing with known crystalline structures. The addition of CuO to MoO₃ leads to depolymerisation of the layered molybdate structure. It is transformed into a network composed of corner shared MoO₆ units. The latter are converted gradually into isolated MoO₄ tetrahedra. The formation of isolated structure units impairs the glass forming ability of the compositions. The MoO₆-MoO₄ transformation was also confirmed by XPS. The Mo3d spectra of glasses were modelled in such a way as to separate the contributions of MoO₆ from the MoO₄ signal. The XPS results indicate also the presence of both Cu⁺ and Cu²⁺ ions in the MoO₃-CuO glasses.

I. P. Йорданова, М. Миланова, К. Л. Костов, “Съглообразуване в системата MoO₃-CuO”, *Phys. Chem. Glasses B*, 47 (6) (2006) 631–637. Q3

► Получени са стъкла в системата MoO₃-CuO от състави, богати на MoO₃, прилагайки високи скорости на охлаждане (10⁴–10⁵ K/s). Стъклата са изследвани чрез Рентгенофазов анализ (РФА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Въз основа на сравнителен анализ на ИЧ данните на получените стъкла и кристални фази с известна структура са предложени структурни модели, описващи мрежата на стъклата в системата MoO₃-CuO. Добавянето на CuO към MoO₃ води до деполимеризация на слоестата молибдатна структура. Тя се трансформира в мрежа, съставена от върхово свързани MoO₆ единици. MoO₆ октаедрите се превръщат постепенно в изолирани MoO₄ тетраедри. образуването на изолирани структурни единици влошава

стъклообразуващата способност на съставите. Протичането на $\text{MoO}_6 \rightarrow \text{MoO}_4$ трансформация е потвърдена и чрез РФС анализ. $\text{Mo}3d$ спектрите на стъклата са моделирани така, че да се отдели приноса на MoO_6 от сигнала на MoO_4 . Чрез Рентгенова фотоелектронна спектроскопия е доказано едновременно присъствие на Cu^{2+} и Cu^+ йони в получените стъкла от системата $\text{MoO}_3 - \text{CuO}$.

2. M. Milanova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, K. L. Kostov, "Glass formation and structure of glasses in the $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ system", *Phys. Chem. Glasses B*, 48 (4) (2007) 255-258. Q3

• Glasses in the $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ system were obtained at high cooling rates ($10^4 - 10^5$ K/s) in the composition range 35–90 mol% MoO_3 . Characterization of the amorphous samples was made by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Structural models for $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses were suggested on the basis of infrared and XPS spectral investigation, and by comparing with known crystalline structures. The addition of CuO and Bi_2O_3 to MoO_3 led to depolymerisation of the layered molybdate structure. It was transformed into a network composed of corner shared MoO_6 units. The latter were converted gradually into isolated MoO_4 tetrahedra. The formation of isolated structure units deteriorated the glass formation ability of the compositions

2. М. Миланова, Р. Йорданова, Я. Димитриев, К. Л. Костов, "Стъклообразуване и структура на стъклата в системата $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ ", *Phys. Chem. Glasses B*, 48 (4) (2007) 255-258. Q3

► Стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ са получени при високи скорости на охлаждане ($10^4 - 10^5$ K/s) в диапазона от състава съдържащи 35–90 mol% MoO_3 . Охарактеризирането на аморфните образци е извършено чрез Рентгенофазов анализ (РФС), инфрачервена спектроскопия и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Въз основа на спектралните изследвания с ИЧ и РФС и чрез сравнителен анализ със спектралните данни за референтни кристални фази с известна кристална структура е предложен структурен модел, описващ мрежата на получените стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$. Добавянето на CuO и Bi_2O_3 към MoO_3 води до деполимеризация на слоестата молибдатна структура. Тя се трансформира в мрежа, съставена от върхово свързани MoO_6 единици. С намаляване на съдържанието на MoO_3 , MoO_6 групите постепенно се трансформират в изолирани MoO_4

тетраедри. Образуването на изолирани структурни единици влошава стъклообразуващата способност на съставите.

3. L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, K. Handa, J. Ide, M. Milanova, “Glass formation in the MoO₃-La₂O₃-Nd₂O₃ system”, *Adv. Mat. Res.*, 39-40 (2008) 37-40. Q3

- Novel low melting glasses in the MoO₃-La₂O₃-Nd₂O₃ system were obtained at different cooling rates (10²K/s and 10⁴-10⁵K/s). Characterization of the amorphous samples was made by differential thermal analysis (DTA) and X-ray absorption fine structure (XAFS) method. According to DTA data of the glass samples, the glass transition temperatures are at 325-330°C, the crystallization started above 410°C and the melting temperatures are at 660-720°C. A structural model of glasses was suggested on the basis of XAFS and IR investigations. It was shown that the predominant structural units in the amorphous network of glasses containing 90 -80 mol% MoO₃ are MoO₆ groups. The appearance of MoO₄ groups deteriorates the glass formation ability.

3. Л. Александров, Р. Йорданова, Я. Димитриев, К. Ханда, Дж. Иде, М. Миланова, “Стъклообразуване в системата MoO₃-La₂O₃-Nd₂O₃”, *Adv. Mat. Res.*, 39-40 (2008) 37-40. Q3

► Получени са нови нискотопими стъкла в системата MoO₃-La₂O₃-Nd₂O₃, прилагайки различни скорости на охлаждане (10² K/s и 10⁴-10⁵ K/s). Аморфните образци са изследвани чрез диференциален термичен анализ (ДТА) и Рентгенова абсорбционна спектроскопия. Според ДТА данните, температурата на застъкляване на получените стъкла е 325-330°C, кристализацията започва над 410°C, а температурите на топене са в диапазона 660-720°C. Въз основа на данните от инфрачервената и рентгеновата абсорбционна спектроскопии е предложен структурен модел за формирането на аморфната мрежа на получените стъкла. Доказано е, че преобладаващите структурни единици в аморфната мрежа на стъклата, съдържащи 80 -90 mol% MoO₃ са MoO₆ октаедри. Появата на MoO₄ тетраедрични групи затруднява тенденцията към стъклообразуване на съставите.

4. M. Milanova, R. Iordanova, K. L. Kostov, “Glass formation in the MoO₃-CuO-PbO system”, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 379-385. Q1

- Glasses in the MoO₃-CuO-PbO system are obtained at high cooling rates (10⁴ – 10⁵K/s) and characterized using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), infrared (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Two glass formation regions are determined: one with compositions having a high MoO₃ content (50–80 mol%) and the other in the PbO-rich

compositions (65–80 mol%). In the region of MoO₃ - rich compositions, the building units of the amorphous network are MoO₆, MoO₄ and CuO₄ groups. For these high MoO₃ contents and respectively low PbO concentrations, the lead oxide is supposed to act as a network modifier while at high content PbO is found to be the main glass network former. In latter case the structure of glasses is formed by chains of PbO_n (n= 3, 4) polyhedra, between which there are isolated MoO₄ and CuO₄ complexes. IR and XPS data reveal the existence of Mo–O–Mo, Mo–O– Me(Me') (where Me = Cu²⁺, Cu¹⁺ and Me' = Pb) and Me(Me')–O–Me(Me') bonds in the amorphous network. Surprising result is found for low PbO content (10 mol%) where the lead oxide acts as glass network modifier: the actual MoO₃ content drops strongly which is accompanied with a significant increase of the actual CuO content with respect to their nominal MoO₃–CuO composition. Such effect is not observed in PbO - rich composition (70 mol%) where PbO has a role of network former.

4. М. Миланова, Р. Йорданова, К. Л. Костов, „Стъклообразуване в системата MoO₃-CuO-PbO“, *J. Non-Cryst. Sol.*, 355 (2009) 379-385. Q1

► Получени са стъкла в системата MoO₃-CuO-PbO прилагайки високи скорости на охлаждане (10⁴ -10⁵K/s). Стъклата са изследвани чрез Рентгенофазов анализ, (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). Определени са две области на стъклообразуване: една разположена при състави с високо съдържание на MoO₃ (50-80 mol%) и втора - в област от състави с висок процент PbO (65-80 mol%). Според ИЧ-спектралните данни, основните структурни единици, изграждащи мрежата на стъклата от първата област на стъклообразуване-богата на MoO₃ са: MoO₆, MoO₄ и CuO₄ групи. Може да се предположи, че за стъкла с високо съдържание на MoO₃ и съответно ниски концентрации на PbO, оловният оксид действа като модификатор на аморфната мрежата, докато при стъкла с високо съдържание на PbO този оксид изпълнява ролята на основен стъклообразувател. В този случай мрежата на стъклата най-вероятно е изградена от PbO_n (n = 3, 4) вериги, между които са разположени изолирани MoO₄ групи и CuO₄ комплекси. Данните от инфрачервената и рентгеновата фотоелектронна спектроскопии доказват формирането на Mo – O – Mo, Mo – O – Me (Me ') (където Me = Cu²⁺, Cu¹⁺ и Me' = Pb) и Me (Me ') - O - Me (Me') връзки в аморфната мрежа. Установено е, че в състава на стъкла с ниска концентрация на PbO (10 mol%), където оловният оксид действа като модификатор на аморфната мрежа,

съдържанието на MoO_3 значително се понижава, докато съдържанието на CuO нараства по отношение на техния номинален състав $\text{MoO}_3\text{--CuO}$. Такъв ефект не се наблюдава при стъкла богати на PbO (70 mol%), където PbO е основен мрежообразувател.

5. M. Milanova, R. Iordanova, L. Aleksandrov, M. Hassan, Y. Dimitriev, "Glass formation and structure of glasses in the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$ system, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (14) (2011) 2713-2718. Q1

- The glass formation region in the ternary $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ system is determined by melt quenching technique (cooling rates $10\text{--}10^2\text{K/s}$). New original glasses are obtained in a narrow concentration range with high WO_3 content (60–75 mol%). Homogeneous glasses of the composition $(100-x)[0.2\text{ZnO}\cdot 0.3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{WO}_3]\cdot x\text{MoO}_3$, were obtained between 20 and 60 mol% MoO_3 . Characterization of the amorphous samples was made by x-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and infrared spectroscopy (IR). The thermal stability of glasses decreases with the increasing of MoO_3 content. The glass transition temperature, T_g , varies between $340\text{--}480^\circ\text{C}$, while the crystallization temperature, T_x , varies between $388\text{--}531^\circ\text{C}$. The tungstate glasses possess higher crystallization temperature (T_x over 500°C) in comparison with the other vanadate and molybdate non-traditional glasses. The glass network is realized by transformation of three-dimensional structure of WO_3 into a layered one, consisting mainly of WO_6 units. We supposed that the network of quaternary glasses is built up by MoO_4 , MoO_6 and WO_6 . At low concentration ZnO and Bi_2O_3 facilitate the disorder in the supercooled melts, while at high concentration stimulate crystallization processes. These oxides belong to the intermediate ones.

5. М. Миланова, Р. Йорданова, Л. Александров, М. Хассан, Я. Димитриев, Стъклообразуване и структура на стъклата в системата $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--MoO}_3$, *J. Non-Cryst. Sol.*, 357 (2011) 2713-2718. Q1.

► По метода на преохладената стопилка (скорости на охлаждане $10\text{--}10^2\text{K/s}$) е определена областта на стъклообразуване в трикомпонентната система $\text{ZnO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. Получени се нови оригинални стъкла в тесен концентрационен интервал от състави с високо съдържание на WO_3 (60-75 mol%). Синтезирани са и хомогенни стъкла чрез преохлаждане на стопилки с номинални състави $(100 - x) [0.2\text{ZnO}\cdot 0.3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{WO}_3]\cdot x\text{MoO}_3$, където $x = 20 \div 60$ mol% MoO_3 . Характеризирането на аморфните образци е направено чрез Рентгенофазов анализ

(РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА) и инфрачервена спектроскопия (ИЧ). Установено е, че термичната стабилност на четирикомпонентните стъкла намалява с увеличаването на съдържанието на MoO_3 . Температурата им на застъкляване, T_g , варира между $340\text{--}480^\circ\text{C}$, докато температурата на кристализация, T_x , е между $388\text{--}531^\circ\text{C}$. Волфраматните стъкла имат по-висока температура на кристализация (T_x над 500°C) в сравнение с другите ванадати и молибдатните нетрадиционни стъкла. Мрежата на стъклата се формира чрез трансформиране на тримерната структура на WO_3 в слоеста структура, състояща се главно от WO_6 единици. Предполага се, че мрежата на четирикомпонентните стъкла е изградена с участието на MoO_4 , MoO_6 и WO_6 . В ниски концентрации ZnO и Bi_2O_3 улесняват безпорядъка в преохладените стопилки, а при високи концентрации стимулират процесите на кристализация.

6. M. Milanova, R. Iordanova, K. L. Kostov, Y. Dimitriev, “X-ray photoelectron spectroscopic studies of glasses in the $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ systems”, *J. Non-Cryst. Solids*, 40 (2014) 175-180. Q1

- The local structure and the connectivity in the amorphous network of glasses from $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ systems have been studied by comparative analysis of crystalline and amorphous phases using X-ray photoelectron spectroscopy. According to the XPS data the amorphous networks of both glass systems consist mainly of MoO_4 tetrahedra as well as of small amounts of MoO_6 octahedra. Based on the O1s spectra analysis it was suggested that the MoO_6 octahedra are connected by bridging Mo-O-Mo bonds, while the MoO_4 tetrahedra participate in the formation of mixed type Bi-O-Mo bonds. The presence of mixed Bi-O-Mo bonds with a relatively significant covalent character is crucial for the glass formation. Mainly Mo^{6+} and Bi^{3+} ions were detected in $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses and additionally Cu^+ and Cu^{2+} ions were observed in $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ amorphous samples. UV-visible diffuse reflectance analysis confirmed the XPS data, revealing the presence of Mo^{6+} , Bi^{3+} and Cu^{2+} ions in the glasses. Formation of MoO_4 tetrahedral units (absorption band at 260 nm) in the amorphous network was also found by optical absorption spectra. The role of MoO_3 as glass former was confirmed.

6. М. Миланова, Р. Йорданова, К. Л. Костов, Я. Димитриев, “Фотоелектронно спектроскопско изследване на стъкла в системите $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ”, *J. Non-Cryst. Solids*, 40 (2014) 175-180. Q1

► Чрез сравнителен анализ на фотоелектронните спектри на получените стъкла в системите $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ със спектрите на молибдатни кристални фази е изследвана локалната структура и типовете връзки, които се формират в аморфната мрежа. Резултатите показват, че MoO_4 тетраедри са основните структурни единици на аморфните мрежи на стъклата от двете системи. Малки количества от MoO_6 октаедри също присъстват в структурата на изследваните стъкла. Въз основа на анализа на $\text{O}1s$ фотоелектронните линии се предполага, че MoO_6 октаедрите са свързани чрез мостови Mo-O-Mo връзки, докато MoO_4 тетраедрите участват в образуването на смесени Bi-O-Mo връзки. Наличието на здрави, смесени Bi-O-Mo връзки е от решаващо значение за застъкляването на съставите. Mo^{6+} и Bi^{3+} йони, присъстват в $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стъклата и Mo^{6+} , Bi^{3+} , Cu^+ и Cu^{2+} йони са наблюдавани в аморфни образци от системата $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$. Анализът на стъклата чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия, потвърждава данните от Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, доказвайки присъствието на йони Mo^{6+} , Bi^{3+} и Cu^{2+} в изследваните стъкла. Образуване на MoO_4 тетраедрични единици (абсорбционна ивица при 260 11 nm) в аморфната мрежа също е потвърдено и от оптичните абсорбционни спектри. Доказана е ролята на MoO_3 като основен стъклообразувател.

7. R. Iordanova, M. Ataalla, **M. Milanova**, L. Aleksandrov, A. Staneva, Y. Dimitriev, “Glass formation and structure of glasses in the $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system”, *J. Non-Cryst. Solids*, 414 (2015) 42-50. **Q2**

- Glass formation ability in three different sections: $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3$; $(100-x)$ $(0.8\text{WO}_3 \cdot 0.1\text{ZnO} \cdot 0.1\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}30$ mol% and $90(x\text{WO}_3 \cdot y\text{ZnO} \cdot z\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ from $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system is investigated by melt quenching technique. Glasses are obtained from the compositions with a high WO_3 content (65–75 mol%). According to DTA data the glass transition temperature (T_g) is in the range 508–525°C and the glass crystallisation temperature (T_x) is around 600°C. Neodymium tungstates, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, ZnWO_4 and WO_3 are identified in the XRD patterns of quenched samples beyond the glass formation region. The structure of glasses is studied by IR, Raman and DR-UV-Vis spectroscopies. It is established that the amorphous network is built up mainly by WO_6 octahedra, connected by W-O-W bridges. This structure does not satisfy the classical concept for the formation of an amorphous network which is built up by MeO_4 tetrahedra.

7. P. Йорданова, М. Атаалла, **М. Миланова**, Л. Александров, А. Станева, Я. Димитриев, „Стъклообразуване и структура на стъкла в системата $WO_3-ZnO-Nd_2O_5-Al_2O_3$ “, *J. Non-Cryst. Sol.*, 414 (2015) 42-50. **Q1**

► Чрез метода на преохладената стопилка е изследвана тенденцията към стъклообразуване в три различни сечения от системата $WO_3-ZnO-Nd_2O_3$; $(100-x)(0.8WO_3 \cdot 0.1ZnO \cdot 0.1Nd_2O_3) \cdot xAl_2O_3$, $x=5-30$ mol% and $90(xWO_3 \cdot yZnO \cdot zNd_2O_3) \cdot 10Al_2O_3$ from $WO_3-ZnO-Nd_2O_3-Al_2O_3$. Получени са стъкла с високо съдържание на WO_3 (65-75 mol%). Според данните от диференциално-термичния анализ (ДТА), температурата на застъкляване (T_g) на изследваните стъкла е в диапазона 508– 525°C, а температурата на кристализация (T_x) е около 600°C. В дифрактограмите на преохладени образци извън областта на стъклообразуване са идентифицирани дифракционните пикове на неодимови волфрамати, $ZnWO_4$, $Al_2(WO_4)_2$ и WO_3 . Структурата на стъклата е изследвана с инфрачервена спектроскопия, Раманова и дифузно отразителна УВ – видима спектроскопии. Установено е, че аморфната мрежа е изградено основно от WO_6 октаедри, свързани с мостови W – O – W връзки. Тази структура не удовлетворява класическия модел на формиране на аморфни мрежи, изградени от метал-кислородни тетраедри (MeO_4).

8. M. Ataalla, **M. Milanova**, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, “Glass formation and structure of glasses in the $ZnO-WO_3-La_2O_3-Al_2O_3$ system”, *J. Chem. Technol. Metall.*, 50 (4) (2015) 423-428. **Q3**

- The glass formation region in the section $90(xZnO \cdot yWO_3 \cdot zLa_2O_3) \cdot 10Al_2O_3$ of a constant Al_2O_3 content of 10 mol % and varying amounts of WO_3 , ZnO and Nd_2O_3 from $ZnO-WO_3-La_2O_3-Al_2O_3$ system is determined by the melt quenching technique (with cooling rates of $10 Ks^{-1}$ - $10^2 Ks^{-1}$). The glasses are obtained from compositions of a high WO_3 content (60 mol% -75 mol%). The amorphous state of the samples is verified by X-ray diffraction (XRD). The thermal parameters of the investigated glasses are obtained by differential thermal analysis (DTA). The glass transition temperature (T_x) is in the range 440°C - 510°C, while the crystallization temperature (T_g) varies from 520°C to 650°C. The glasses are characterized by a good thermal stability in respect to crystallization. ΔT varies in the range of 60°C - 135°C ($\Delta T = T_x - T_g$). The glasses structure is studied by IR spectroscopy. It is established that the amorphous network is built up mainly by WO_6 octahedra connected through W-O-W bridges.

8. М. Атаала, М. Миланова, Л. Александров, Р. Йорданова, А. Станева, Я. Димитриев, “Стъклообразуване и структура на стъклата в системата ZnO-WO₃-La₂O₃-Al₂O₃”, *J. Chem. Technol. Metall.*, 50 (4) (2015) 423-428. **Q3**

► По метода на преохладената стопилка (скорости на охлаждане 10 Ks⁻¹-10² Ks⁻¹) е определена областта на стъклообразуване в сечението 90(xZnO·yWO₃·zLa₂O₃)·10Al₂O₃ с постоянно съдържание на Al₂O₃ от 10 mol% и различни количества WO₃, ZnO и Nd₂O₃ от системата ZnO-WO₃-La₂O₃-Al₂O₃. Стъкла са получени от състави с високо съдържание на WO₃ (60 mol% -75 mol%). Аморфното състояние на образците е доказано чрез Рентгенофазов анализ (РФА). Термичните параметри на изследваните стъкла са определени чрез диференциален термичен анализ (ДТА). Температурата на застъкляване (Т_x) е в диапазона 440°C - 510°C, докато температурата на кристализация (Т_g) варира от 520°C до 650°C. Стъклата се характеризират с добра термична стабилност. ΔТ варира в диапазона от 60°C - 135°C (ΔТ = Т_x -Т_g). Структурата на стъклата е изследвана чрез ИЧ спектроскопия. Установено е, че аморфната мрежа е изградена главно от WO₆ октаедри, свързани чрез мостови връзки W-O-W.

➤ научни публикации извън хабилитационния труд

1. D. Klissurski, D. Radev, R. Iordanova, St. Kassabov, M. Milanova, K. Chakarova, “Mechanochemically assisted synthesis of FeVO₄ catalysts”, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 5375-5377.

Q2

• The influence of mechanochemical treatment on the solid state reactions between α-Fe₂O₃ and V₂O₅ was studied. A stoichiometric mixture of both oxides was subjected to an intense milling in air for different time intervals. The mechanochemical treatment for 15 h leads to a drastic decrease of the temperature of synthesis of FeVO₄ (from 1073 K to 773 K). The formation of FeVO₄ was monitored by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

1. Д. Клисурски, Д. Радев, Р. Йорданова, Ст. Касабов, М. Миланова, К. Чакърва, “Механохимично активиран синтез на катализатор FeVO₄”, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 5375-5377. **Q2**

► Изследвано е влиянието на механохимичното активиране върху твърдофазната реакция между α -Fe₂O₃ и V₂O₅. Стехиометрична смес от двата оксида беше подложена на интензивно механично третиране на въздух за различни интервали от време. Механохимичното активиране в продължение на 15 часа води до драстично намаляване на температурата на твърдофазен синтез на FeVO₄ (от 1073 K на 773 K). Получаването на FeVO₄ беше проследено чрез рентгенова дифракция (РФА), инфрачервена спектроскопия (ИЧ), Mössbauer спектроскопия и сканираща електронна микроскопия (СЕМ).

2. **M. Milanova**, R. Iordanova, Y. Dimitriev, K. L. Kostov, S. Vassilev, "Influence of the synthesis methods on the particle size of the LiVMoO₆ phase", *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 3349-3352. **Q2**

- The lithiated transition metal oxide LiVMoO₆ has been synthesized by a novel melt quenching method that presents some advantages as compared to the classical solid-state reaction and soft combustion synthesis. These are: the short preparation time and the possibility to control the grain size of LiVMoO₆ powders. The local structure of LiVMoO₆ samples prepared in different ways was characterized by IR spectral analysis. The oxidation state of Li, V, and Mo was determined by X-ray photoelectron spectroscopy.

2. **М. Миланова**, Р. Йорданова, Я. Димитриев, К. Л. Костов, С. Василев, „Влиянието на метода на синтез върху размера на частиците на фазата LiVMoO₆“

► Литиево-преходно метално оксидната фаза LiVMoO₆ е синтезирана чрез нов метод на преохладената стопилката, който има някои предимства в сравнение с класическата твърдофазна реакция и синтез с „меко горене“. Това са: краткото време на синтез и възможност за контрол на размера на кристалитите на праховете LiVMoO₆. Локалната структура на получената по различни начини кристална фаза LiVMoO₆, е изследвана с ИЧ спектрален анализ. Окислителното състояние на Li, V и Mo е определено чрез Рентгенова фотоелектронна спектроскопия.

3. R. Iordanova, **M. Milanova**, A. Stoyanova, C. Iliev, "Crystallization of glasses in the MoO₃-Bi₂O₃ system", *Adv. Mat. Res.*, 39-40 (2008) 391-394. **Q3**

- α -Bi₂Mo₃O₁₂ and β -Bi₂Mo₂O₉ crystal phases have been synthesized by crystallization of a glass for a short time. Amorphous samples with the compositions corresponding to the alpha and beta bismuth molybdates have been obtained at high cooling rates (10⁴ -10⁵ K/s). XRD, DTA and SEM

studies were performed to examine the phase formation, thermal behavior of the glasses and the microstructure of obtained crystalline products. By scanning electron microscopy it was shown that the obtained bismuth molybdates consist of dense agglomerates, containing uniform distributed crystals with submicron size.

3. Р. Йорданова, М. Миланова, А. Стоянова, Ц. Илиев, „Кристализация на стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ “

► Кристалните фази $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ са синтезирани чрез кристализация на стъкло за кратко време. Аморфни образци със състави, съответстващи на алфа и бета бисмутовите молибдати са получени при високи скорости на охлаждане (10^4 - 10^5 K/s). Чрез РФА, ДТА и СЕМ са изследвани фазообразуването, термичното поведение на стъклата и микроструктурата на получените кристални продукти. Данните от сканиращата електронна микроскопия показват, че получените бисмутови молибдати се състоят от плътни агломерати, изградени от кристали със субмикронни размери.

4. М. Milanova, R. Iordanova, M. Tatsumisago, A. Hayashi, P. Tzvetkov, D. Nihtianova, P. Markov, Y. Dimitriev, “Soft mechanochemical synthesis and electrochemical behavior of LiVMoO_6 for all-solid-state lithium batteries”, *J. Mater. Sci.*, 51 (7) (2016) 3574-3584. Q1

• In this paper, we report a novel route to obtain LiVMoO_6 nanocrystals using a soft mechanochemical synthesis method. Powder X-ray diffraction, infrared, and Raman data indicated the formation of a single-phase LiVMoO_6 with brannerite-type structure after 60 min milling time. The average particles size of the obtained LiVMoO_6 , derived from transmission electron microscopy data is about 46 nm. From UV–Vis diffuse reflectance spectrum, the direct band gap value (2.77 eV) of the material was estimated. The electrochemical characterization of the LiVMoO_6 obtained was performed for the first time by assembling an all-solid-state cell, employing LiVMoO_6 as a cathode active material. Discharge–charge measurements for 10 cycles were performed in the potential range from 1.8 to 3.7 V under a current density of 0.1 mA cm^{-2} at room temperature. The assembled all-solid-state $\text{Li-In}/80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ glass–ceramics/ LiVMoO_6 battery presents a sustainable reversible capacity of 35 mAh g^{-1} and a coulombic efficiency close to 100 % after the second to the 10th cycles.

4. М. Миланова, Р. Йорданова, М. Татсумисаго, А. Хаяши, П. Цветков, Д. Нихтянова, П. Марков, Я. Димитриев, “Мек механохимичен синтез и електрохимично поведение на

LiVMoO₆ в твърдотелни литиево-йонни батерии”, *J. Mater. Sci.*, 51 (7) (2016) 3574-3584. **Q1**

► В тази статия е докладван нов метод за получаване на нанокристален LiVMoO₆, прилагайки мек механохимичен синтез. Праховата рентгенова дифракция, инфрачервените и Рамановите данни показват образуването на монофазен LiVMoO₆ със структура тип Браннерит след 60 минути време на смилане. Средният размер на частиците на синтезираната фаза LiVMoO₆, получен от данните на трансмисионната електронна микроскопия, е около 46 nm. От дифузно отражателния УВ-Вис спектър е изчислена стойността на ширината на забранената зона (2,77 eV) на материала. За първи път е извършено електрохимично охарактеризиране на получения LiVMoO₆ като активен материал на композитен катод в моделна твърдотелна електрохимична клетка. Измерванията на разряд-заряд за 10 цикъла са извършени в потенциалния диапазон от 1,8 до 3,7 V при плътност на тока 0,1 mA cm⁻² при стайна температура. Моделната твърдотелна Li-In/80Li₂S·20P₂S₅ /LiVMoO₆ батерия показва устойчив обратим капацитет от 35 mAh g⁻¹ и близо 100 % кулоновска ефективност след втория до десетия цикъл.

5. М. Ataalla, А. S. Afify, М. Hassan, М. Abdallah, **М. Milanova**, Н. Y. Aboul-Enein, А. Mohamed, “Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review”, *J. Non-Cryst. Solids*, 491 (2018) 43-54. **Q1**

- The present work focuses on reviewing the scientific literature on various types of tungsten-based glasses such as tungsten–phosphate, tungsten–tellurite, tungsten–borate glasses, tungsten–germinate, tungsten–antimonate, and non-traditional tungsten oxide-containing glasses. The glass formation, structure, thermal, some chemical, physical and characterization of materials are discussed. Tungsten-based glasses show a remarkable potential for many photochromic, electrochromic and gas sensing applications.

5. М. Атаалла, А. С. Афифи, М. Хассан, М. Абдалла, **М. Миланова**, Х. У. Абул-Енеин, А. Мохамед, „Волфраматни стъкла с фотохромни, електрохромни и газ сензорни приложения: Преглед”, *J. Non-Cryst. Solids*, 491 (2018) 43-54. **Q1**

► Настоящата работа се фокусира върху прегледа на научната литература за различни видове волфраматни стъкла, като волфраматно-фосфатни, волфраматно-телуритни, волфраматно-боратни, волфраматно-германатни, волфраматно-антимонатни и нетрадиционни стъкла, съдържащи волфрамов оксид. Разгледани са стъклообразуването,

структурата, термичните, някои химични и физични характеристиките на материалите. Волфраматните стъкла показват забележителен потенциал за много фотохромни, електрохромни и газ - сензорни приложения.

6. R. Iordanova, **M. Milanova**, L. Aleksandrov, A. Khanna, “Structural study of glasses in the system B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3 ”, *J. Non-Cryst. Solids*, 481 (2018) 254-259. **Q1**

- New multicomponent $(100-(x-y)) \cdot (0.6B_2O_3 \cdot 0.4Bi_2O_3) \cdot xLa_2O_3 \cdot yWO_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 \div 40$ mol% glasses were obtained by melt quenching technique and its structure were examined by infrared and Raman spectroscopies. Based on the obtained spectral data it was suggested that in the absence of La_2O_3 , tungsten incorporates into borobismuthate network in small quantities through Bi^{3+} and B-O-W bonds are not formed. Accumulation of Bi-O-W bonds stimulates crystallization processes. La_2O_3 is crucial to connect tungstate units with boro-bismuthate glass matrix and to realize amorphous network with their participation. It was supposed that in glasses with higher WO_3 content (30 and 40 mol%) two inconsistent glass networks are formed bismuth-borate one built up by BO_3 , BO_4 , BiO_6 units and tungstate one, built up mainly by WO_6 . These networks are interconnected through lanthanum.

6. Р. Йорданова, М. Миланова, Л. Александров, А. Канна, “Структурно изследване на стъкла в системата B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3 ”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 481 (2018) 254-259. **Q1**

► Прилагайки метода на преохладената стопилка са синтезирани нови многокомпонентни стъкла със състав $(100 - (x - y)) \cdot (0.6B_2O_3 \cdot 0.4Bi_2O_3) \cdot xLa_2O_3 \cdot yWO_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 \div 40$ mol% и е изследвана тяхната структура чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии. Въз основа на получените спектрални данни се предполага, че в отсъствието на La_2O_3 , волфрамът се вгражда в боро-бисмутатна мрежа в малки количества чрез Bi^{3+} посредством формирането на Bi – O – W връзки, докато връзки B – O – W не се образуват. Натрупването на Bi – O – W връзки стимулира процесите на кристализация. Потвърдена е решаващата роля на La_2O_3 за свързването на волфраматните единици с боро-бисмутатна стъклена матрица и за реализирането на аморфна мрежа с тяхното участие. Предполага се, че при стъклата с високо съдържание на WO_3 (30 и 40 mol%) се формират две несъвместими аморфни мрежи – боро-бисмутатна, изградена от BO_3 , BO_4 , BiO_6 единици и волфраматна, съставена главно от WO_6 октаедри. Тези мрежи са свързани помежду си чрез лантан.

7. M. Milanova, R. Jordanova, M. Gancheva, “Synthesis, characterization and photocatalytic performance of brannerite-type LiVMoO_6 ”, *Bulg. Chem. Commun.*, 50 (2018) 105-108. Q4

- Crystalline LiVMoO_6 with brannerite structure was synthesized by mechanochemically assisted solid-state synthesis. A mixture of Li_2CO_3 , V_2O_5 , and MoO_3 of oxide 1:1:2 molar ratio was subjected to intense mechanical treatment for 10 min in air using a planetary ball mill (Fritsch-Premium line-Pulversette No 7) and zirconia vials and balls (5 mm in diameter). The mechanically treated mixture of the metal oxides was subsequently heated for 1 hour at 450°C . XRD, Raman spectroscopy, and SEM investigations were performed to examine phase formation, local structure, and morphology of the obtained product. Preliminary mechanical activation of the reagents led to the formation of highly reactive precursor and annealing of the latter formed submicron-sized particles of LiVMoO_6 with irregular shape, which were highly agglomerated. Photocatalytic results showed that adsorption of Malachite Green dye (MG) on the LiVMoO_6 surface is a prerequisite for its photodegradation. Degradation percentage of Malachite Green in the presence of LiVMoO_6 photocatalyst was about 70% after 210 min of UV irradiation time.

7. М. Миланова, Р. Йорданова, М. Ганчева, “Синтез, охарактеризиране и фотокаталитични свойства на LiVMoO_6 ”, *Bulg. Chem. Commun.*, 50 (2018) 105-108. Q4

► Монофазен кристален LiVMoO_6 със структура от Бранеритов тип е получен успешно чрез механохимично активиран твърдофазен синтез. Смес от Li_2CO_3 , V_2O_5 и MoO_3 в молно съотношение на оксидите 1:1:2 е подложена на интензивна механична обработка за 10 минути във въздушна среда в планетарна топкова мелница (Fritsch-Premium line-Pulversette No 7). Механично обработената смес от прекурсорите е нагрята за 1 час при 450°C . Така полученият образец е охарактеризиран чрез Рентгенова дифракция, Раманова спектроскопия и сканираща електронна микроскопия. Установено е, че предварителното механично третиране на сместа от реагенти в планетарна топкова мелница, води до значително активиране на реакционната смес от изходни компоненти и след последващо нагряване за кратък период от време (1 час) се получава кристален LiVMoO_6 , съдържащ кристали с субмикронен размер. Фотокаталитичната активност на получения LiVMoO_6 беше изследвана чрез разграждане на органичното багрило Малахитово Зелено под ултравиолетово облъчване. Фотокаталитичните резултати показват, че органичното багрило първо се адсорбира на повърхността на LiVMoO_6 и след това започва неговото

разграждане. След 210 минути време на облъчване, процентът на разграждане на Малахитово Зелено в присъствие на LiVMoO_6 е около 70%.

8. **M. Milanova**, K.L. Kostov, R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Yordanova, T. Mineva, “Local structure, connectivity and physical properties of glasses in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ system”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 516 (2019) 35-44. **Q1**

• Glasses of $(100-(x+y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x=0,10$; $y=0\div 40$ mol% were prepared by melt quenching. Density measurements, thermal analysis, UV–vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and the theoretical modeling using Density Functional Theory were employed to identify the effect of WO_3 content on the structural and physico chemical properties of these glasses. The glass transition temperature and density increase steadily with increasing WO_3 content, most probably because of the formation of mixed Bi–O–W and La–O–W crosslinks. The lower band gap energy values show that the introduction of WO_3 or La_2O_3 to $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass increases the number of non-bridging oxygen species in the glass structure. The photoelectron analysis aided by theoretical calculations discover that additionally to the tetrahedrally coordinated W ions, most of the existing WO_6 octahedral units in glasses with nominal WO_3 content below 20 mol% are distorted, leaving practically the tungsten ions in a quasi-tetrahedral coordination. At higher WO_3 content (30–40 mol%) the concentration of octahedrally coordinated tungsten atoms dominate strongly over those of tetra- and quasi-tetra-coordinated W ions. Moreover, the comparison with appropriate crystal standards allows offering a complete description of the existing bridging and non-bridging linkages and their most likely O1s binding energies.

8. **М. Миланова**, К. Л. Костов, Р. Йорданова, Л. Александров, А. Йорданова, Ц. Минева, „Локална структура, типове връзки и физични свойства на стъклата в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ “, *J. Non-Cryst. Sol.*, 516 (2019) 35-44. **Q1**

► По метода на преохладената стопилка са синтезирани стъкла със състав $(100 - (x + y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 - 40$ mol%. Изследвано е влиянието на WO_3 върху структурните и физикохимични свойства на тези стъкла чрез измерване на плътността, термичен анализ (ДТА), дифузно отражателна УВ-видима спектроскопия, Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) и теоретично моделиране. Установено е, че плътността и температурата на застъкляване нарастват с увеличаване на съдържанието

на WO_3 , най-вероятно поради образуването на смесени $\text{Bi} - \text{O} - \text{W}$ и $\text{La} - \text{O} - \text{W}$ връзки. Пониските стойности на ширината на забранената зона (E_g) показват, че добавянето на WO_3 или La_2O_3 към $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ стъкло води до нарастване на количеството на немостови кислородни атоми в аморфната мрежа. Чрез РФС анализ, комбиниран с теоретични изчисления, е установено, че в структурата на четирикомпонентните стъкла, съдържащи WO_3 под 20 мол.% присъстват WO_4 и WO_6 групи. В тези състави стъкла повечето WO_6 октаедри са силно деформирани и могат да бъдат разглеждани като волфрамови йони в квази-тетраедрична кислородна координация. Мрежата на стъклата с по-високо съдържание на WO_3 (30–40 mol%) е доминирана от WO_6 единици, като количеството на волфрамовите тетраедри (WO_4) и W^{6+} йоните в квази-тетраедрична кислородна координация е значително по-малко. Чрез сравнителен анализ с подходящи кристални стандарти е предложено пълно описание на съществуващите типове връзки и техните най-вероятни $\text{O}1s$ свързващи енергии.

9. M. Milanova, R. Iordanova, “Effect of B_2O_3 addition on the electrochemical performance of LiVMoO_6 cathode material”, *J. Chem. Technol. Metall.*, 55 (1) (2020) 81-87. Q3

- In this paper, we report for the preparation of LiVMoO_6 cathode material with and without B_2O_3 addition (B-LVM and LVM) by melt quenching method followed by heat treatment at 580°C . XRD, Raman and SEM investigations were performed to examine the phase formation, local structure and morphology of the obtained products. The results indicate that B_2O_3 acts as a sintering agent. The synthesized B-LVM material is comprised of clusters of agglomerated tightly packed small particles. The electrochemical performance of B-LVM and LVM as cathodes in lithium ion batteries was examined. The specific capacity estimated of the B_2O_3 – added LiVMoO_6 approaches 300 mAh g^{-1} which is larger than the specific capacity reported so far in the literature for this material. Although that the addition of the B_2O_3 enhances the capacity does not improve the cycling stability of the LiVMoO_6 .

9. М. Миланова, Р. Йорданова, „Ефектът от добавянето на B_2O_3 върху електрохимичното поведение на катодния материал LiVMoO_6 “

► В тази статия ние докладваме за получаването на катоден материал LiVMoO_6 без и с добавяне на B_2O_3 (LVM и B-LVM) по метода на преохладената стопилка с последваща термична обработка при 580°C . Чрез РФА, Раман и СЕМ е изследвано фазообразуването,

локалната структура и морфологията на получените продукти. Резултатите показват, че B_2O_3 има синтеровещ ефект. Синтезираният В-LVM материал се състои от клъстери от агломерирани малки частици. Изследвани са електрохимичните характеристики на В-LVM и LVM като катоди в литиево-йонни батерии. Определеният специфичен капацитет на LiVMoO_6 , модифициран с B_2O_3 се доближава до 300 mAh g^{-1} , който е по-голям от специфичния капацитет, докладван досега в литературата за този материал. Въпреки че добавянето на B_2O_3 увеличава капацитета, не подобрява цикличната стабилност на LiVMoO_6 .

10. R. Iordanova, **M. Milanova**, L. Aleksandrov, K. Shinozaki, T. Komatsu. “Structural study of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 543 (2020) 120132. **Q1**

- The effect of the addition of Nb_2O_5 to the $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses on their structure and physical properties (density, molar volume, glass transition temperature) has been investigated by using of IR and Raman spectroscopy, density measurement, and DTA analysis. Raman and IR spectra revealed that niobium ions incorporate into base tungstate glass matrix as NbO_6 octahedra, interconnected by corners and edges. At lower Nb_2O_5 content (10 mol%), there is a high number of mixed B-O-Nb, and W-O-Nb bonds in the glass network. With increasing Nb_2O_5 concentration (15 mol% and 20 mol%), these bonds are gradually replaced by Nb-O-Nb linkages between corner shared NbO_6 octahedra, forming 3D clusters, which are incorporated into amorphous network mainly through La-O-Nb bonds. The addition of niobium oxide above 10 mol%, leads to decrease of the thermal stability of glasses and to increase in the density which is related with the formation of niobium oxide polyhedral clusters.

10. Р. Йорданова, **М. Миланова**, Л. Александров, К. Шинозаки, Т. Коматсу, „Структура на стъклата от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ “, *J. Non-Cryst. Solids*, 543 (2020) 120132. **Q1**

► Изследван е ефектът от добавянето на Nb_2O_5 към стъкла от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ върху тяхната структура и физични свойства (плътност, моларен обем, температура на застъкляване) чрез ИЧ и Раманова спектроскопии, измерване на плътност и ДТА анализ. Рамановите и ИЧ спектри показват, че ниобиевите йони се включват в основната волфраматна стъклена матрица като NbO_6 октаедри, свързани помежду си с общи върхове и ръбове. При по-ниско съдържание на Nb_2O_5 (10 mol%), в стъклената мрежа се формират голям брой смесени В-О-Nb и W-О-Nb връзки. С увеличаване на концентрацията на Nb_2O_5

(15 mol% и 20 mol%), тези връзки постепенно се заместват с Nb-O-Nb връзки между върхово свързани NbO₆ октаедри, които се групират в 3D кълстери. Кълстерите от NbO₆ се включват в аморфната структура главно чрез La-O-Nb връзки. Добавянето на ниобиев оксид над 10 mol% води до намаляване на термичната стабилност на стъклата и до увеличаване на плътността, в резултат от 3D кълстерирането на ниобиевите октаедри.

11. L. Aleksandrov, **M. Milanova**, R. Iordanova, R. Tomova, P. Petrova, N. Nedyalkov, “Structure and luminescent properties of Eu³⁺ doped glass in the system WO₃-La₂O₃-B₂O₃-Nb₂O₅”, *J. Chem. Technol. Metall.*, 56 (1) (2021) 67-74. **Q3**

- New multicomponent Eu³⁺ doped glasses with composition: 35WO₃:(25-x)La₂O₃:25B₂O₃:15Nb₂O₅:xEu₂O₃, x = 0.5, 1, 2, 3, 5 (mol.%) were synthesized by melt quenching technique. The thermal behavior of the obtained glasses was examined by differential thermal analysis (DTA). It was established that glass crystallization temperature is at about 740°C. Microstructural characterization was made by IR spectroscopy. Based on the obtained spectral data short-range order and connectivity in glass network were determined. It was found that WO₄, NbO₆, BO₃ and BO₄ are the main structural units building up the glass network. The obtained glasses are characterized with high transparency – 75 % to 85 %. Photoluminescence emissions due to the 4f transitions ⁵D₀ → ⁷F_j (j=0-4) of Eu³⁺ ions were observed. Influence of Eu³⁺ content on the emission intensity of the prepared tungstate glass was established.

11. Л. Александров, **М. Миланова**, Р. Йорданова, Р. Томова, П. Петрова, Н. Недялков, „Структура и луминесцентни свойства на Eu³⁺ дотирани стъкла от системата WO₃-La₂O₃-B₂O₃-Nb₂O₅”, *J. Chem. Technol. Metall.*, 56 (1) (2021) 67-74. **Q3**

► По метода на преохладената стопила са синтезирани нови многокомпонентни Eu³⁺ дотирани стъкла, със състав: 35WO₃:(25-x) La₂O₃:25B₂O₃:15Nb₂O₅: xEu₂O₃, x = 0,5; 1; 2; 3; 5 (mol%). Термичното поведение на получените стъкла е изследвано чрез диференциално термичен анализ (ДТА). Установено е, че температурата на кристализация на стъклата е около 740°C. Микроструктурното охарактеризиране е направено чрез ИЧ спектроскопия. Въз основа на получените спектрални данни е установен близкия порядък и типовете връзки, които се формират в аморфната мрежа. Доказано е, че WO₄, NbO₆, BO₃ и BO₄ са основните структурни единици, изграждащи аморфната мрежа. Получените стъкла са прозрачни във видимата област на спектъра - 75 % до 85 %. Наблюдавани са

фотолуминесцентни емисионни линии, дължащи се на 4f преходи ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-4$) на Eu^{3+} йони. Установено е влиянието на количеството на Eu^{3+} върху интензивността на емисиите на изследваните волфраматни стъкла.