

Хабилитационна справка

за приносния характер на трудовете на
гл. ас. д-р Албена Бъчварова – Неделчева

Хабилитационната справка на кандидата обхваща **10 публикации**, представени в **група от показатели В, показател 4**, като всички са в списания, включени в научната база данни Scopus. В преобладаваща част от работите са включени изследвания, чиито приноси имат **фундаментален характер** и получените резултати и знания допринасят за изясняване на стъклообразуването и фазообразуването в различни селенитни системи.

Изследванията в тази група от публикации засягат основно синтеза и структурното охарактеризиране на селенитни стъкла, както и получаване на кристални фази в три- и многокомпонентни селенитни системи. Изследвани са и оптичните свойства на получените стъкла. Приносите от изследванията на кандидата ще бъдат описани следвайки номерацията на публикациите (работи от 1 до 10) представени за участие в настоящия конкурс **в група от показатели В, показател 4**.

В публикациите по хабилитационния труд, получаването на стъклата, тяхното фазовото (РФА) и структурно охарактеризиране (ИЧ, УВ-Вис и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия) е извършено в ИОНХ – БАН. Част от многокомпонентните стъкла съдържащи SeO_2 и TeO_2 са получени в специализирана автоклавна апаратура при високо налягане в Института по металознание, съоръжения и технологии с Център по хидро- и аеродинамика „Акад. А. Балевски“ – БАН. Определянето на химичния състав на избрани стъкла е проведено в ИМК - БАН чрез мас-спектрометрия с индуктивно свързана плазма посредством лазерна аблация (LA-ICP-MS).

След публикуване на първите данни за синтез на селенитни стъкла в системите TeO_2 - SeO_2 - PbO и K_2O - SeO_2 от Стенуорт [*J. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 36 (1952) 217*] и Раусон [*H. Rawson, Phys. Chem. Glasses 1 (1960) 170*] тези стъкла продължават да предизвикват научен интерес като моделни състави за изясняване на основните проблеми свързани със стъкловидното състояние. От друга страна селенитните стъкла са потенциални кандидати за някои приложения поради ниската им температура на топене, висок показател на пречупване и висока пропускливост в близката инфрачервена област на спектъра. Съществуват определени трудности при осъществяване на синтеза им поради сублимация, летливост и хигроскопичност на съставите.

От фундаментална гледна точка важен проблем, който чака своето решение е изясняването ролята на отделните компоненти за изграждане на структурата и модифицирането на свойствата на селенитните стъкла. Интерес представлява да се

установи до каква степен са съвместими или се конкурират мрежообразувателите в многокомпонентни селенитни системи, както и каква е ролята на модифициращите йони за трансформация на аморфната структура. Тази тематика и по-конкретно изучаване на стъклообразуването и фазообразуването в селенитни системи от вида $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-M}_n\text{O}_m$; $\text{SeO}_2\text{-CuO-M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m=\text{B}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$) е била обект на дисертационния труд на кандидата, и получените резултати в периода на докторантурата са отразени в 4 публикации (57- 60 – от общия списък с публикации на кандидата).

След придобиването на ОНС „доктор“ изследванията по тази тематика бяха задълбочени и разширени, като беше акцентирано върху структурното охарактеризиране на стъклата (близък и среден порядък), а също и в проследяване на структурните трансформации в аморфните мрежи в зависимост от вида и концентрацията на модифициращите йони Ag^+ и Cu^{2+} . Синтезирани бяха нови нетрадиционни селенитни стъкла и систематично е изследвана тенденцията за стъклообразуване в четири системи: $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{SeO}_2\text{-CuO-MoO}_3$, $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ и $\text{SeO}_2\text{-CuO-B}_2\text{O}_3$, в които участват нетрадиционен мрежообразувател (MoO_3), класически (B_2O_3) и модифициращи оксиди (Ag_2O и CuO) (работи 1, 4, 5, 7). За синтеза на всички селенитни стъкла бе приложен метода за топене в евакуирани кварцови ампули. В системата $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-MoO}_3$ (работа 1) експериментално е определена областта на стъклообразуване, която е разположена в близост до страната $\text{SeO}_2 - \text{MoO}_3$. Спектрално доказахме, че близкият порядък на стъклата се определя основно от SeO_3 , MoO_6 и MoO_4 структурните единици. За първи път бе изследвано и фазовото равновесие в тази трикомпонентната система (работа 1). Проведена бе и триангулация като бяха изследвани два разреза ($\text{Ag}_2\text{SeO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-SeO}_2$), за които се установи, че са квазибинарни с евтектични температури съответно $450 \pm 5^\circ\text{C}$ и $250 \pm 5^\circ\text{C}$.

Изследванията върху стъклообразуването и фазообразуването в другата трикомпонентна система $\text{SeO}_2\text{-CuO-MoO}_3$ са отразени в работа 4. Чрез приложения от нас метод за синтез в **евакуирани кварцови ампули**, потвърдихме областите на стъклообразуване получени от други автори [Ст. Йорданов, „Стъклообразуване в селенитни системи с участие на MoO_3 и Bi_2O_3 “, Дисертация, София 2000; Y. Dimitriev, S. Yordanov, L. Lakov, J. Non-Cryst. Sol., 192&193 (1995) 179-182]. Прилагайки по-високи скорости на охлаждане на стопилките, бяха получени стъкла в по-широка концентрационна област и при съдържание на SeO_2 над 30 мол %. Основните и по-интересни резултати получени в системите $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-MoO}_3$ и $\text{SeO}_2\text{-CuO-MoO}_3$ са обобщени в работа 6. В нея е представена хипотеза за стъклообразуващата способност в изследваните системи и е установена специфичната роля на модификаторите Ag^+ и Cu^{2+} при разграждането на аморфната $\text{SeO}_2\text{-MoO}_3$ мрежа. Въз

основа на получените резултати е обобщено, че особеностите при формирането на аморфната мрежа се свързват със съществуването на горна и долна граница на стъклообразуване. Горната граница (при състави с високо съдържание на SeO_2) се определя от възможността за деполимеризация на селенитните вериги в присъствие на модифициращите Ag^+ и Cu^{2+} йони, в резултат на което нараства структурния безпорядък, който се замразява в безпорядъчна аморфна мрежа при преохлаждане на стопилките. Долната граница (при ниско съдържание на SeO_2) се определя от състави в които съществуват основно изолирани SeO_3 и MoO_4 единици. Натрупването на голям брой изолирани единици, които са лесно подвижни и могат да се прегрупират в подредени структури води до повишаване на тенденцията към кристализация. Най-общо може да се каже, че в структурата на всички получени стъкла, **с вариране на състава** в посока на модифициращите оксиди се наблюдава един преход от асоциирани към изолирани полиедри. При ниски концентрации на модифициращите йони (Ag^+ и Cu^{2+}) протича частичното разграждане на структурата на нетрадиционните мрежообразуватели (SeO_2 , MoO_3), но същевременно остават достатъчно на брой мостови връзки между полиедрите. С повишаване концентрацията на Ag^+ и Cu^{2+} се намалява броя на мостовите кислородни връзки и нараства броя на изолираните SeO_3 и MoO_4 групи.

Заместването на MoO_3 с един класически мрежообразувател, какъвто е B_2O_3 не доведе до подобряване на стъклообразуващата способност (работа 5). Структурните изследвания на получените стъкла от системата $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ доказват, че BO_3 и изолирани SeO_3 групи участват във формирането на аморфната мрежа. Едновременното присъствие на сребърни йони (Ag^+) и изолирани SeO_3 групи улеснява получаването на кристален Ag_2SeO_3 и съответно влошаване на стъклообразуването. При изследване на **фазообразуването** в същата система, както и в резултат на проведена триангулация в нея, бе установено, че възможните квазибинарни сечения са: $\text{Ag}_2\text{SeO}_3\text{-Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; $\text{Ag}_2\text{SeO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{SeO}_2\text{-Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, но действителен е само разрезът $\text{Ag}_2\text{SeO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, който може да се разглежда като система от прост евтектичен тип. **Замяната на Ag_2O с CuO** (система $\text{SeO}_2\text{-CuO-B}_2\text{O}_3$) доведе до влошаване на стъклообразуващата способност на съставите (работа 7). При приложените скорости на охлаждане стъкла са получени в тесен концентрационен интервал и се характеризират с висока склонност към хидратация резултат от присъствието на B_2O_3 . Това затрудни изучаването на фазообразуването и структурата на стъклата от тази система. Установено бе, че наличието на SeO_2 не стимулира ликвационните процеси и в изграждането на аморфната мрежа вземат участие BO_3 и изолирани SeO_3 структурни групи. Изследванията за определяне на действителните сечения в тази система се оказа една трудна задача и като възможни квазибинарни са разгледани няколко: $\text{CuB}_2\text{O}_4\text{-SeO}_2$, $\text{CuB}_2\text{O}_4\text{-}$

Cu_2SeO_4 , $\text{Cu}_2\text{SeO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-Cu}_2\text{SeO}_4$, но резултатите дават основание за действителен да се счита само разрезът $\text{CuB}_2\text{O}_4\text{-SeO}_2$.

Принос към изясняване на термичната стабилност и формирането на микрохетерогенни структури в многокомпонентни селенитни стъкла получени чрез различни методи (топене в ампули, на въздух и в автоклав, $P = 35 \text{ MPa}$) имат работи 2 и 3. Установено е, че стъкла богати на SeO_2 са термично стабилни до 300°C и над тази температура кристализират оксидни фази. Анализът на УВ-Вис спектрите и наблюдавания остър абсорбционен ръб (над 580 nm) показва, че получените и оцветени в червен цвят селенитни стъкла са подходящи за оптични филтри. При нагряване на стъклата на въздух и ниски температури (150°C) са получени микрохетерогенни структури и са наблюдавани сребърни наночастици с размери от 30 до 100 nm (работи 2 и 3).

В резултат на проведените експерименти и получените резултати бяха направени важни изводи относно приложимостта на трите подхода за синтез на селенитни стъкла: **1)** топенето в евакуирани кварцови ампули е подходящо за по-широк кръг от състави, тъй като чрез вариране на скоростта на охлаждане на стопилките или нагряването на стъклата може да се контролират агрегационните процеси; **2)** подобни изводи важат и за топенето на въздух, но при селенитните стъкла тази техника е многостъпален процес, при който се намалява сублимацията на SeO_2 ; **3)** топенето при високи налягания е разработен специално за селенитни стъкла и е подходящ за системи съдържащи преходни метални оксиди с цел да се постигне тяхното високо окислително състояние.

Приносът на последните няколко публикации в това направление е свързан с получаване, охарактеризиране и изследване на оптичните свойства (абсорбционен ръб и ширина на забранената зона) на многокомпонентни стъкла съдържащи едновременно $\text{SeO}_2, \text{TeO}_2$, както и други условни мрежообразуватели ($\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$) (работи 8, 9, 10). Изследваните стъкла са синтезирани при специални условия - в автоклав, при високи налягания ($P = 35 \text{ MPa}$) и бавни скорости на охлаждане. В работа 8 са получени селенитни стъкла оцветени в различен цвят в зависимост от вида и съдържанието на втория мрежообразуващ оксид. Оцветяване в жълт цвят е постигнато при стъкла с участие на Nb_2O_5 и TeO_2 , в оранжев – за системи с участие на MoO_3 и TeO_2 , а в червен - при стъкла с участието на $\text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$ и SeO_2 . За всички тези стъкла е характерно, че са пропускливи над 400 nm . Стъклата съдържащи Nb_2O_5 са пропускливи от 380 nm , а при въвеждането на MoO_3 и V_2O_5 е наблюдавано отместване на абсорбцията към по-високите стойности на дължината на вълната (600 nm). В работи 9 и 10 са изследвани оптичните свойства на тези стъкла съдържащи основно SeO_2 и TeO_2 , за които е установено, че притежават остър абсорбционен ръб, който в зависимост от състава е над 500 nm . Това дава основание да се предположи, че

тези състави биха могли да намерят приложение като оптични филтри. Съществен принос на работа 10 е изследване произхода на оцветяването в синтезираните многокомпонентни стъкла. Наблюдаваната абсорбционна ивица около 300 nm в дифузно – отражателните УВ - Вис спектри е резултат от преноса на електричен заряд от (O^{2-}) до (V^{5+}), което е характерно за всички преходни метали с конфигурация d^0 . Това дава основание да се предположи, че полученото тъмночервеното оцветяване на стъклата се дължи на присъствието на V_2O_5 в съставите. От структурна гледна точка е установено, че аморфната мрежа на всички многокомпонентни телуритно-селенитни стъкла е изградена основно от TeO_3 , TeO_4 и SeO_3 единици свързани основно с мостови кислородни връзки (работи 8, 9, 10).

В заключение може да се обобщи, че:

- Чрез прилагането на различни методи на топене (в евакуирани кварцови ампули, автоклав или на въздух) са синтезирани стъкловидни и стъклокристални монолитни образци съдържащи SeO_2 ;
- За първи път са определени областите на стъклообразуване в четири трикомпонентни селенитни системи: $Ag_2O-SeO_2-MoO_3$, $CuO-SeO_2-MoO_3$, $Ag_2O-SeO_2-B_2O_3$ и $CuO-SeO_2-B_2O_3$. Получени са и нови оригинални резултати относно фазообразуването в тях, както и в многокомпонентни системи съдържащи SeO_2 и TeO_2 ;
- Разработени са структурни модели, които могат да са полезни при синтеза на по - сложни аморфни и стъклокристални материали съдържащи SeO_2 ;
- Получените резултати допринасят съществено и за изясняване на връзката „състав - синтез - структура - свойство“. Освен това се разкриват и възможности за получаване на нови многокомпонентни състави съдържащи SeO_2 , които са с потенциални оптични приложения.

Насоки за бъдещо развитие на кандидата и по - нататъшни експериментални изследвания.

Изучаването на взаимовръзките между синтеза, структурата и свойствата на материалите представлява изследователска тема със значителен и незатихващ научен интерес, което е продиктувано от нуждата за непрекъснато търсене и разработване на различни съвременни многофункционални материали. Имайки предвид това, както и основните научни направления развиващи се в лаборатория „Високотемпературни оксидни системи“, насоките за бъдещо развитие на кандидата могат да се представят по следния начин:

- Търсене на нови комбинации от състави и системи с участието на SeO_2 и TeO_2 ;
- Търсене на подходящ метод за синтез на многокомпонентни селенитни стъкла на въздух;
- Изследване на термичната стабилност, близкия порядък и оптичните свойства на нови неизследвани състави селенитни и телуритно - селенитни стъкла.