



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА “ФИЗИКА”

инж. Светлозар Радев Ганев

ТЕМА

НЕТРАДИЦИОННИ СЪКЛА И СЪКЛОКЕРАМИКИ С УЧАСТИЕТО НА
ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИ ФАЗИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност: 4.1 Физически науки

(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научни ръководители: доц. д-р Светлин Първанов

проф. дхн Янко Димитриев

Научен консултант: гл. ас. д-р Албена Бъчварова-Неделчева

Научно жури:

1. проф. д-р Пламен Петков, ХТМУ - София, рецензент, Председател
2. доц. д-р Елена Кашчиева, ХТМУ - София, рецензент
3. доц. д-р Светлин Първанов, ХТМУ - София, становище
4. проф. д-р Сашо Василев, ИЕЕС - БАН, становище
5. доц. д-р Емилия Балабанова, ИЕ - БАН, становище

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 106 страници, съдържа 50 фигури и 5 таблици. Цитирани са 207 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на Научен съвет на Научното звено на катедра „Физика“, състояло се на 18.10.2017 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на **26.02.2018 г. от 14.00 ч.** часа в **зала 424**, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

У в о д

Изучаването на фероелектричните материали и техните свойства води началото си от 40-те години на XX век с изследванията на диелектричните свойства на BaTiO_3 . За тези материали са характерни спонтанна поляризация под температурата на Кюри, формирането на фероелектрични домени, както и характерната хистерезисна крива на зависимостта поляризация - външно електрично поле. Типичните представители са бариевият титанат, оловният титанат, оловният циркониев титанат, оловният лантано-цирконов титанат, магнезиевият ниобат (релаксационен фероелектрик). Тези фероелектрици намират приложение в капацитивни електронни устройства, за пиезоелектрични, електроскопични устройства и др. Те се характеризират с ниска проводимост, ниски диелектрични загуби и с доста добра устойчивост на външни въздействия.

След откриването на бисмут-титанатната фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [B. Aurivillius, 1949] и на други слоести съединения от вида $(\text{Me}'_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Me}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ [B. Aurivillius, 1949; E. Subbarao, 1962], редица автори провеждат изследвания за определяне на техните фероелектрични свойства и доказват тяхната приложимост като кондензатори, сензори [www.alfa-chemcat.com], пиезоелектрични, електрооптични и пироелектрични материали и релаксатори, както и за запаметяващи устройства тип FERAM и DRAM [H. Buhay, 1991] и полупроводникови елементи [M. Sedlar, 1996]

Внасянето на подходящи добавки е един от пътищата за модифициране на техните свойства. В тази връзка, методът на синтез има определящо значение за достигане на определени стойности на физичните параметри. До сега са експериментирани различни техники на синтез: зол-гел технология, метод на разлагане на металоорганични съединения (MOD, MOSD), хидротермален синтез, утаяване от разтвори, механохимичен синтез, метод на стопените соли, епитаксиално отлагане (лазерно, магнетронно). През последните години са публикувани няколко работи [M. Кръпчанска, 2009; С. Славов, 2013; E. Kashchieva et al., 2009] с приложение на метода на преохладената стопилка, който притежава няколко преимущества - широки възможности за модификация на микроструктурата и свойствата чрез получаване на стъкла и стъклокерамични материали. Независимо от преимуществата на този метод, съществуват все още редица нерешени проблеми, свързани с

неговото ефективно използване. Натрупаният до сега експериментален опит на нашия колектив в тази област подсказва възможността да бъдат продължени тези изследвания чрез провеждане на една подробна изследователска програма.

Въз основа на анализа от литературния обзор могат да се направят следните обобщения:

Изводи от литературния обзор

1. Оксидни многокомпонентни аморфни и кристални фази с участието на TeO_2 , TiO_2 и ZnO са били предмет на дългогодишни изследвания и са анализирани в литературата обстойно, както от фундаментална (ролята на TeO_2 и TiO_2 за стъклообразуването), така и от приложна гледна точка (получаване на стъкла и стъклокерамични материали).
2. Броят на стъклообразните системи, в които TiO_2 е основен мрежообразувател, е незначителен. Причина за това е голямата кристализационна способност на титанатните състави и необходимостта от много високи температури за стапяне на подобни състави. Въпреки това техният синтез продължава да бъде сериозно експериментално предизвикателство за изследователите.
3. Телуритните стъкла са добре известни с техните оптични свойства, но интересът към тях не стихва тъй като са подходящи матрици за синтез на кристални фази, притежаващи нелинейни оптични свойства.
4. Засилва се интересът към нискотопимата керамика (LTCC) и приложението ѝ като микровълнови диелектрици в нови безжични комуникационни системи, което налага търсенето на нови комбинации от състави в създаването на различни функционални материали.

Имайки предвид анализа на литературния обзор, бе поставена и целта на настоящата дисертация:

Да се изследва стъклообразуването и фазообразуването в две нови, неизучени досега, моделни системи: TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 и TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 , както и да се определи влиянието на TiO_2 върху кристализацията на стъклата от системата с негово участие.

За постигане на тази цел са формулирани следните основни задачи:

- Да се изследва стъклообразуването и фазообразуването в системите TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 и TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 .
- Да се изследва влиянието на TiO_2 върху кристализацията на стъклата от системата TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 .
- Да се потърси връзката между тенденцията за аморфизирание и вида на структурните полиедри, изграждащи мрежата на образците.
- Да се определи областта от състави, в която като основна фаза изкрисализира ZnTeO_3 .

Основният метод за синтез, приложен в настоящото изследване, е методът на преохладената стопилка. От стопилки и стъкла е възможно да се получат желаните фази за кратко време и да се контролира степента на кристализация, ориентацията на кристалите и размера им в процеса на преохлаждане на стопилката.

1. Експериментална методика

1. 1. Използвани суровини и метод за синтез

Използваните изходни суровини са прахообразни TeO_2 (99,5% Валерус), Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,99%), TiO_2 (Alfa Aesar, Anatas; Titania (IV)-oxide 99,95%), Nb_2O_5 (<99,9% Fluka AG, Buschs SG) и ZnO (Fluka AG).

Метод за синтез

За синтеза на образците, описани в настоящия дисертационен труд, е използван методът на преохладената стопилка. Изборът на този метод е обоснован от следните негови предимства:

1. Бързина на синтеза (от 5 до 20 min);
2. Възможност за контрол на кристализацията;
3. Възможност за ограничаване на изпарението на летливи компоненти.

Предварително бяха изследвани образци от системите $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (топене при 950°C), $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (топене при 850°C), $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (топене при $980\text{-}1050^\circ\text{C}$) и $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (топене при 1250°C). Избрани състави бяха подложени на допълнителна термична обработка при 500°C за 6 часа. С помощта на този начален синтез беше определено влиянието на условията на синтез, както и на използването на корундови тигли, върху микроструктурата и фазовия състав на получените материали.

Контролирането на температурата на синтез и едновременно намаляване на времето на задръжката имат за цел да се минимизира изпарението на телура и бисмута. Същевременно тези два параметъра трябва да са с такива стойности, че да се постигне термодинамично равновесие (пълно топене на всички компоненти). Експериментално е установено, че при кратки времена на задръжка или максимална температура на топене количеството Al_2O_3 , разтворен в крайния продукт, е незначително.

Предвид горепосочените първоначални експерименти бяха уточнени параметрите на синтеза:

- 1) хомогенизиране в продължение на 15 min чрез механично смесване;
- 2) топене в корундови и кварцови тигли при различни температури на задръжка – 850, 1050 и 1250°C . За всички температури времето на задръжка (от 15 min до 20 min) е определено съобразно номиналния състав и данните от фазовите диаграми за изследваните системи, а именно за системите $\text{TeO}_2\text{-}$

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ - 15 min, за системата $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ - от 15 до 30 min, за системата $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ - 20 min. Тенденцията към стъклообразуване на съставите е определена чрез изливането на стопилките върху медна плоча и притискането ѝ с друга медна плоча, което осигурява охлаждането им със скорост от 10^1 до 10^2 K/s. Получените стъкла бяха прозрачни и светложълти на цвят.

1.2. Методи за характеризиране

За характеризиране на получените материали бяха приложени следните методи:

- Рентгенофазов анализ;
- Диференциално-термичен анализ;
- Инфрачервена спектроскопия;
- Раман спектроскопия;
- УВ-видима спектроскопия;
- Измерване на електрични свойства.

2. Система TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5

2.1. Експериментални изследвания в системата TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO .

От тази система са синтезирани два образца със състав - $80\text{TeO}_2.15\text{ZnO}.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (състав A1) и $80\text{TeO}_2.10\text{ZnO}.10\text{Bi}_2\text{O}_3$ (състав A2). Образците са стопени при 800°C и са застъклени чрез притискане между две медни плочи. Тяхното визуалното характеризиране е показано на **Фиг. 1**.

$80\text{TeO}_2.15\text{ZnO}.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (A1)

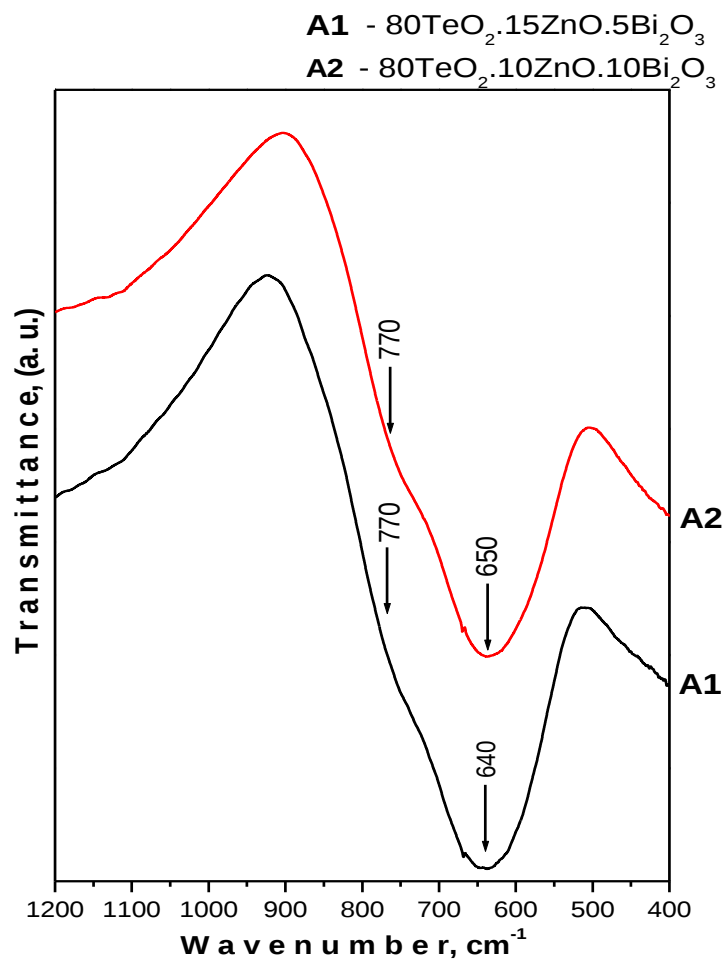


$80\text{TeO}_2.10\text{ZnO}.10\text{Bi}_2\text{O}_3$ (A2)



Фиг. 1. Визуално характеризиране на образци A1 и A2.

Близкият порядък на синтезираните стъкла е охарактеризиран с ИЧ спектроскопия и ИЧ спектрите им са посочени на **Фиг. 2**. Както се вижда от фигурата в спектрите се наблюдават две основни абсорбционни ивици: $650\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ и рамо при 770 cm^{-1} . Според Димитриев и кол. [Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, *J. Mater. Sci.*, 18 (5) (1983) 1353] абсорбционните спектри на стъкла, богати на TeO_2 , се характеризират с много интензивна ивица $\nu_{\text{ax}}^{\text{s}}$ (635 cm^{-1}), която е по-добре изразена спрямо $\nu_{\text{ax}}^{\text{as}}$. По аналогия с тези разсъждения тази ивица в спектрите на получените стъкла би могла да се свърже основно с колебанията на TeO_4 структурни единици.



Фиг. 2. ИЧ спектри на състави A1 и A2.

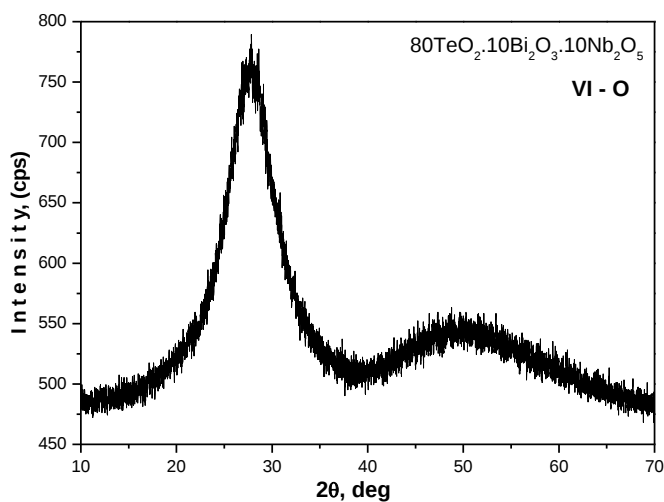
2.2. Експериментални изследвания в системата TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 .

От тази система е синтезирано стъкло със състав $80\text{TeO}_2 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3$ (състав VI-0), което е изследвано с РФА, ДТА и ИЧ. Полученото стъкло е бледо-жълто на цвят и прозрачно и неговото визуалното характеризиране е показано на **Фиг. 3**.

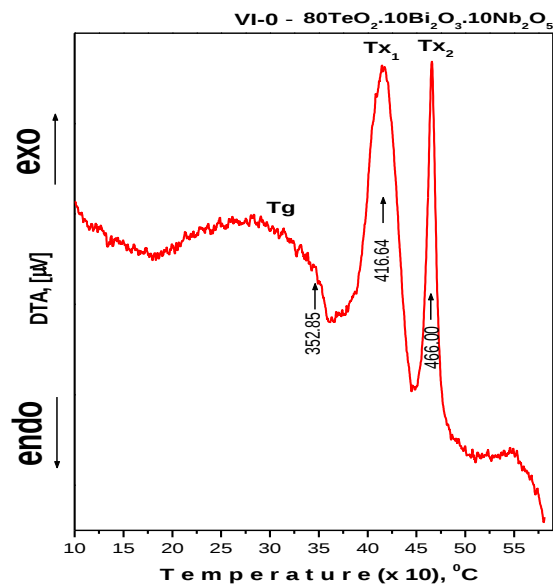


Фиг. 3. Визуално характеризиране на образец VI-0.

На **Фиг. 4** е показана рентгенограмата на образец VI-O, която потвърждава аморфността му. Резултатите от ДТА на стъклото са показани на **Фиг. 5**.

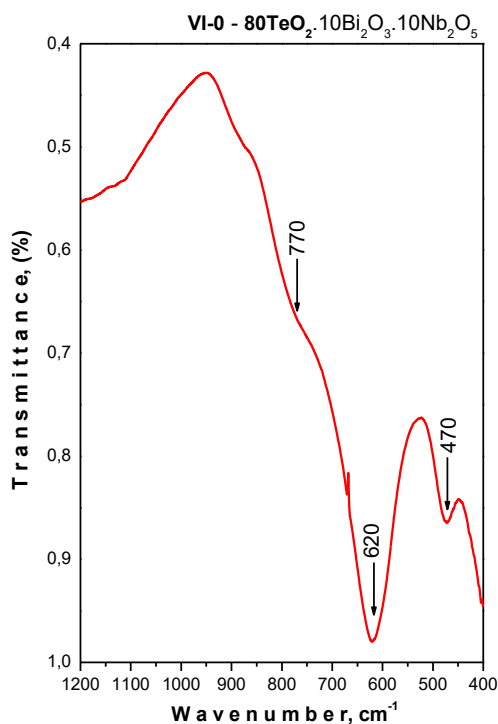


Фиг. 4. РФА анализ на образец VI-0.



Фиг. 5. ДТА на аморфен образец

Както се вижда от **фигура 5**, в ДТА кривата са наблюдавани температурата на застъкляване (T_g) около 353°C и две температури на кристализация: $T_{x1} \sim 417^{\circ}\text{C}$ и $T_{x2} \sim 466^{\circ}\text{C}$. Изчислена е стойността за $\Delta T \sim 64^{\circ}\text{C}$, което определя добрата термична стабилност на материала.

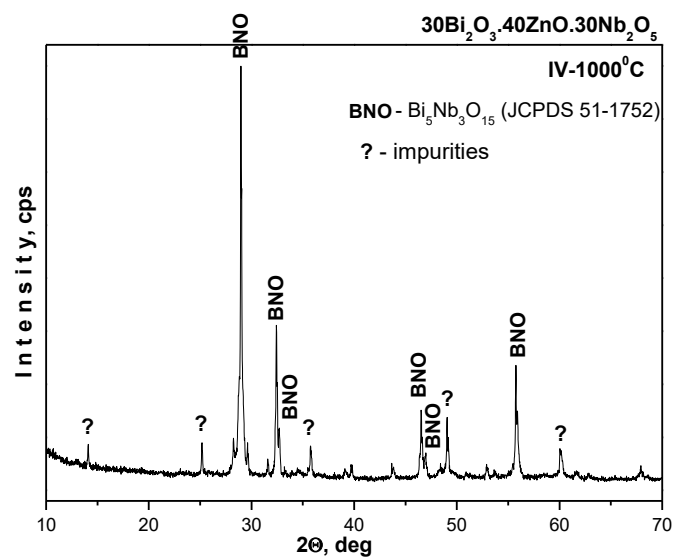


Фиг. 6. ИЧ спектър на стъкло със състав VI-0.

ИЧ спектърът на изследваното стъкло е показан на **Фиг. 6**. Както и при дискутираните по-горе състави A1 и A2 (от системата **TeO₂-ZnO-Bi₂O₃**) и в този спектър на стъклото, съдържащо 80 мол % TeO₂, се наблюдават две характерни абсорбционни ивици: при 620 cm⁻¹ и рамо при 770 cm⁻¹, които могат да се свържат с колебанията на TeO₄ структурни единици. Ивицата при 470 cm⁻¹ може да се счита за комплексна в резултат от припокриването на ивиците, свързани с различни структурни единици. В случая тази ивица би могла да се отнесе към колебанията на BiO_n и NbO_n структурни групи. Необходимо е да се отбележи, че в тази спектрална област се намират също и симетричните колебания на Te—O—Te мостовите връзки, свързващи различни телуритни комплекси.

2.3. Експериментални изследвания в системата Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅

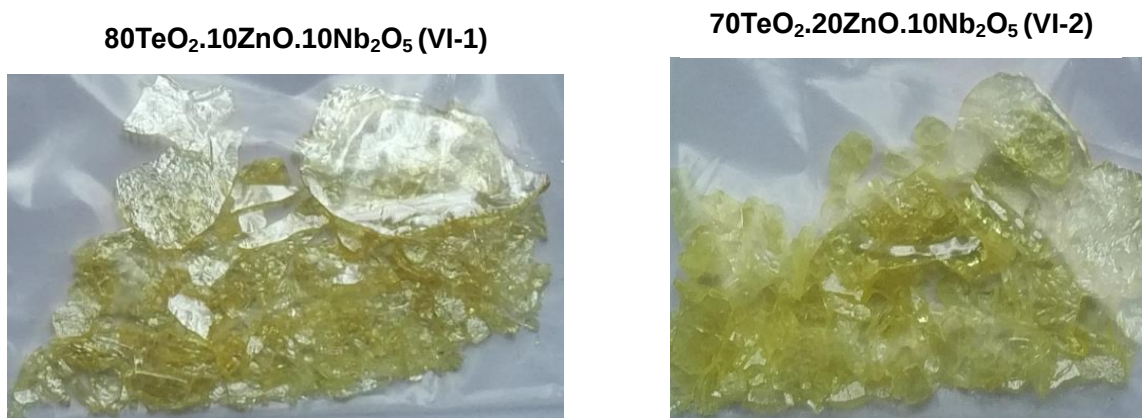
С цел да се провери възможността за застъкляване в тази система бе избран образец със състав 30Bi₂O₃.40ZnO.30Nb₂O₅ (IV), който беше стопен при температура 1000-1100°C. При тези условия бе получен кристален образец, в който бе установено доминиращо присъствие на кристалната фаза Bi₅Nb₃O₁₅ (JCPDS 51-1752) (**Фиг. 7**). Освен посочената фаза бе установено също така и присъствието на пикове вероятно от замърсявания.



Фиг. 7. РФА анализ на образец IV.

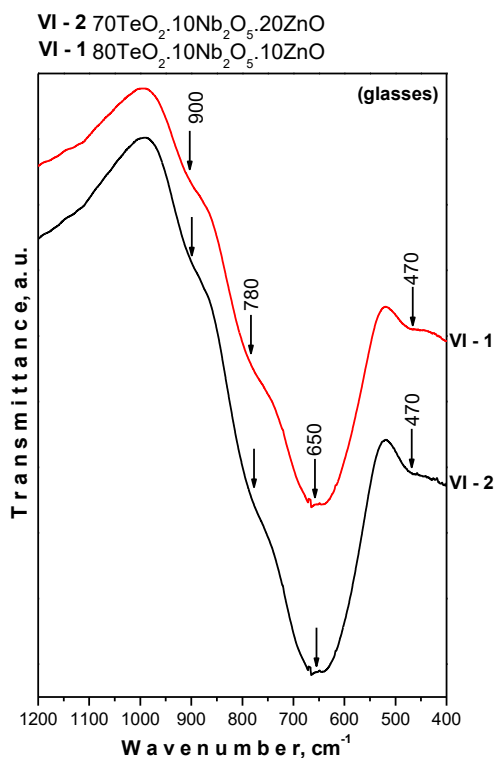
2.4. Експериментални изследвания в системата TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5

В тази трикомпонентна система чрез изливане при 850°C между две медни плочи са получени прозрачни светложълти стъкла и тяхното визуално характеризиране е показано на **Фиг. 8**.



Фиг. 8. Визуално характеризиране на образци VI-1 и VI-2.

Структурното охарактеризиране на тези стъкла е направено с ИЧ спектроскопия и резултатите са показани на **Фиг. 9**.



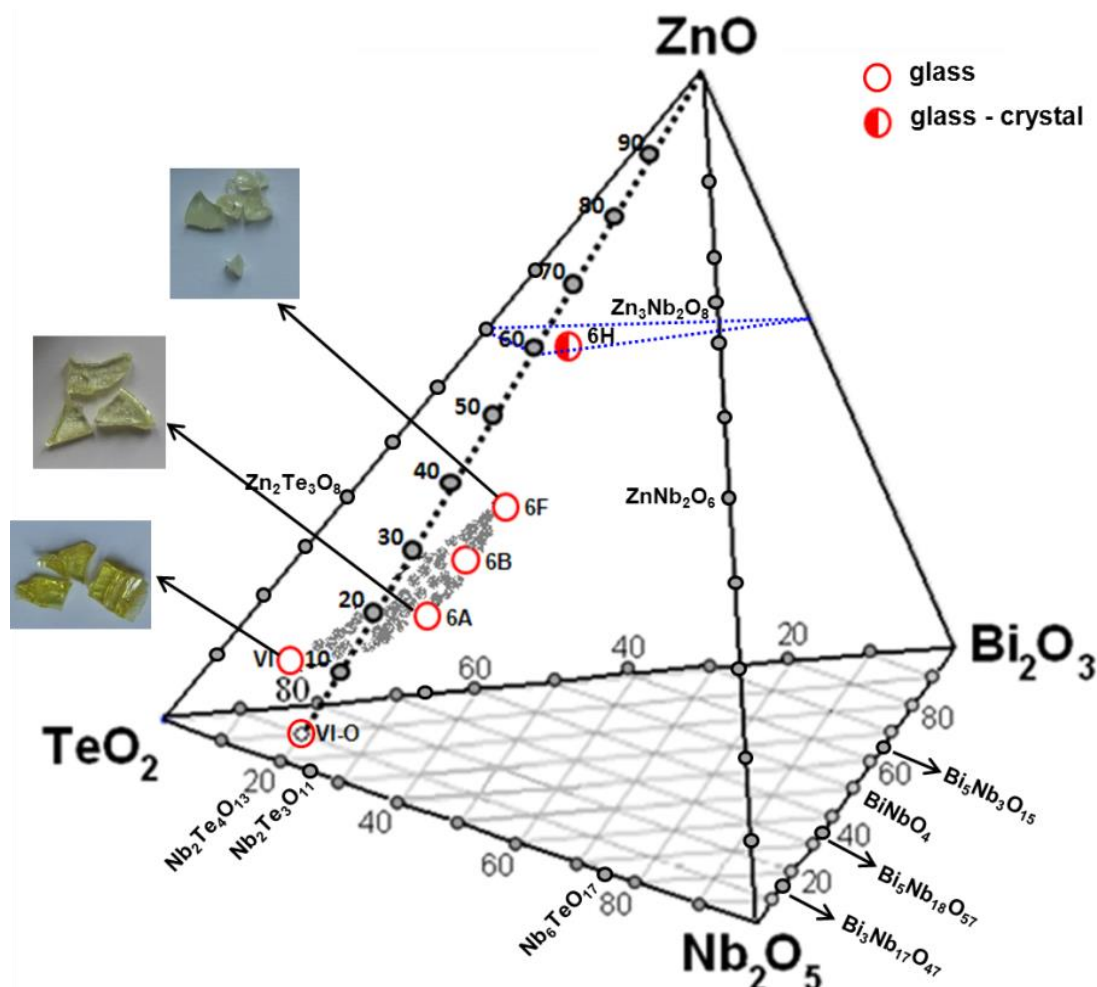
Фиг. 9. ИЧ спектри на състави VI-1 и VI-2.

В ИЧ спектрите на състави от системата $\text{TeO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--ZnO}$ се забелязват няколко основни ивици: при 900, 780, 650 и 470 cm^{-1} . По подобие на по-горе посочените спектри на състави от системите $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ивиците при 650 cm^{-1} ($\nu_{\text{ax}}^{\text{as}}$) с рамо при 780 cm^{-1} ($\nu_{\text{eq}}^{\text{s}}$) могат да се свържат с колебанията на TeO_4 структурни единици. Ивицата при 470 cm^{-1} е комплексна и е резултат от припокриването на ZnO_n и NbO_n полиедриите. Рамото при $900\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ би могло да се свърже с колебанията на Nb-O в различни структурни групи.

2.5. Стъклообразуване в системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$.

Фазообразуване и термична стабилност на състави от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$

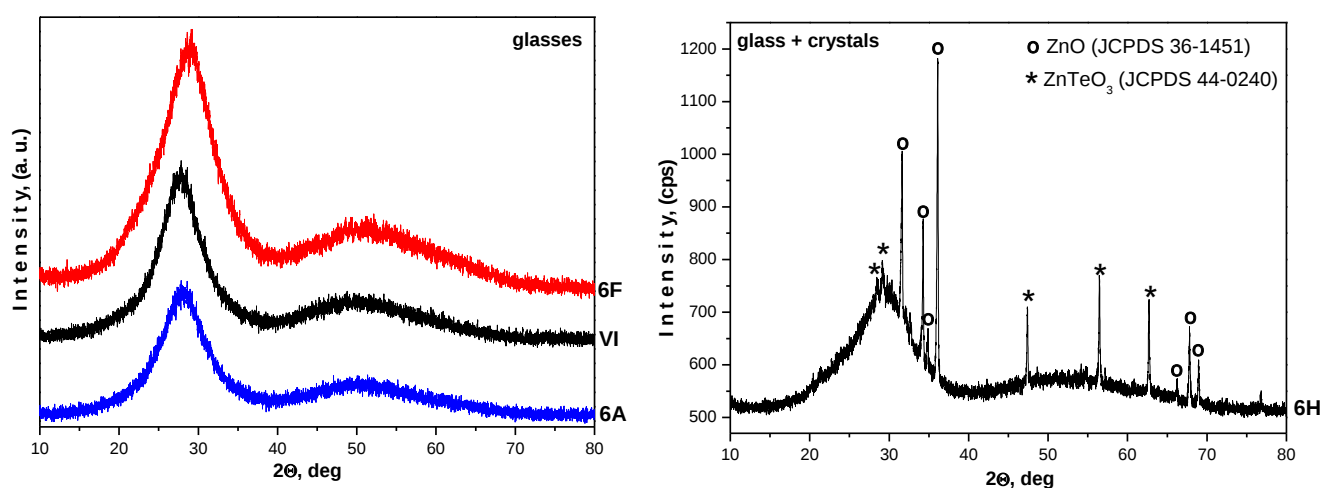
Съставите на изследваните образци от тази система са посочени в **Таблица 4**. Въз основа на получените данни от РФА бе определена областта на стъклообразуване в системата (**Фиг. 10**). Както се вижда от **Таблица 1** и **Фиг. 10**, прозрачни стъкла са получени за състави, съдържащи над 45 mol % TeO_2 . Повишаване на съдържанието на ZnO и понижаване на това на TeO_2 води до появата на кристализация в получените образци. Рентгенограмите на избрани състави от тази система са показани на **Фиг. 11**.



Фиг. 10. Област на стъклообразуване в системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$.

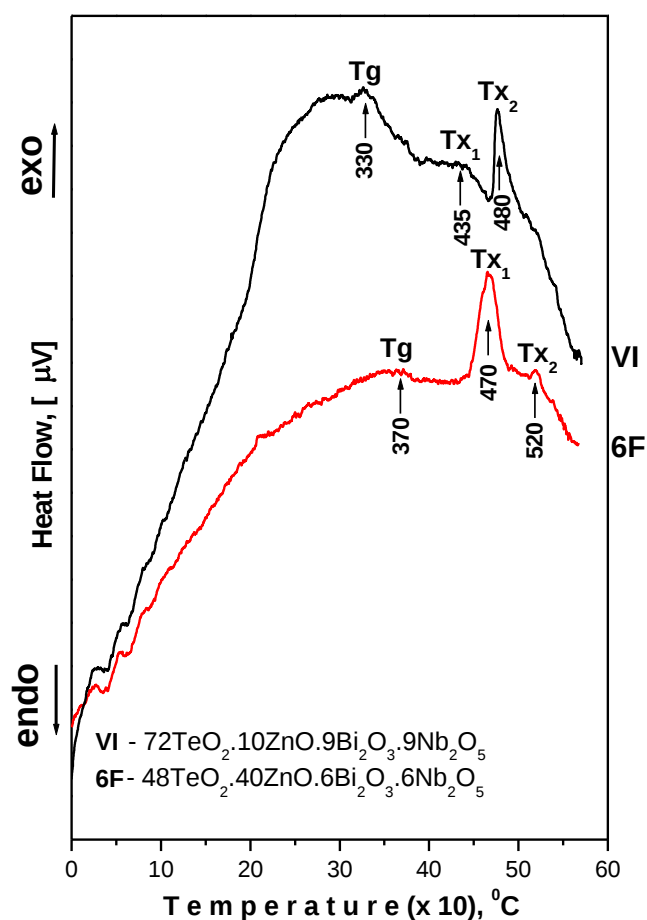
Таблица 1. Изследвани състави в системата TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 .

N	образец	Състави	Резултати от РФА	Резултати от ДТА			
				T _g	T _{x1}	T _{x2}	ΔT
1.	VI	$72\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло	330	435	480	105
2.	6A	$64\text{TeO}_2 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 8\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло	-	-	-	-
3.	6B	$56\text{TeO}_2 \cdot 30\text{ZnO} \cdot 7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло	-	-	-	-
4.	6F	$48\text{TeO}_2 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло	370	470	520	100
5.	6G	$40\text{TeO}_2 \cdot 50\text{ZnO} \cdot 5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло + крист.	-	-	-	-
6.	6H	$32\text{TeO}_2 \cdot 60\text{ZnO} \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$	стъкло + крист.	-	-	-	-



Фиг. 11. Рентгенограми на избрани състави от системата TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 : (а) аморфни образци - VI, 6A, 6F и (б) стъклокристален образец - 6H.

Термичната стабилност на избрани стъкла е изследвана с ДТА и резултатите са показани на **Фиг. 12**.

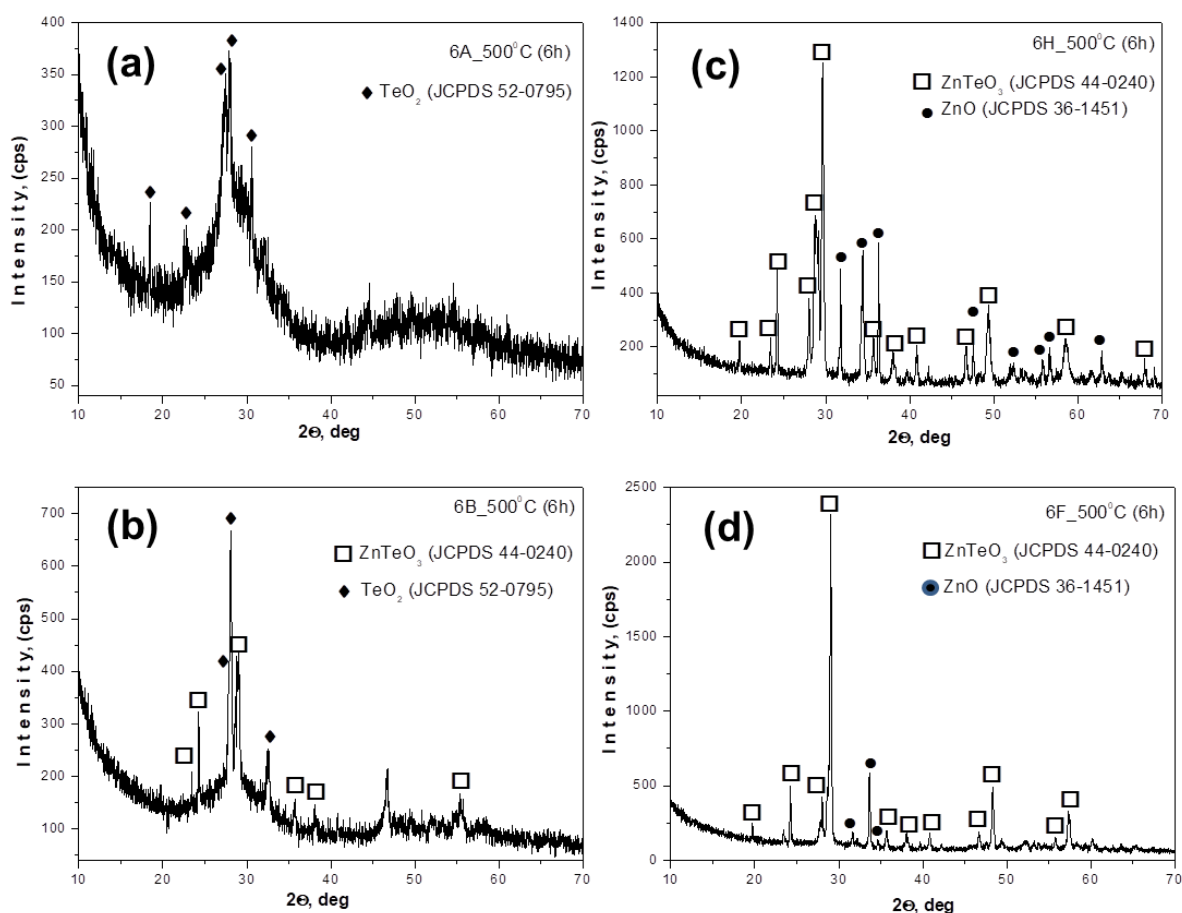


Фиг. 12. ДТА на стъкла VI и 6F.

От фигурата се вижда, че температурата на застъкляване (T_g) е около 330 и 370 $^{\circ}\text{C}$, а температурата на кристализация (T_x) е над 400 $^{\circ}\text{C}$. Наблюдаваните два пика на кристализация (T_{x1} - 435, 470 $^{\circ}\text{C}$ и T_{x2} - 480, 520 $^{\circ}\text{C}$) в ДТА кривите на стъклата се дължат на формирането на две кристални фази, идентифицирани също и чрез РФА (**Фиг. 12**). Изчислените стойности за $\Delta T = T_x - T_g$ са около 100 $^{\circ}\text{C}$, което определя добрата термична стабилност за изследваните стъкла.

От изследваните образци са подбрани 4 състава (6А, 6В, 6F и 6Н), които са подложени на допълнително нагряване при температура, близка до температурата на кристализация (500 $^{\circ}\text{C}$), с цел да се идентифицират продуктите на кристализацията. На **Фиг. 13** са показани рентгенограмите на посочените образци след нагряване при 500 $^{\circ}\text{C}$ за 6 часа. Основните,

идентифицирани с РФА, кристални фази са TeO_2 (JCPDS 52-0795), ZnO (JCPDS 36-1451) и ZnTeO_3 . Както се вижда от фигурата, TeO_2 се отделя като фаза само в образеца, съдържащ най-високо съдържание на TeO_2 (състав 6А, 64 mol %), докато в другите образци, съдържащи между 32 и 56 mol % TeO_2 , е регистрирано едновременно присъствие на няколко кристални фази (ZnTeO_3 , ZnO и TeO_2).



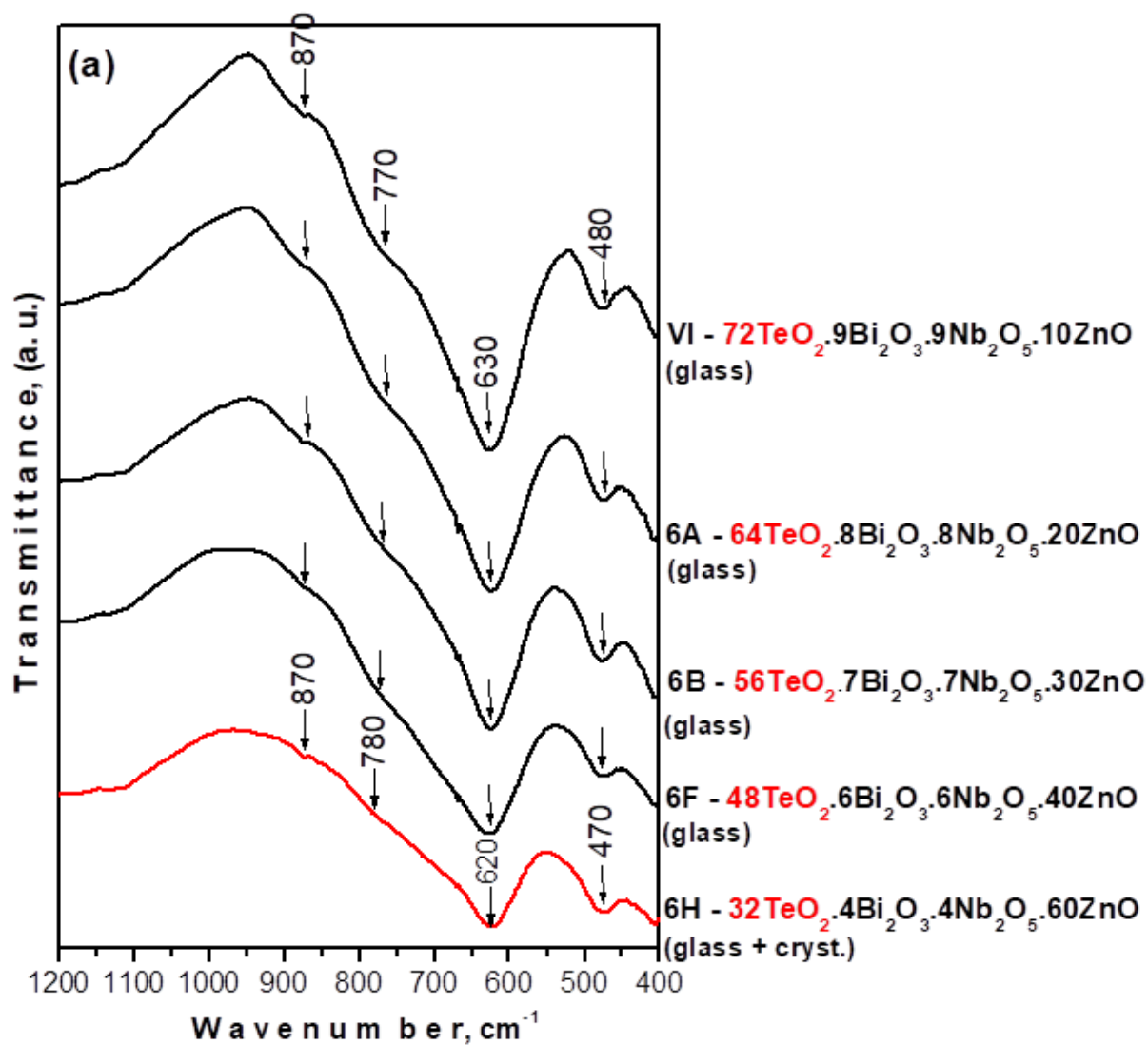
Фиг. 13. Рентгенограми на образци, кристализирани при 500°C (6h):

(a) 64 TeO_2 .20 ZnO .8 Bi_2O_3 .8 Nb_2O_5 (6A); (b) 56 TeO_2 .30 ZnO .7 Bi_2O_3 .7 Nb_2O_5 (6B);
(c) 32 TeO_2 .60 ZnO .4 Bi_2O_3 .4 Nb_2O_5 (6H) и (d) 48 TeO_2 .40 ZnO .6 Bi_2O_3 .6 Nb_2O_5 (6F).

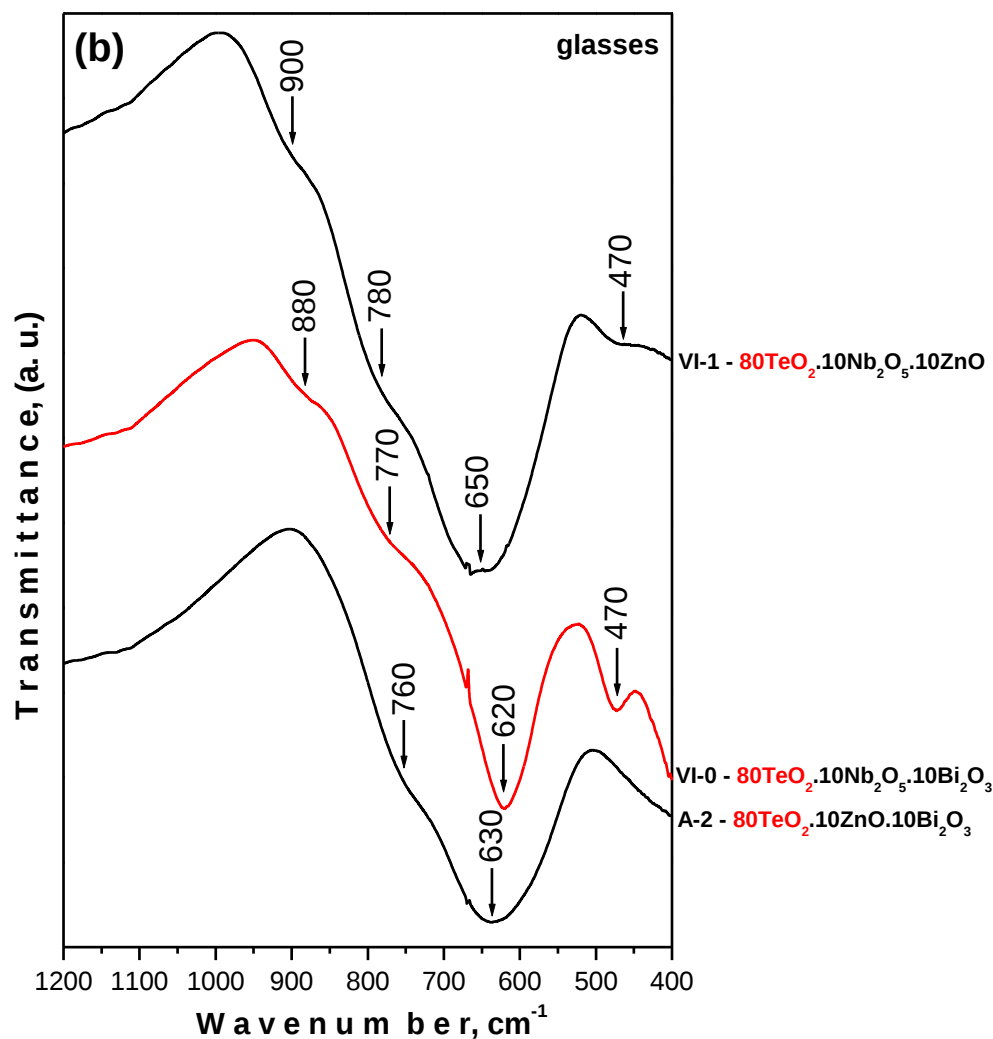
Изследване на структурата на състави от системата TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 с инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и Раман спектроскопия.

ИЧ спектрите на избрани стъкла и на стъклокристалния образец (6H) са показани на **Фиг. 14а**. Фигура 14б показва ИЧ спектрите на трикомпонентни състави, използвани за сравняване при интерпретиране на ИЧ спектрите. По-

голяма част от изследваните състави са с високо съдържание на телуров диоксид (48-72 mol %), което ни дава основание тези спектри да се разглеждат като спектри на телуритни системи. На спектрите се открояват две ивици с максимуми около 650 - 620 и 480 - 470 cm^{-1} , както и едно рамо около 780-770 cm^{-1} .



Фиг. 14а. ИЧ спектри на $\text{TeO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ стъкла.



Фиг. 146. ИЧ спектри на трикомпонентни телуритни стъкла.

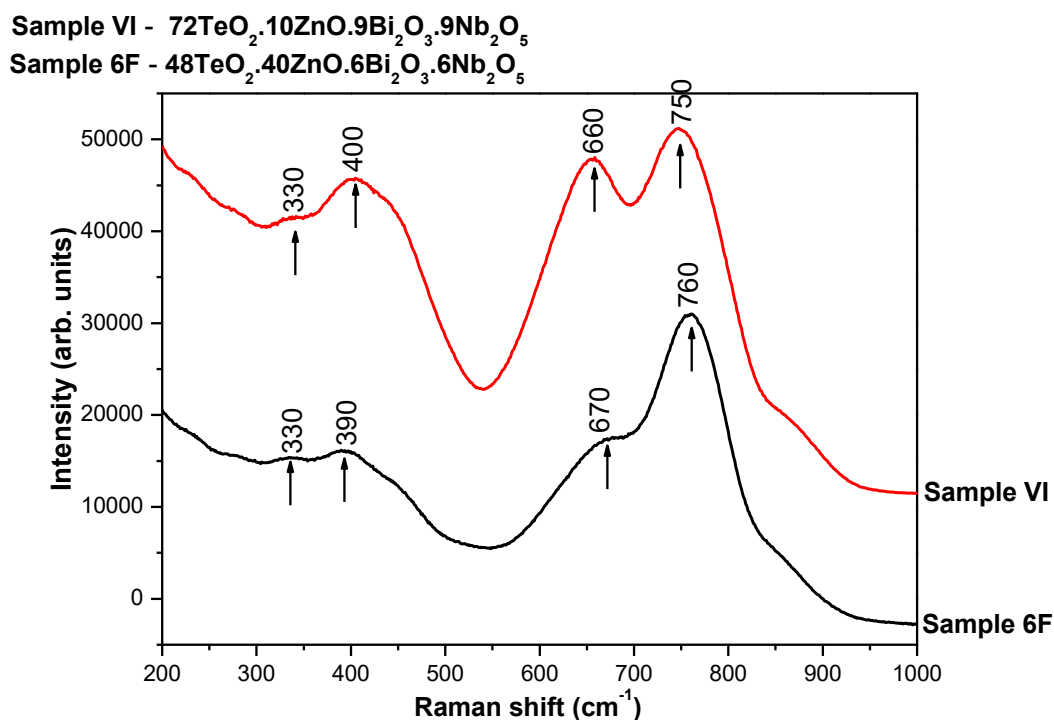
В предишни изследвания на Димитриев и сътрудници върху телуритните стъкла [Y. Dimitriev, 1987; M. Arnaudov, 1987] беше доказано, че аморфната мрежа е изградена от TeO_4 единици с характеристични колебания при 635 cm^{-1} ($\nu_{\text{ax}}^{\text{s}}$) и 675 cm^{-1} ($\nu_{\text{ax}}^{\text{as}}$), като първата ивица е определяща. Известно е, че ZnTeO_3 съдържа деформирани TeO_3 структурни единици, които се характеризират с ивици при 770, 700 и 670 cm^{-1} . Както е докладвано в предишните ни изследвания, наблюдаваните ивици са резултат от снемане на израждането ν^{d} на TeO_3 единиците с C_{3v} симетрия. От друга страна, ZnTe_3O_8 , съдържа две TeO_3^+ единици, свързани с една TeO_4 единица и спектърът ѝ притежава ивици при около 750, 685 и 555 cm^{-1} . Ивицата около $480\text{--}470\text{ cm}^{-1}$, най-вероятно е комплексна и е следствие от вибрациите на различни структурни единици (BiO_n и ZnO_n). В тази спектрална област са също и симетричните вибрации на Te-O-Te

мостовите, свързващи различни телуритни комплекси.

Във всички спектри се наблюдава и ивица при 870 cm^{-1} . Съгласно Y. B. Saddeek и кол. [Y. B. Saddeek, et al., *Phil. Magazin*, 88 (25) (2008) 3059-3073], които изследват структурните особености на телуро-ниобатни стъкла, е установено, че ивиците около $880\text{-}957\text{ cm}^{-1}$ могат да бъдат отнесени към колебанията на Nb-O структурните групи.

Едно потвърждение на споменатото по-горе са ИЧ спектрите на трикомпонентните стъкла (**Фиг. 14б**), където са наблюдавани същите ивици. В спектъра на телуритните стъкла, съдържащи едновременно ZnO и Nb₂O₅ (VI-1), се наблюдава отместване на рамото при $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, както и разширяване на ивицата, центрирана около 650 cm^{-1} . Някои автори обясняват това отместване с присъствието на Nb₂O₅, което е свързано с появата на TeO₃E единици и съответното намаляване на количеството на TeO₄E единиците. Същевременно обаче според други автори това отместване се дължи на присъствието на Zn²⁺ и разкъсването на Te - O връзките. Очевидно причината за това е едновременното присъствие на двата оксида ZnO и Nb₂O₅.

Фигура 15 показва Раман спектъра на стъклата VI и 6F в областта $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Чистото TeO₂ стъкло се характеризира с Раман ивици от около 400 и 700 cm^{-1} . В получените от нас стъкла се наблюдават четири основни Раман ивици и при двата образца около: 330 cm^{-1} , $390\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ и $750\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, съответно. Очевидно е, че последните две ивици са по-интензивни за стъклото, съдържащо повече TeO₂ (VI, 72 mol % TeO₂). Тези две ивици ($660\text{-}685\text{ cm}^{-1}$ и $740\text{-}760\text{ cm}^{-1}$) са характерни за телуритната матрица в множество телуритни стъкла. Както се вижда от Раман спектъра (**Фиг. 15**) регистрирани са и две слаби ивици под 400 cm^{-1} . Първата ивица е около 330 cm^{-1} и също е наблюдавана в Раман спектъра на различни стъкла, съдържащи три- или тетра- валентни катиони.



Фиг. 15. Раман спектри на избрани $\text{TeO}_2/\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ стъкла VI и 6F.

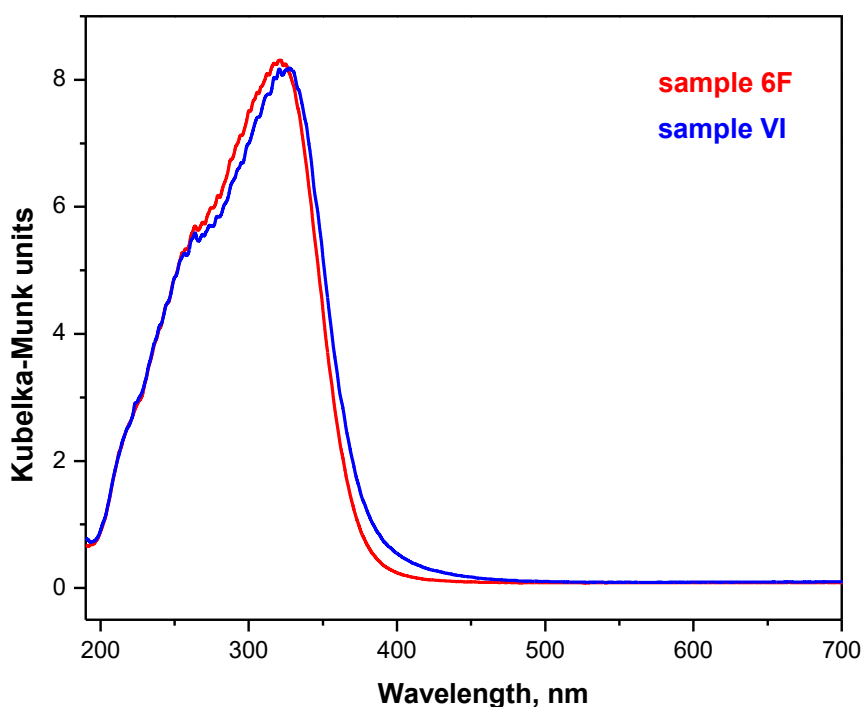
Авторите са докладвали, че тази ивица може да бъде свързана с вибрациите на TeO_3 тр, който има две или три немостови кислородни атома (NBO). Другата слаба ивица е около $390\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ и може да бъде отнесена към симетричните вибрации на мрежата, изградена от Te-O координационни полиедри. Подобни резултати са получени и от Sekiya и кол. [T. Sekiya, et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, 144 (1992) 128]. Авторите твърдят, че съществуването на такава ивица показва формирането на непрекъсната безпорядъчна мрежа, изградена от телур-кислород полиедри в някои телуритни стъкла. Трябва да се отбележи, че тази ивица се отмества към по-ниска честота (от 400 до 390 cm^{-1}) с увеличаване съдържанието на ZnO (проба 6F). Подобни резултати са публикувани от Ghribi et al. [N. Ghribi, et al., *J. Alloys Compds*, 622 (2015) 333-340]. От друга страна Kaur et al. [A. Kaur, et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, 356 (2010) 864-872] откриват, че в Раман спектъра на цинк-телуритните стъкла интензитетът на ивицата при 423 cm^{-1} намалява с увеличаване на съдържанието на ZnO от 18 до 35 mol %. Очевидно интензитетът на тази ивица зависи от съдържанието на модифициращия оксид. Ивиците при $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ са свързани с антисиметричните колебания на Te-O-Te връзките изградени от нееквивалентните Te-O връзки, съдържащи мостови кислородни атоми (BO) в

TeO₄ tbp. Известно е, че присъствието на неподелена електронна двойка в телуровия атом води до формирането на дълга и къса екваториални Te – O връзки. Обикновено по-високият интензитет на този пик се отнася до по-малка деформация на TeO₄ tbp. Това е едно от типичните колебания на TeO₄ tbp, което се наблюдава в α -TeO₂. Ивицата при 750-760 cm⁻¹ е отнесена към симетричните колебания на Te-O⁻ и Te=O връзките, съдържащи немостови кислородни атоми (NBO) в TeO₃ tp и TeO₃₊₁ tbp. Тази връзка не се наблюдава в чисто TeO₂ стъкло. Добавянето на модификатори води до разкъсване на Te-O-Te връзката в полимеризираната структура и трансформиране на TeO₄ tbp в TeO₃₊₁ полиедри, съдържащи един NBO атом или TeO₃ tp с повече NBO атоми. Сравняването на Раман спектрите на двете изследвани стъкла показва, че ивицата при 660 cm⁻¹ в стъклото с по-високо съдържание (VI) на TeO₂, се измества към по-високата честота (670 cm⁻¹) в спектъра на стъклото с по-ниско съдържание на TeO₂ (6F, 48 mol %). Намаляването на интензитета около 670 cm⁻¹ и увеличаване на този при 760 cm⁻¹ се предполага, че е резултат от разкъсването на връзките Te–O–Te (или O–Te–O) в структурата на стъклото. Очевидно, съдържанието на TeO₃ структурните единици нараства с намаляване на съдържанието на TeO₂, и TeO₄ tbp единиците се трансформират в TeO₃ tp преминавайки през TeO₃₊₁. Подобни наблюдения са докладвани от няколко автори. От казаното дотук може да се обобщи, че Раман спектроскопията потвърди присъствието на TeO₄ структурни единици, които бяха доказани с ИЧ спектроскопията (Fig. 14a,b), но също така бе установено и присъствието на TeO₃ групи, които не бяха наблюдавани в ИЧ спектрите.

Изследване на оптичните свойства на състави от системата TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅ с UV-VIS спектроскопия.

UV-VIS спектроскопията е използвана за определяне на оптичните характеристики (абсорбционен ръб и ширина на забранената зона E_g) на две избрани стъкла (VI и 6F), съдържащи съответно 72 и 48 mol % TeO₂ (**Фиг. 16**). Както се вижда от фигурата, в спектъра се наблюдава доминиращ пик при 320 nm. Стъклото с по-голямо съдържание на TeO₂ (72 mol %) е с по-висока пропускливост в UV областта в сравнение със стъклото, което съдържа 48 mol % TeO₂. Абсорбционният ръб (cut-off) при образец VI е 380 nm, която стойност е изместена към по-високите стойности на дължината на вълната - λ (т.

нар. “red shifting”) спрямо стойностите при стъкло 6F (364 nm). Изчислените стойности за ширината на забранената зона (E_g) при тях е съответно 3.26 и 3.41 eV. Тези стойности са сходни със стойностите, определени при други многокомпонентни телуритни стъкла (3.4 - 3.6 eV), съдържащи над 70-80 mol % TeO_2 . За съпоставка са посочени стойностите за ширината на забранената зона при чистите оксиди: $E_g (\text{TeO}_2) \approx 3.3\text{-}3.7$ eV, $E_g (\text{Bi}_2\text{O}_3) \approx 2.4\text{-}2.8$ eV, $E_g (\text{ZnO}) \approx 3.3$ eV и $E_g (\text{Nb}_2\text{O}_5) \approx 3.49\text{-}3.65$ eV.

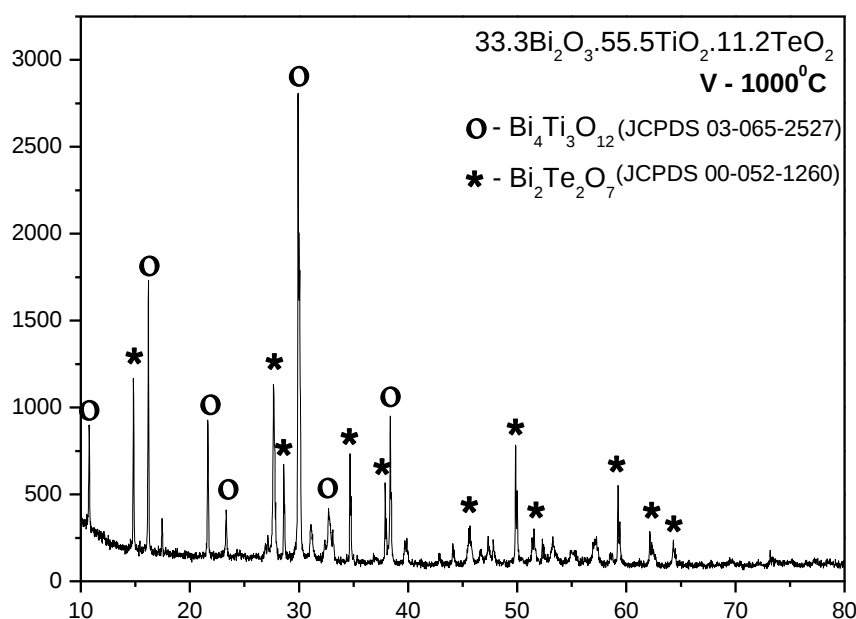


Фиг. 16. UV – VIS спектри на стъкла със състави 6F и VI.

3. Система TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5

3.1. Експериментални изследвания в системата TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3

С цел да се провери фазообразуването в тази трикомпонентна система избрахме образец със състав $33.3\text{Bi}_2\text{O}_3.55.5\text{TiO}_2.11.2\text{TeO}_2$ (V), който бе синтезиран при температура около 1000°C . Резултатите от РФА са показани на **Фиг. 17**. Както се вижда от фигурата две кристални фази бяха идентифицирани: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 00-052-1260) и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-052-1260).



Фиг. 17. Рентгенограма на образец със състав

$33.3\text{Bi}_2\text{O}_3.55.5\text{TiO}_2.11.2\text{TeO}_2$ (V).

3.2. Експериментални изследвания за стъклообразуване и кристализация в системата TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5

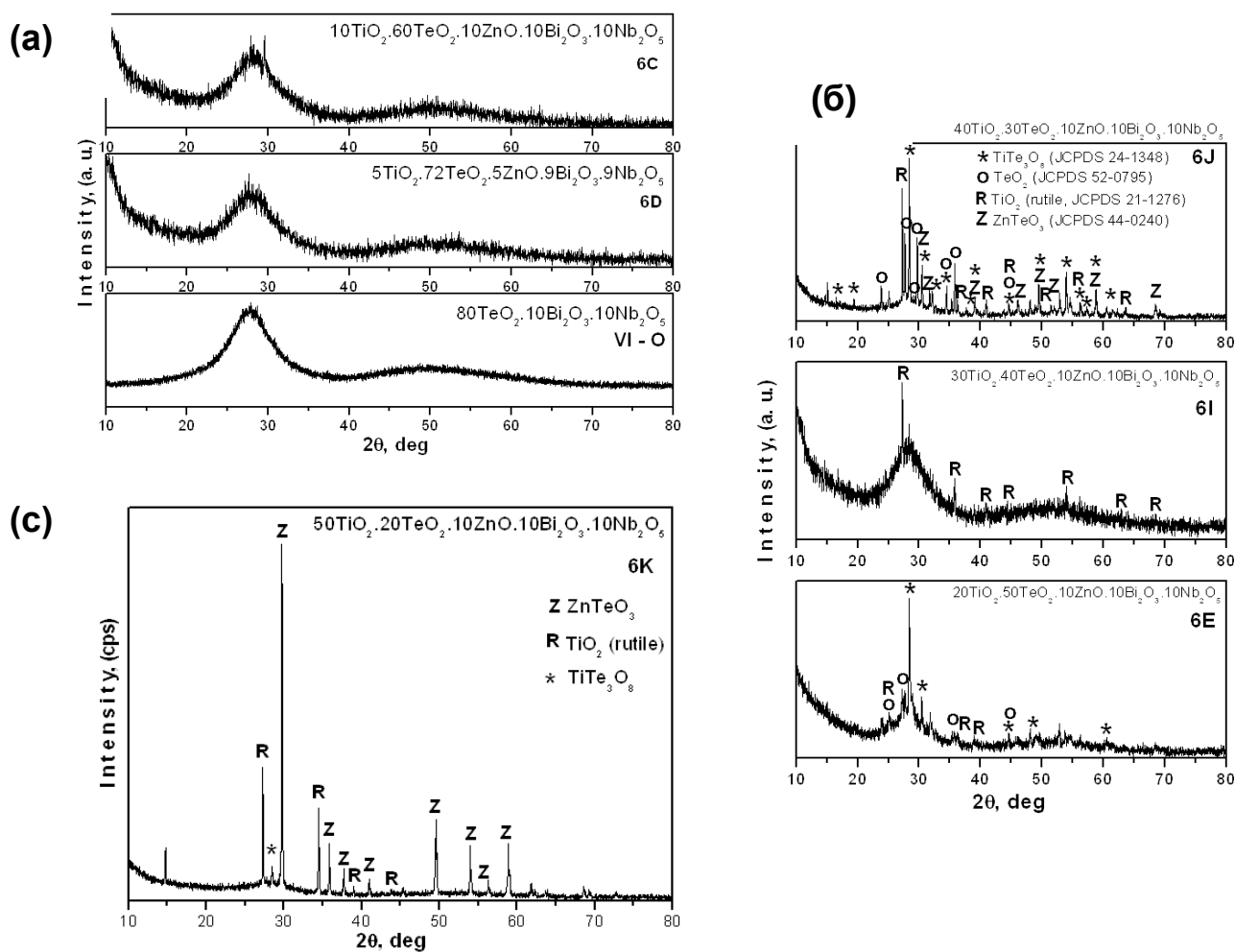
Влияние на TiO_2 върху стъклообразуването и кристализацията в системата

Нашето изследване като цяло е продиктувано от търсенето на диелектрични материали за нискотемпературни керамични технологии, които са приложими в безжичната и въздушно-предавателната комуникация. В последните години като предпочитан метод за приготвянето на фероелектрични материали е използван методът на преохладената стопилка и кристализация от стъкла (получаване на стъклокерамика). Телуритните стъкла са много

подходящи като матрици заради тяхната ниска температура на топене, химична устойчивост, добри диелектрични свойства и добра разтворимост на йони на тежки метали. Досега са изследвани няколко трикомпонентни системи с участието на Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_3 и ZnO . Стъклата в системата $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ се характеризират с добра термична стабилност и T_g (температура на застъкляване) е в интервала 387-439 °C за стъкла, съдържащи 85-90 mol % TeO_2 . В последните изследвания, засягащи структурата на стъклата в същата система, е доказано формирането на сферолити, а близкият порядък на стъклата е определен чрез високотемпературна рентгенова дифракция. Стъкла в системата $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ са получени в интервала 5 - 25 % ZnO . Доказано е, че наличието на Er^{3+} йони в четирикомпонентното съединение $75\text{TeO}_2.10\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{Nb}_2\text{O}_5.5\text{ZnO}$ го прави подходящ материал за лазерни приложения. В системата с участие на TiO_2 е показано, че Bi_2O_3 и TiO_2 влияят върху T_g на стъклата. TiO_2 запазва поляризираната си структура, докато Bi_2O_3 влошава аморфната си мрежа. От друга страна е показано също, че TiO_2 е подходящ агент за зародишообразуване при триизмерната кристализация в системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Друг интересен факт е, че нагряването при наличие на кислороден поток (твърдофазна реакция или стапяне) води до окисление или формиране на телурити. Открито е, че в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$ кристализират трикомпонентни фази, съдържащи Te^{6+} йони. Доказано е, че тези фази притежават добри микровълнови свойства. Както бе споменато по-горе допълнителните резултати, получени в тази област, ни мотивираха да насочим нашето изследване към телуритните стъкла. Основната цел, която си поставихме, бе да се изследва влиянието на TiO_2 върху термичната стабилност и кристализацията на избрани стъкла от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

Всички изследвани състави от тази система са показани в **Таблица 2**. Рентгенограмите на изследваните проби са показани на **Фиг. 18 (a,b,c)**, а **Таблица 2** обобщава идентифицираните с РФА кристални фази. Както се вижда от фигурата, и двете проби, съдържащи 5 и 10 mol % TiO_2 (проба 6D – $5\text{TiO}_2.72\text{TeO}_2.5\text{ZnO}.9\text{Bi}_2\text{O}_3.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ и 6C – $10\text{TiO}_2.60\text{TeO}_2.10\text{ZnO}.10\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{Nb}_2\text{O}_5$), са аморфни. Увеличаването на съдържанието на TiO_2 (20 mol %, проба 6E) води до частична кристализация и появата на три кристални фази TiTe_3O_8 (JCPDS 24-1348), TeO_2 (JCPDS 52-0795) и TiO_2 (рутил, JCPDS 21-1276). При следващото увеличаване на съдържанието на TiO_2 (30 mol %, проба 6I), единствено TiO_2

(рутил) и ZnTeO_3 (JCPDS 44-0240) бяха идентифицирани. При добавяне на 40 mol % TiO_2 всички горепосочени кристални фази (ZnTeO_3 , TeO_2 , рутил и TiTe_3O_8) съществуват в поликристалния материал. Чрез РФА в образец 6K, съдържащ най-голямо количество TiO_2 (50 mol %), беше установено присъствие на TiTe_3O_8 , TiO_2 (рутил) и ZnTeO_3 , без да е доказано наличието на TeO_2 . Имайки предвид получените резултати, може да бъде обобщено, че добавянето над 20 mol % TiO_2 стимулира кристализационните процеси в образците.



Фиг. 18. Рентгенограми на образци съдържащи различно количество TiO_2 :

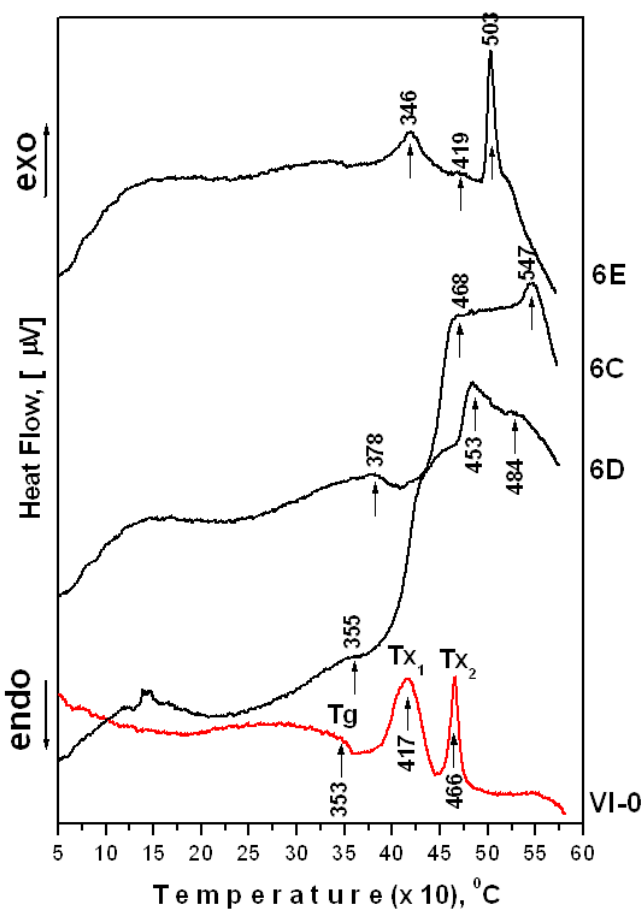
- (a) $80\text{TiO}_2 \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (VI-O), $5\text{TiO}_2 \cdot 72\text{TeO}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6D), $10\text{TiO}_2 \cdot 60\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6C);
- (б) $20\text{TiO}_2 \cdot 50\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6E), $30\text{TiO}_2 \cdot 40\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6I), $40\text{TiO}_2 \cdot 30\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6J) и
- (c) $50\text{TiO}_2 \cdot 20\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6K).

Таблица 2. Идентифицирани с РФА кристални фази и наблюдавани с ДТА ефекти в изследваните образци.

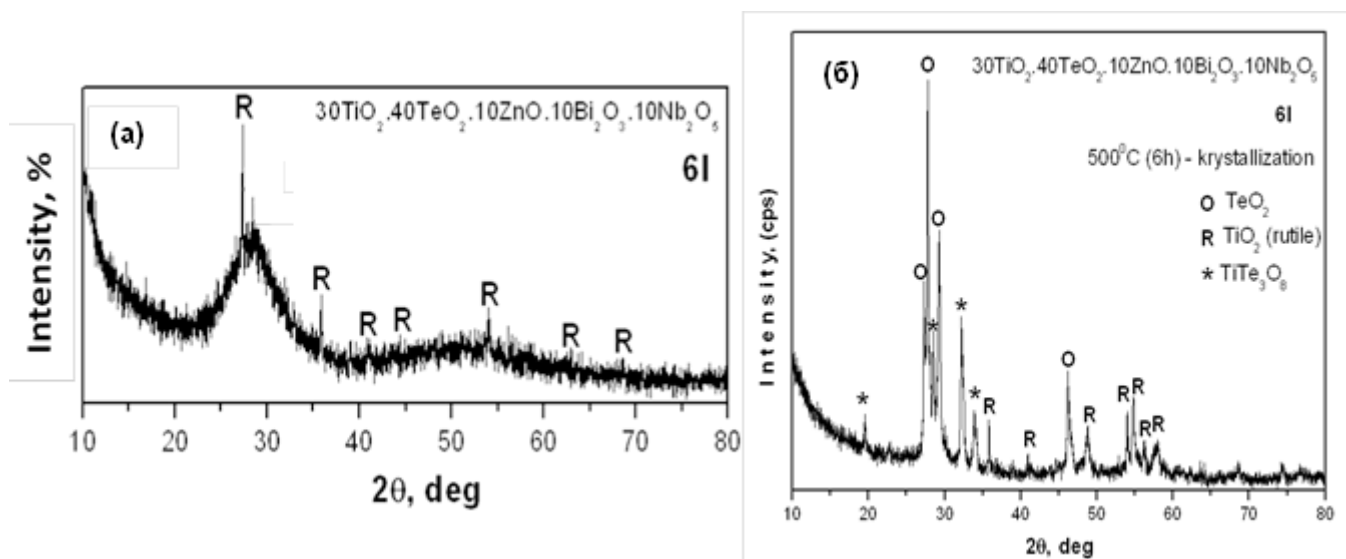
Sample abbrev	Compositions	Detected crystalline phases by XRD	Observed by DTA effects		
		1100°C (20 min)	T _g , °C	T _x , °C	ΔT = T _x - T _g
VI - O	80TeO ₂ .10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	glass	352.85	T _{x1} = 416.64 T _{x2} = 466.00	63.79 113.15
6D	5TiO ₂ .72TeO ₂ .5ZnO.9Bi ₂ O ₃ .9Nb ₂ O ₅	glass	355.19	T _{x1} = 452.77 T _{x2} = 483.65	97.58 128.46
6C	10TiO ₂ .60TeO ₂ .10ZnO.10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	glass	377.77	T _{x1} = 467.69 T _{x2} = 546.68	89.92 168.91
6E	20TiO ₂ .50TeO ₂ .10ZnO.10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	glass + crystals (TiTe ₃ O ₈ + TeO ₂ + Rutile)	345.85	T _{x1} = 418.64 T _{x2} = 502.98	72.79 157.13
6I	30TiO ₂ .40TeO ₂ .10ZnO.10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	glass + crystals (TiO ₂ -Rutile)	-	-	-
6J	40TiO ₂ .30TeO ₂ .10ZnO.10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	glass + crystals (TiTe ₃ O ₈ + TeO ₂ + Rutile + ZnTeO ₃)	-	-	-
6K	50TiO ₂ .20TeO ₂ .10ZnO.10Bi ₂ O ₃ .10Nb ₂ O ₅	crystals ZnTeO ₃ + Rutile + TiTe ₃ O ₈	-	-	-

Термичната стабилност на избрани стъкла е изследвана с ДТА (**Табл. 2**, **Фиг. 19**). Образците се характеризират с температура на застъкляване (T_g) в интервала 346-378 °C и температура на кристализация на стъклата (T_x) над 400°C. Във всички образци са наблюдавани две температури на кристализация, свързани с отделянето на две кристални фази, идентифицирани чрез РФА (**Фиг. 186**). Изчислените стойности за ΔT=T_x-T_g са в интервала 60-100°C, които определят една добра термична стабилност на изследваните стъкла.

За да се провери фазообразуването в състави от тази система, един състав, който по РФА е основно рентгено-аморфен, но се наблюдават и слаби пикове на TiO₂ (рутил) (6I) бе избран и подложен на нагряване при температура, близка до температурата на кристализация (500°C) (**Фиг. 20**). На фигурата е представена рентгенограмата на този образец след 6 часа нагряване при 500°C. Установено е присъствието на кристалните фази TeO₂ и TiTe₃O₈, докато в аморфната матрица, получена след свободно охлаждане на стопилката, бе идентифициран основно TiO₂ (рутил) (**Фиг. 20**).



Фиг. 19. ДТА криви на образци VI-O, 6D, 6C и 6E.

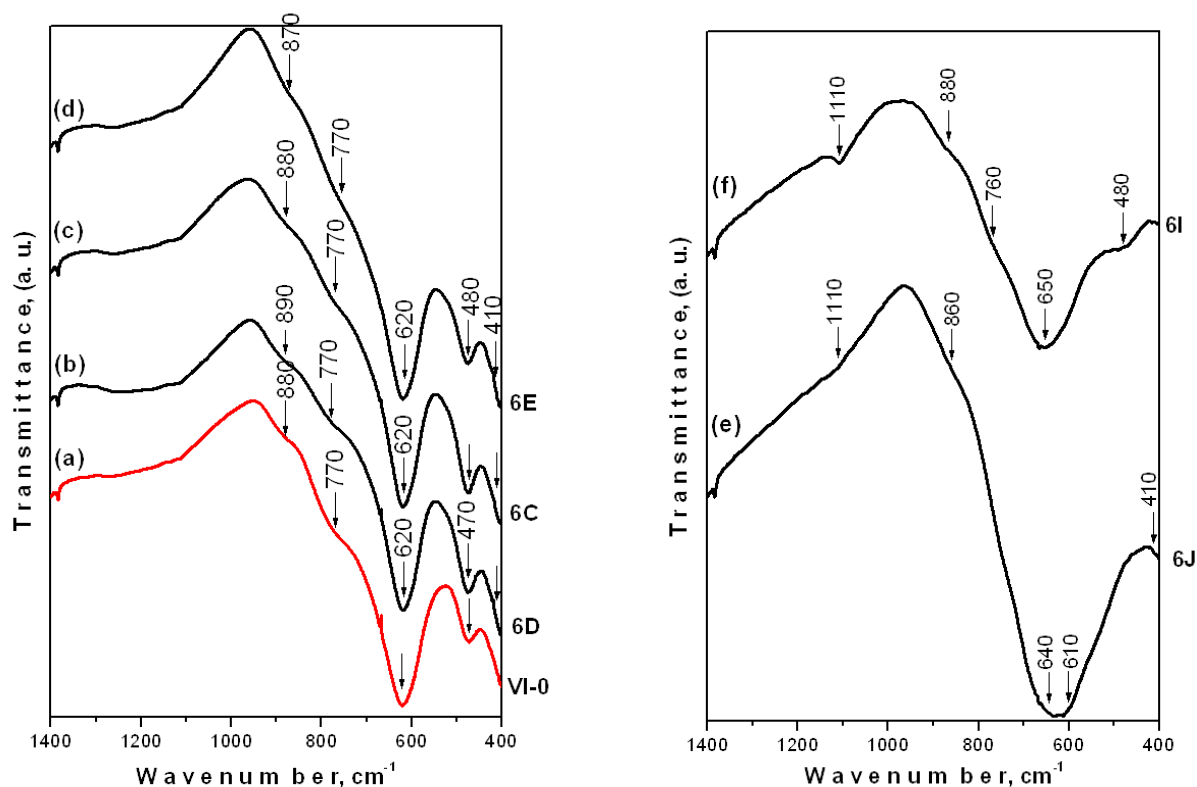


Фиг. 20. Рентгенограми на образец $30\text{TiO}_2.40\text{TeO}_2.10\text{ZnO}.10\text{Bi}_2\text{O}_3.10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (6I):

(а) преди и (б) след кристализация.

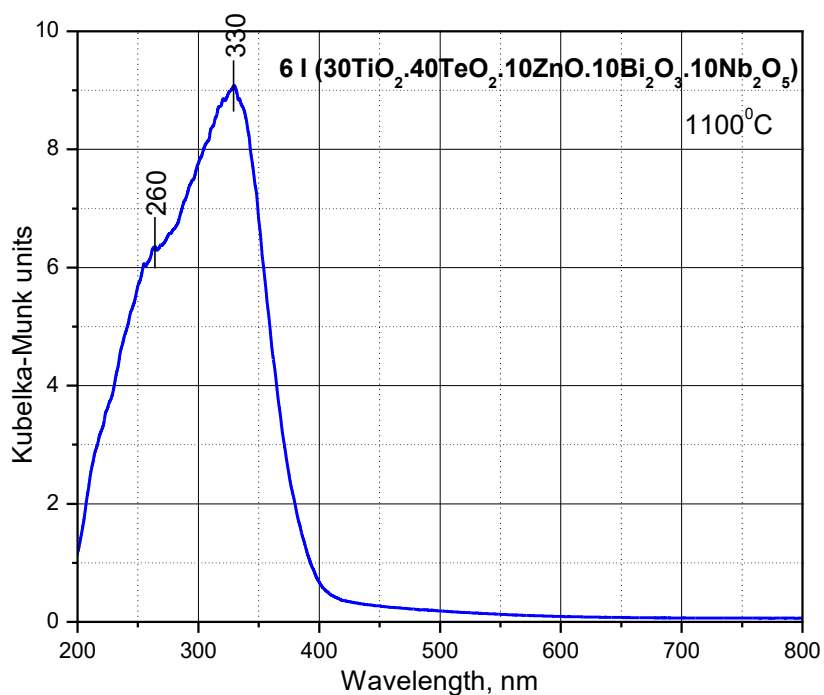
Изследване структурата на стъкла и стъклокристални образци от системата TiO_2 - TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 с инфрачервена спектроскопия (ИЧ).

ИЧ спектрите на изследваните образци са показани на **Фиг. 21а,б**. По подобие на предходната система TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 (**Фиг. 14а**), върху спектрите се открояват две ивици с максимуми при 650 - 620, 480 - 470 cm^{-1} , и рамена при 890 - 860 и 770 - 760 cm^{-1} . По-голяма част от изследваните състави са с високо съдържание на телуров диоксид (50-80 mol%). По-интензивната ивица при 620 cm^{-1} дава основание да се предположи, че структурата на изследваните стъкла (близкият им порядък) е изградена основно от TeO_4 структурни единици. Тъй като съдържанието на Nb_2O_5 , Bi_2O_3 и ZnO е не повече от 10 mol % тяхното влияние върху координацията на телуритните групи не е обсъждано. Предполагаме, че ивицата около 770 cm^{-1} е комплексна и е следствие от вибрациите на различни структурни единици (TiO_6 , BiO_n и ZnO_n). В тази спектралната област са също и симетричните вибрации на $Te-O-Te$ мостови връзки, свързващи различни телуритни комплекси. Във всички спектри се наблюдава и ивица при 890 - 860 cm^{-1} . Съгласно Y. B. Saddeek et al. [Y. B. Saddeek, et al., *Phil. Magazin*, 88 (25) (2008) 3059-3073], който изследва структурните особености на телуро-ниобатни стъкла, е установено, че ивиците около 880-957 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към колебанията на $Nb-O$ структурните групи.



Фиг. 21. ИЧ спектри на изследваните образци.

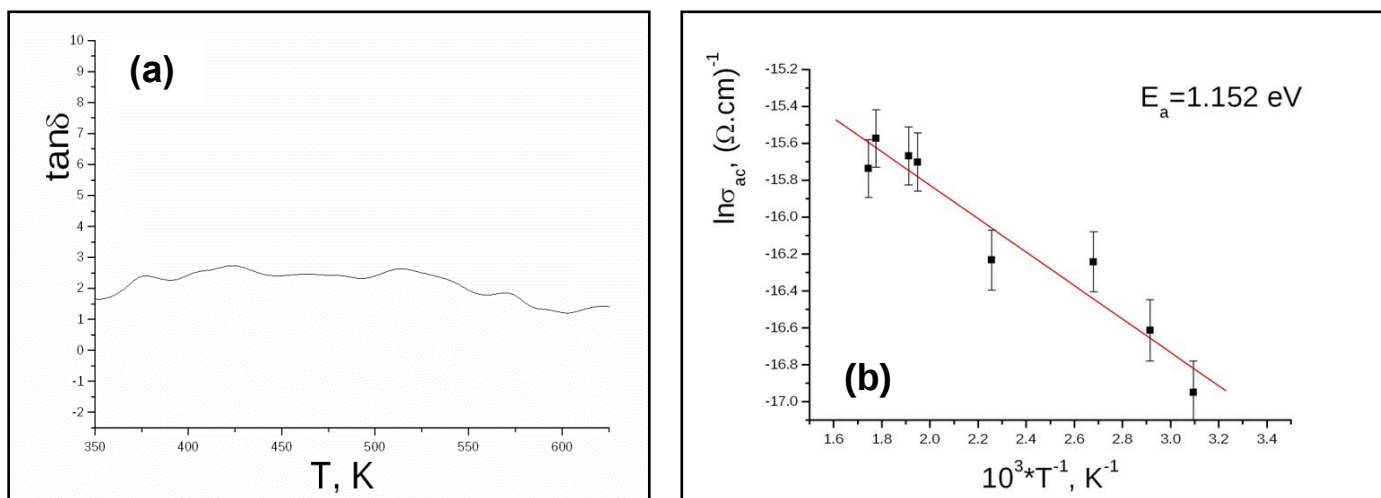
UV - VIS спектърът на състав, съдържащ 30 мол % TiO_2 (6I), е показан на **Фиг. 22**. Наблюдават се един основен абсорбционен максимум при 330 nm и един по-слабо интензивен при 260 nm. Добре известно е, че преходните метални оксиди с d^0 електронна конфигурация имат абсорбционни ивици в ултравиолетовата област вследствие на преход на заряда от кислорода към метала. Позицията на този електронен трансфер зависи от симетрията на полето на лиганда, заобикалящ метала (Me). За кислородни лиганди, енергийният преход между 220-260 nm е характерен за MeO_4 полиедри, а за октаедричните - между 250 и 360 nm. Следователно, ивицата при 330 nm предполага доминиращо присъствие на TiO_6 октаедрите. Това обяснява защо в ИЧ спектъра е наблюдавана само една връзка при 480 cm^{-1} , а тази при 930 cm^{-1} , характерна за TiO_4 единиците, отсъства (**Фиг. 21**). Според Йорданова и кол. [R. Jordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov et al., *Bulg. Chem. Commun.*, 48 special issue G (2016) 11-16] при 330 nm се намира и ивицата, характерна за BiO_6 полиедрите, която в случая се припокрива с тази за TiO_6 октаедрите.



Фиг. 22. UV-VIS спектър на образец **6I** (30TiO₂.40TeO₂.10ZnO.10Bi₂O₃.10Nb₂O₅).

Електрични свойства на състави от системата TiO₂ - TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅

Предварителните електрични измервания на синтезираната проба 6Е (20TiO₂. 50TeO₂.10ZnO.10Bi₂O₃.10Nb₂O₅), която според РФА съдържа стъкло и няколко кристални фази (Таблица 2), показаха, че тя е с ниска проводимост и добри диелектрични свойства (**Фиг. 23а,b**). Както се вижда, с повишаване на температурата до 600⁰С няма особени промени в диелектричните загуби.



Фиг. 23. Електрични измервания за образец **6E**
 $(20\text{TiO}_2 \cdot 50\text{TeO}_2 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5)$: **(a)** диелектрични загуби в зависимост
от температурата и **(б)** Арениусова зависимост за активационната енергия.

ИЗВОДИ И НАУЧНИ ПРИНОСИ:

1. Получени са оригинални данни за стъклообразуването в две неизследвани до сега многокомпонентни системи **TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅** и **TiO₂ - TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅**.
2. Синтезирани са стъкла по метода на преохладената стопилка при скорост на охлаждане 10^1 - 10^2 K/s. За пръв път е определена областта на стъклообразуване в системата **TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅**.
3. Установено е, че получените аморфни образци имат температура на застъкляване (T_g) около 330 и 370°C и температура на кристализация (T_x) над 400°C. Получените стойности за $\Delta T = T_x - T_g$ са около 100°C, което определя добрата термична стабилност на стъклата.
4. Установено е, че при намаляване съдържанието на TeO₂ (под 45 mol %) и увеличаване съдържанието на ZnO (над 50 mol %) стъклообразуването в изследваните състави се влошава и се засилва тенденцията към кристализация.
5. Определени са експерименталните условия за синтезиране на поликристални продукти съдържащи ZnO, ZnTeO₃, TiTe₃O₈, от преохладени стопилки и от твърди аморфни образци (стъкла) в изследваните системи.
6. Наблюдавано бе, че и в двете изследвани системи фазата ZnTeO₃ кристализира от състави, съдържащи 30-40 mol % TeO₂, над 10 mol % ZnO и под 9 mol % Bi₂O₃.
7. Въз основа на данните от ИЧ спектралния анализ е установено, че аморфната мрежа на стъкла от системата **TeO₂ - Bi₂O₃ - ZnO - Nb₂O₅** е изградена основно от TeO₄ структурни единици, а с помощта на Раман спектроскопия е доказано, че във формирането на мрежата освен TeO₄ единиците вземат участие TeO₃ и TeO₃₊₁ групи.
8. С помощта на UV-VIS спектроскопия е установено, че абсорбционният ръб на стъкло, богато на TeO₂ (72 mol %), е около 380 nm и е отместен към по-високите стойности на дължината на вълната λ ("red shifting") в сравнение с позицията на абсорбционния ръб на стъкло, съдържащо по-малко количество TeO₂ (48 mol %), който е при 364 nm.

- 9.** При изследване влиянието на TiO_2 върху кристализацията на стъкла от системата $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ е доказано, че добавянето над 20 mol % TiO_2 стимулира кристализационните процеси в изследваните състави.
- 10.** Предварителните електрични измервания показаха, че изследваният образец 6Е ($20\text{TiO}_2\cdot 50\text{TeO}_2\cdot 10\text{ZnO}\cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$), съдържащ аморфна част и кристални фази, е с ниска проводимост и добри диелектрични свойства.

Списък с публикации, включени в дисертацията

1. **Sv. Ganev**, S. Parvanov, S. Slavov, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *„Influence of TiO_2 on the thermal stability and crystallization of glasses within $TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5-ZnO$ system”*, **Bulg. Chem. Commun.**, 49 (special issue A) (2017) pp. 103-109.
2. **Sv. Ganev**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, S. Parvanov, Y. Dimitriev, *„Synthesis of $ZnTeO_3$ by crystallization of glasses in the $TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5-ZnO$ system”*, J. Chem. Technol. Metall. (2017) (accepted).

Списък с участия в конференции и семинари

1. A. Bachvarova-Nedelcheva, **Sv. Ganev**, R. Iordanova, S. Parvanov, Y. Dimitriev, *„Synthesis and structural characterization of TeO_2 based multicomponent glasses”*, Seventh Balkan Conference On Glass Science & Technology; 19th Conference on Glass and Ceramics, 01.10 – 04.10 2017, Nessebar, Bulgaria. (poster)
2. **Sv. Ganev**, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, S. Parvanov, Y. Dimitriev, *„Synthesis of $ZnTeO_3$ by crystallization of glasses in the $TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5-ZnO$ system”*, Юбилейна научна конференция с международно участие „25 години инженерно франкофонско обучение в Химикотехнологичен и Металургичен университет”, 27.09.2017 – 29.09.2017 г., София, България. (poster)
3. **Sv. Ganev**, S. Parvanov, S. Slavov, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *„Influence of TiO_2 on the thermal stability and crystallization of glasses within $TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5-ZnO$ system”*, VIth National Crystallographic Symposium NCS2016, 5 – 7 October, Sofia, 2016. (poster)
4. **Sv. R. Ganev**, St. S. Slavov, E. P. Kashchieva, Sv. B. Parvanov, Y. B. Dimitriev, *Thermally stable oxide glasses containing Nb_2O_5 (A Review)*, NATO Advanced Study Institute Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, 29 May - 06 June 2014, Sozopol, Bulgaria. (oral)