

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ СОФИЯ

Факултет по металургия и материалознание

Катедра „Технология на силикатите“

инж. Тина Радмилова Ташева

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗУЕМОСТ, ОПТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРА НА ОКСИДНИ СЪТЪКЛА

За получаване на образователна и научна степен „Доктор“ в научна специалност
5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и
труднотопимите неметални материали)

Научен ръководител: проф. дхн. инж. Веселин Димитров

Състав на научно жури:

1. проф. д-р Йорданка Иванова – председател, рецензент
2. проф. д-р Сашо Василев – рецензент
3. проф. дхн. инж. Веселин Димитров
4. доц. д-р Рени Йорданова
5. доц. д-р Георги Патронов

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен катедрен съвет на катедра „Технология на силикатите“ при Химикотехнологичен и металургичен университет – София, проведено на 18.04.2018г.

Публичната защита на дисертационният труд ще се проведе на 19.07.2018 от 11:00 часа в зала 439, сграда А на ХТМУ-София. Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ-София и в отдел „Научни дейности, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

Дисертационният труд е с обем 181 страници, включващ 56 таблици и 88 фигури, позовавайки се на 306 литературни източника.

Актуалност на проблема

Оптичните технологии са ключови за икономиката и просперитета на обществото през XXI век. Те се явяват иновационен двигател за развитие на почти всички индустриални сектори и области на науката, в т.ч. медицина, машиностроене, електроника, информационни и комуникационни технологии, нанотехнологии, метрология, спектроскопия и др.

Въведение

Едно от основните свойства на материалите, които определят техните оптични свойства е тяхната йонна поляризуемост. При слаби светлинни полета поляризуемостта се изменя линейно с интензитета на полето. Това важи за случая на обикновените, класически оптични материали (лещи, огледала, филтри, призми). При много силни светлинни полета, каквото е мощното лазерно лъчение, поляризуемостта на материала се изменя нелинейно с интензитета на полето. Тази група оптични материали се нарича нелинейни оптични материали (или фотонни материали) и се използват в нелинейната оптика.

През последните години вниманието на изследователите е насочено към изследване на материали с висока оптична нелинейност – от втори и трети порядък. По-конкретно нелинейните оптични материали заслужават изключително внимание поради тяхното огромно значение в момента за развитието на оптичните информационни и изчислителни технологии, тъй като те имат приложение във фотонни прибори за честотна генерация и модулация, оптична памет и оптично изчисление. Фотонните прибори оперират без превръщане на входния светлинен сигнал в електронна форма и се базират на промяната на оптичните свойства на материалите (показател на пречупване на светлината, коефициент на абсорбция и др.) в мощно електромагнитно поле.

Наред с технологичните възможности за приложение, изучаването на природата на нелинейните оптични явления, в това число ролята на електронната поляризуемост, представлява значителен интерес. Определянето на електронната поляризуемост е обект на т.нар. поляризационен подход в оптичното материалознание.

През последните две десетилетия голям брой нелинейни оптични материали, в т.ч. кристали, неорганични стъкла, органични молекули и спрегнати полимери бяха синтезирани и изследвани по отношение на техните нелинейни оптични свойства. Особен интерес сред тази голяма група материали представляват хомогенните оксидни стъкловидни материали, поради тяхната висока термична и химична стабилност, лесен и бърз синтез, висок линеен и нелинеен показател на пречупване на светлината, кратко време за отговор и минимална абсорбция.

Цел на дисертационния труд

Фокусът на настоящия дисертационен труд е насочен към развитието и приложението на поляризационния подход в науката за стъклото към бинарни и многокомпонентни оксидни стъкла от гледна точка на тяхната електронна кислородна поляризуемост и оптическа основност, отчитайки по този начин ролята на йонната поляризуемост при формирането на химичната връзка в структурата на стъклата, а също и показвайки значението на поляризуемостта по отношение на техните нелинейни оптични свойства.

I. Теоретични основи на дисертационния труд

В основата на интерпретацията на оптическите свойства на стъклата стои *поляризационния подход* в науката за стъклото. Той се основава на *уравнението на Lorentz-Lorenz*:

$$R_m = \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} \cdot V_m \quad (1)$$

където: R_m – моларната рефракция; n_0 – показател на пречупване на светлината; V_m – моларен обем.

Моларният обем се определя посредством,

$$V_m = \frac{M}{d} \quad (2)$$

където M е моларна маса, а d е физическа плътност на обекта.

Основния параметър, който определя моларната поляризация е *кислородната поляризация на стъклата*. Съществува възможност за изчисляване на кислородната поляризуемост на оксидни стъкла с помощта на следното уравнение:

$$\alpha_0^{2-}(n_0) = \frac{\frac{V_m}{2.25} \cdot \frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} - \sum \alpha_j}{N_0^{2-}} \quad (3)$$

където: α_j – моларна катионна поляризуемост; N_0^{2-} – броят кислородни йони в една молекула стъкло.

Отношението R_m/V_m е тъй наречената поляризуемост за единица обем. Тя може да бъде определена от уравнението на Lorentz-Lorenz

$$\frac{R_m}{V_m} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \quad (4)$$

Съгласно теорията на Herzfeld стойността на това отношение е указание за склонността на един материал към метализация. Dimitrov и Sakka въвеждат т.нар. *метализационен критерий*, предсказващ металните или диелектрични свойства на материалите, който може да се дефинира по следният начин:

$$M = 1 - \frac{R_m}{V_m} \quad (5)$$

Duffy и Ingram въвеждат концепцията за *оптическа основност* на стъклата, която дава информация за техния киселинно-основен характер. Оптическата основност отразява също и електронно-донорната способност на кислородните йони в стъклата. Киселите стъкла притежават кислородни йони с ниска донорна способност, докато кислородните йони в основните стъкла имат висока донорна способност. Съществуват множество експериментални и теоретични методи, за определяне на оптическата основност. *Теоретичната оптическа основност* може да бъде определена от стехиометрията на стъклото посредством:

$$\Lambda_{th} = X_1\Lambda_1 + X_2\Lambda_2 + \dots + X_n\Lambda_n \quad (6)$$

където $X_1, X_2, \dots, X_n$ са еквивалентните части основаващи се на частта кислород, която всеки оксид внася към общата стехиометрия на стъклото и Λ_1, Λ_2 и Λ_n са основностите на индивидуалните оксиди. Това уравнение се отнася за макроскопичната осреднена основност на стъклото, приемайки, че ефекта на всички катиони е адитивен. Съществува връзка предложена от Duffy между оптичската основност и кислородната поляризуемост определена на база рефракционни данни:

$$\Lambda(n_0) = 1,67 \cdot \left(1 - \frac{1}{\alpha_{O^{2-}}}\right) \quad (7)$$

Тази оптическа основност може да бъде определена също като "експериментална", тъй като за изчислението ѝ се изискват експериментално получени данни за показател на пречупване на стъклото и неговата плътност. Това прави получените по този начин резултати значително по-точни от останалите теоретичните подходи.

Друг перспективен подход, който започва да придобива популярност през последните няколко години е т.нар. *групова оптическа основност* въведена от Duffy и Ingram. По този начин определена оптичската основност отчита фракциите на отделните структурни групи участващи в структурата на стъклата.

Yamashita и Kurosawa предлагат теория за диелектрична константа на прости йонни кристали, основаваща се на квантово-механичното разглеждане на електронната структура на отделните йони при формирането на химичната връзка. Те предлагат т.нар. *параметър на взаимодействие между йоните A*. Параметърът на междуйонно взаимодействие, който може да бъде изчислен на база техния показател на пречупване на светлината, за оксидни стъкла може да бъде определен посредством:

$$A(n_0) = \frac{X_{ApOq} \cdot (\alpha_f^- - \alpha_{O^{2-}})}{2 \cdot (\alpha_{f(A)} + \alpha_f^-) \cdot (\alpha_{f(A)} + \alpha_{O^{2-}})} + \frac{X_{BrOs} \cdot (\alpha_f^- - \alpha_{O^{2-}})}{2 \cdot (\alpha_{f(B)} + \alpha_f^-) \cdot (\alpha_{f(B)} + \alpha_{O^{2-}})} \quad (8)$$

където X_{ApOq} и X_{BrOs} са еквивалентните фракции на кислорода, които всеки отделен оксид внася към общата стехиометрия на стъклото; α_f^- е електронната поляризуемост на свободния йон; $\alpha_{O^{2-}}$ е усреднената кислородна поляризуемост в стъклото; $\alpha_{f(A)}$ и $\alpha_{f(B)}$ са катионните поляризуемости.

Sun предлага критерий за стъклообразуване, базиран на здравината на единична химична връзка в прости оксиди, използвайки тяхната дисоциационна енергия. Dimitrov и Komatsu пренасят тази идея към оксидните стъкла. Съгласно тях *здравината на химичната връзка в стъклата* може да се представи с уравнението:

$$B_{M-O} = xB_{A-O} + (1 - x)B_{B-O}, \quad (9)$$

където B_{A-O} и B_{B-O} са здравините на химичните връзки на отделните прости оксиди, а x е молната част, с която участват в структурата на стъклото.

С помощта на двата параметъра може да се получи оценка на химичната връзка от гледна точка на квантовата механика и от гледна точка на термодинамиката.

Dimitrov и Komatsu създават *класификация на прости оксиди и бинарни оксидни стъкла* на основата на кислородната поляризуемост, оптичската основност, параметър на

междуйонното взаимодействие, $O1s$ свързващата енергия и метална свързваща енергия на валентните електрони на катиона. Те разделят простите оксиди в три групи: I група (йонно-ковалентни, предимно киселинни оксиди); II група (йонни, основни оксиди) и III група (силно йонни и силно основни оксиди). Авторите класифицират бинарните стъкла в четири основни групи: Група I: Стъкла образувани от два стъклообразуващи киселинни оксиди; Група II: Стъкла образувани от стъклообразуващ киселинен и модифициращ основен оксид; Група III: Стъкла образувани от стъклообразуващ киселинен и условно стъклообразуващ основен оксид и Група IV: Стъкла образувани от два основни оксиди.

Тази класификация е от особено значение при разбирането и прогнозирането на формирането на различните химични връзки в структурата на стъклата като цяло, както и по-прецизен поглед върху различни състави с цел постигане на точно определени свойства на стъклата.

Поляризацията P индуцирана в средата вследствие прилагане на външно електромагнитно поле E с честота ω може да се изрази по следния начин:

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots \quad (10)$$

или

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots \quad (11)$$

където $\chi^{(1)}$ е линейната възприемчивост на материала и $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ са *нелинейните оптични възприемчивости от втори и трети порядък*. Реалната част на $\chi^{(1)}$ дава принос в линейния показател на пречупване на светлината, а абсорбцията е пропорционална на имагинерната част на $\chi^{(1)}$. От своя страна нелинейните оптични възприемчивости $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ са в основата на редица нелинейни оптични явления. По принцип на лице са два вида оптични явления в нелинейните оптични материали: *пасивни* и *активни*. При пасивните процеси материалът действа като катализатор. Така например, едни от най-важните днес пасивни нелинейни оптични явления, които са свързани с $\chi^{(2)}$ са генерация на втора хармоника (SHG), параметричното вълново смесване и електрооптичният ефект. Нелинейната оптична възприемчивост от втори порядък $\chi^{(2)}$ е важна за материали без център на симетрия, което е типично за някои кристали, като титанати, ниобати, танталати и др. Поляризацията от трети порядък $P^{(3)}$ генерира различни нелинейни оптични явления в центро- и нецентросиметрични материали, които се обуславят от възприемчивостта от трети порядък $\chi^{(3)}$, която е тензор от четвърти ранг имащ 81 компонента. Броят на тези компоненти обаче е силно намален за случая на хомогенно стъкло поради неговата изотропност. Най-важни пасивни нелинейни оптични явления, които се обуславят от реалната част на $\chi^{(3)}$ са интензитетно зависимия показател на пречупване на светлината, генерация на трета хармоника (THG), четиривълново честотно смесване и квадратичният ефект на Кер. От друга страна характерно за активните нелинейни явления свързани с $\chi^{(3)}$, такива като Раманово разсейване и двуфотонна абсорбция е, че те се обуславят от имагинерната част на възприемчивостта от трети порядък. Необходимо е да се отбележи, че за хомогенните стъкла $\chi^{(2)} = 0$ и $\chi^{(3)}$ става много важна главно при определяне на нелинейния показател на пречупване на светлината.

Съществуват редица модели за прогнозиране на нелинейната оптична възприемчивост. Една много проста зависимост между $\chi^{(1)}$ и $\chi^{(3)}$ известна като *Милерово правило*, е предложена от Wang:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \times 10^{-10} \quad (12)$$

където

$$\chi^{(1)} = \frac{n_o^2 - 1}{4\pi} \quad (13)$$

Друг модел е т. нар. *трифотонен модел*, който съгласно Hashimoto и Yoko се дава по следния начин:

$$\chi^{(3)} = \frac{\Phi}{(E_g - 3\omega)(E_g - 2\omega)(E_g - \omega)} \quad (14)$$

където Φ е константа, E_g е ширина на забранената зона, а ω е честота.

Линейния показател на пречупване на светлината (n_0) и забранената зона (E_g) са особено важни при дефиниране природата на нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък ($\chi^{(3)}$). Между тях съществува следната зависимост предложена от Duffy:

$$E_g = 20 \left(1 - \frac{R_m}{V_m} \right)^2 \quad (15)$$

От направеният литературен обзор бяха набелязани следните практически задачи:

1. Синтез на оксидни стъкла с участието на V_2O_5 , Bi_2O_3 и TeO_2 ;
2. Приложение на поляризационния подход към получените стъкла;
3. Изследване структурата на получените стъкла с IR спектроскопия;
4. Изследване термичната устойчивост на стъклата с DTA/DSC;
5. Прогнозиране на нелинейни оптични свойства от трети порядък на стъклата;
6. Корелация между електронна поляризуемост, оптическа основност, оптични характеристики и структура на стъклата;
7. Определяне оптическа основност и здравина на химичната връзка с използване на груповата основност на различните структурни групи и техните фракции в състава на стъклото;
8. Приложение на поляризационния подход към други неизследвани до този момент оксидни стъкла и допълване на поляризационната класификация.

II. Основни резултати от експерименталната част

В тази част от дисертационният труд бяха изследвани три групи трикомпонентни стъкла – ванадатни, телуритни и бисмутатни. Стъклата бяха синтезирани, посредством рязко охлаждане на стопилки, беше определена тяхната плътност, беше приложен поляризационния подход посредством уравнения 1 до 15 от теоретичната част и бяха подложени на редица инструментални методи за анализ, в това число XRD, DTA/DSC анализ и IR спектроскопия.

1. Ванадатни стъкла

Вниманието ни беше насочено към стъкла от системите B_2O_3 -BaO- V_2O_5 ; TiO_2 -BaO- V_2O_5 ; ZnO-BaO- V_2O_5 ; NiO-BaO- V_2O_5 . Известно е, че B_2O_3 е класически стъклообразувател, TiO_2 и V_2O_5 са условни стъклообразуватели, докато ZnO, NiO и BaO са модифициращи оксиди. Следва да се отбележи също така, че B_2O_3 е оксид от I-ва група на поляризационната класификация (преимуществено ковалентен, киселинен оксид), V_2O_5 , TiO_2 , ZnO, NiO, са оксиди от II-ра група на поляризационната класификация (йонни, основни оксиди), а BaO попада в III-та група (силно йонни, силно основни оксиди).

1.1. Стъкла с участие на оксиди от I-ва, II-ра и III-та група на поляризационната класификация

1.1.1. Стъкла от системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5

Резултати от приложение на поляризационния подход

Данните за плътността, моларния обем, моларната рефракция, кислородната поляризуемост и оптическа основност са представени в табл. 1. Получените резултати за оптическата основност (≈ 1) и електронната поляризуемост ($2,702$ - $2,416 \text{ \AA}^3$) говорят за засилен основен характер на стъклата. Изчислените стойности на показателя на пречупване на стъклата са дадени в табл. 2. Вижда се, че той има високи стойности (в границите 2.535 - 2.480) и намалява с увеличение съдържанието на B_2O_3 .

Данните за метализационният критерий за стъклата са нанесени в табл.2. От нея може да се види, че стъклата от тройната система притежават стойности за $M(n_0)$ в границите 0.356 - 0.368 , което е указание, че увеличението на B_2O_3 намалява метализацията на стъклото. Това се потвърждава и от резултатите за ширината на забранената зона, която също е посочена в табл. 2. Стъклата притежават тясна зона (2.5 - 2.7 eV) като с увеличаване съдържанието на B_2O_3 ширината на забранената зона нараства.

Таблица 1. Моларна маса M , плътност d , моларен обем V_m , кислородна поляризуемост $\alpha_{O^{2-}}$, теоретична оптическа основност Λ_{th} , моларна рефракция R_m .

№	Състав,	M , g/mol	d , g/cm ³	V_m , cm ³ /mol	$\alpha_{O^{2-}}$, $\text{\AA}^3$	Λ_{th}	R_m , cm ³ /mol
1	$1B_2O_3$ -34BaO-65 V_2O_5	171,05	4.147	41,25	2.702	1.052	26,56
2	$3B_2O_3$ -32BaO-65 V_2O_5	169,38	4.070	41,62	2.654	1.041	26,76
3	$5B_2O_3$ -30BaO-65 V_2O_5	167,71	3.992	42,01	2.604	1.030	26,95
4	$7B_2O_3$ -28BaO-65 V_2O_5	166,03	3.914	42,42	2.566	1.019	27,15
5	$10B_2O_3$ -25BaO-65 V_2O_5	163,52	3.798	43,05	2.506	1.004	27,44
6	$15B_2O_3$ -20BaO-65 V_2O_5	159,33	3.604	44,21	2.416	0.979	27,93

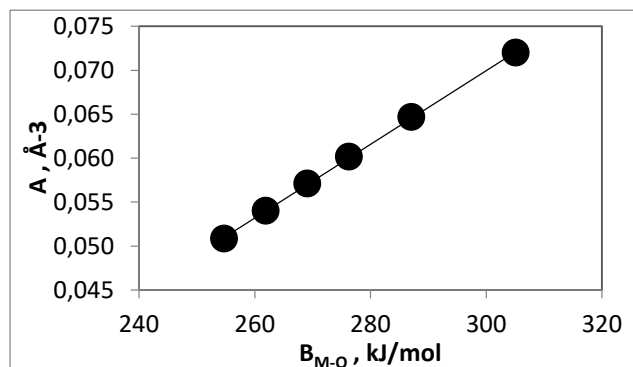
Химическо свързване в стъклата

Получените данни за параметъра на междуйонно взаимодействие на стъклата са представени в табл. 2. Стъклата притежават ниски стойности за A в границите между 0,05-0,07 $\text{\AA}^{-3}$, което означава, че в тяхната структура преобладават химични връзки с подчертано йонен характер. Данните получени за здравината на химичната връзка също са представени в табл. 2. Те потвърждават резултатите за A и също сочат за присъствието в структурата на стъклата на сравнително слаби, преимуществено йонни връзки. За сравнение стъкла с високо съдържание на SiO_2 , B_2O_3 , и P_2O_5 показват стойности за A по-високи от 0,15 и за $B_{\text{M-O}}$ по-високи от 350 kJ/mol, което е указание за наличието в тяхната структура на преимуществено здрави, ковалентни връзки. За доказване на тези сравнително слаби преимуществено йонни връзки, стъклата бяха изследвани с помощта на ИЧ спектроскопия.

Интерес представляваше корелацията между параметрите описващи химическото свързване – параметър на междуйонно взаимодействие и здравина на единична химична връзка (фиг.1). От получената корелация ясно се вижда, че с увеличаване на параметъра на междуйонно взаимодействие нараства и здравината на единичната химична връзка. Наблюдаваното изменение е линейно. Трябва да се отбележи, че двата параметъра в основата си са базирани на различни подходи – квантово-механичен и термодинамичен.

Таблица 2: Състав, показател на пречупване n_0 , ширина на забранената зона E_g , метализационен критерий $M(n_0)$, параметър на междуйонно взаимодействие A , здравина на единична химична връзка $B_{\text{M-O}}$, нелинейна оптическа възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}(n_0)$

№	Състав, 1 молекула стъкло	n_0	E_g , eV	$M(n_0)$	A , $\text{\AA}^{-3}$	$B_{\text{M-O}}$, kJ/mol	$\chi^{(3)}(n_0)$. 10^{-12} esu
1	$\text{B}_{0,02}.\text{Ba}_{0,34}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,62}$	2.535	2,535	0,356	0,0508	255	3,5
2	$\text{B}_{0,06}.\text{Ba}_{0,32}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,66}$	2.530	2,550	0,357	0,0540	262	3,4
3	$\text{B}_{0,10}.\text{Ba}_{0,30}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,70}$	2.524	2,569	0,358	0,0571	269	3,3
4	$\text{B}_{0,14}.\text{Ba}_{0,28}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,74}$	2.517	2,591	0,360	0,0601	276	3,3
5	$\text{B}_{0,20}.\text{Ba}_{0,25}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,80}$	2.505	2,629	0,363	0,0647	287	3,1
6	$\text{B}_{0,30}.\text{Ba}_{0,2}.\text{V}_{1,3}\text{O}_{3,90}$	2.480	2,711	0,368	0,0720	305	2,8

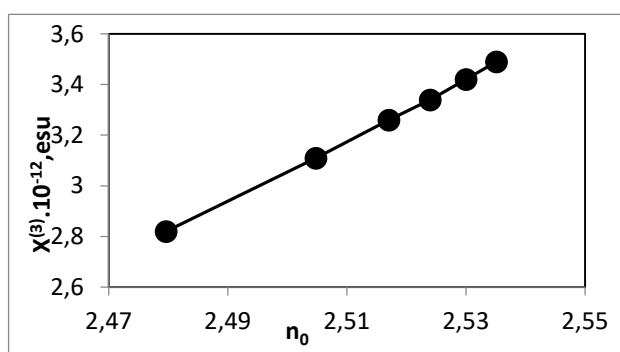


Фигура 1: Параметър на междуйонно взаимодействие във функция от здравината на единична химична връзка

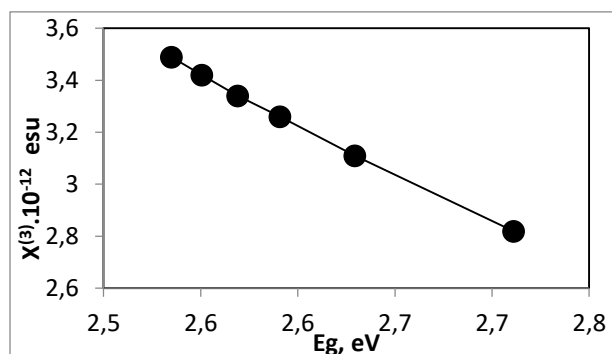
Нелинейни оптични характеристики

С цел определяне перспективността на изследваните от нас стъкла като фотонни материали, с помощта на Милеровото правило беше изчислена нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$. Получените резултати са показани в табл. 2. Прави впечатление, че с увеличаване съдържанието на V_2O_3 нелинейната възприемчивост от трети порядък слабо намалява. Същевременно получените стойности показват, че стъклата притежават висока оптична нелинейност - значително по-висока от тази на чистото кварцово стъкло, която е $2,8 \cdot 10^{-14}$ esu.

Корелацията между нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината и ширината на забранената зона са представени на фиг. 2 и фиг. 3. От фигурите се вижда, че нелинейните оптични характеристики нарастват с увеличението на показателя на пречупване и намаляването на ширината на забранената зона



Фигура 2: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината



Фигура 3: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от ширината на забранената зона

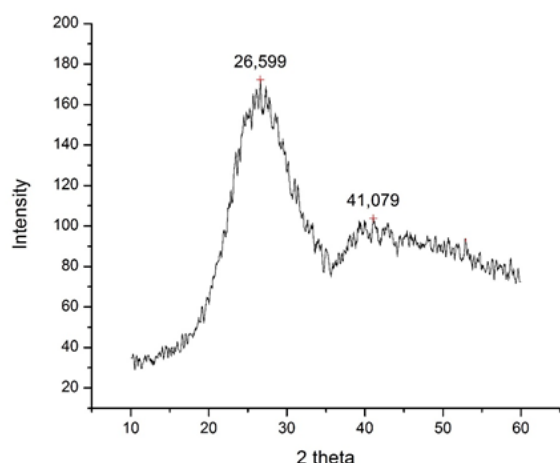
XRD анализ

С цел доказване на аморфната структура беше направен XRD анализ. На фиг. 4 е представена една от получените експериментални дифрактограми. Наличието на добре изразено аморфно хало е указание за липса на кристална структура.

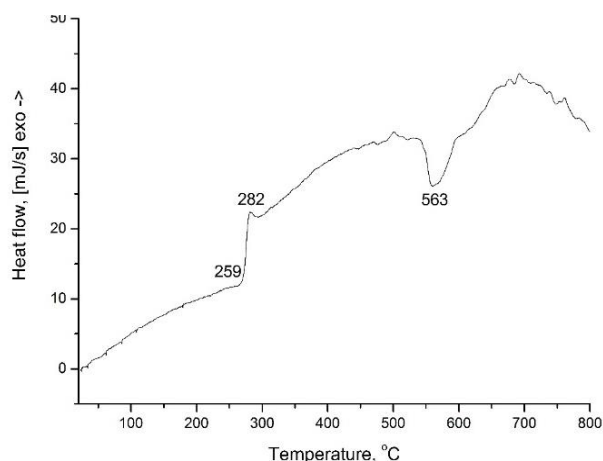
DTA/DSC анализ

От DTA и DSC кривите определихме температурата на застъкляване T_g и температурата на кристализация T_x . Резултатите са представени в табл.3. На фиг.5 е представена кривата на стъкло с 15 mol% V_2O_3 . Екзотермичен пик дължащ се на кристализация при T_x се наблюдава върху кривата. От таблицата и фигурите се вижда, че T_g и T_x намаляват с увеличение съдържанието на V_2O_3 за сметка на BaO . Термичната стабилност срещу кристализация обикновено се оценява от стойността $\Delta T = T_x - T_g$. Както се вижда от табл. 3, ΔT намалява с увеличение на V_2O_3 за сметка на бариевия оксид. Това показва, че тази замяна на двата оксида

влошава термичната стабилност на стъклата и повишава кристализационната способност при по-ниски температури.



Фигура 4: XRD дифрактограма на стъкло от системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5 с 5 mol% B_2O_3



Фигура 5: DTA/DSC на стъкло със състав: $15B_2O_3.20BaO.65V_2O_5$

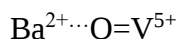
Таблица 3: Състав, температура на застъкляване T_g , температура на кристализация T_x , термична стабилност ΔT

Стъкло	T_g , °C	T_x , °C	ΔT , °C
$1B_2O_3.34BaO.65V_2O_5$	280	332	52
$3B_2O_3.32BaO.65V_2O_5$	276	328	52
$5B_2O_3.30BaO.65V_2O_5$	272	318	46
$7B_2O_3.28BaO.65V_2O_5$	270	316	46
$10B_2O_3.25BaO.65V_2O_5$	268	304	36
$15B_2O_3.20BaO.65V_2O_5$	260	292	32

ИЧ спектрален анализ на стъкла от системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5

С цел да се потърси връзка между наблюдаваните оптични свойства на стъклата с тяхната структура бяха записани ИЧ спектри, представени на фиг. 6. Техният анализ показва следните характерни особености: ИЧ спектрите с ниско съдържание на B_2O_3 (1÷5 mol%) показват една високочестотна ивица при около 1340 cm^{-1} . С повишаване съдържанието на B_2O_3 (7÷15 mol %) наред с тази ивица се появява и друга при $1240\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$. Дискутираните ивици са свързани с колебание на BO_3 групи в ортоборатни (BO_3) и пироборатни комплекси (B_2O_5). Интересни промени настъпват в спектрите в областта под 1000 cm^{-1} . В спектрите на стъкла с ниско съдържание на B_2O_3 (1÷5 mol%) се наблюдават две добре дефинирани ивици при около 900 cm^{-1} и 680 cm^{-1} . С увеличаване съдържанието на B_2O_3 (7÷15 mol%) в спектрите се появява и нова по-високочестотна ивица при около 970 cm^{-1} . Ивицата при около 900 cm^{-1} може да бъде отнесена към симетричните валентни колебания на двете немостови V-O връзки от VO_4 тетраедрите ($\nu_{VO_2}^s$). Появата на новата ивица при 980 cm^{-1} следва да бъде свързана с трансформацията на VO_4 групите във VO_5 групи притежаващи V=O немостови връзки..

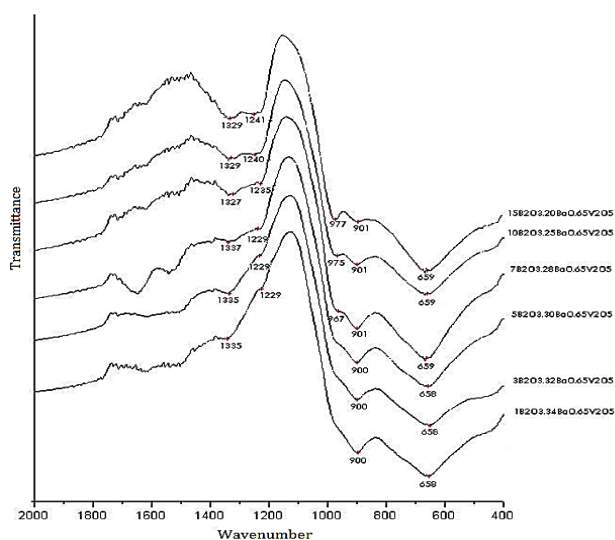
Съгласно механизма предложен от Dimitriev и кол. Ba^{2+} -йоните се разполагат между V-O-V слоевете и по този начин имат директно влияние в областта на V=O връзките на VO_5 структурните групи:



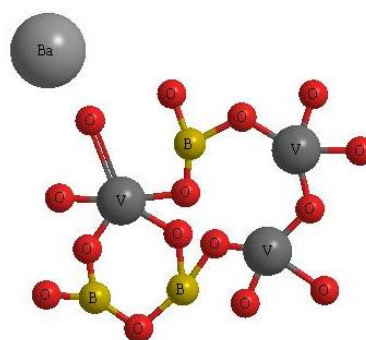
Това води до удължаване на повлияните V=O връзки и мястото на ивицата се измества към по-ниските честоти (до 977 cm^{-1} - 967 cm^{-1}). Съгласно същия механизъм B^{3+} йони заемат позиции в самата V-O-V верига, където някои от по-слабите V-O-V връзки се разпадат, за да образуват нови V-O-B мостове. Едновременно с това, увеличаването на интензитета на ивицата при 977 cm^{-1} - 967 cm^{-1} и намаляването на интензивността на ивицата при 900 cm^{-1} означава, че броят на VO_5 групите се увеличава, а броят на VO_4 групите намалява с увеличаване на съдържанието на B_2O_3 . Нискочестотният диапазон при около 658 cm^{-1} има по-сложен произход. Това вероятно е суперпозиция между вибрациите на свързващи V-O-V и V-O-B връзки, както и деформационното колебание на BO_3 единици.

На база на проведената дискусия е предложен структурен модел на стъкла с високо съдържание на B_2O_3 представен на фиг. 7. Моделът включва участието на VO_4 върхово свързани групи с две немостови V-O връзки, VO_5 групи съдържащи V=O връзка, ортоборатни и пироборатни групи, както и химически връзки от типа $Ba^{2+} \cdots O = V^{5+}$.

На основата на направеният анализ, прогнозираният висок показател на пречупване на светлината и високата нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ на стъклата от системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5 може да бъде обяснена с присъствието в тяхната структура на химически връзки като V = O, V-O, V-O-V и B-O-V със засилен йонен характер.



Фигура 6: ИЧ спектри на стъкла от системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5



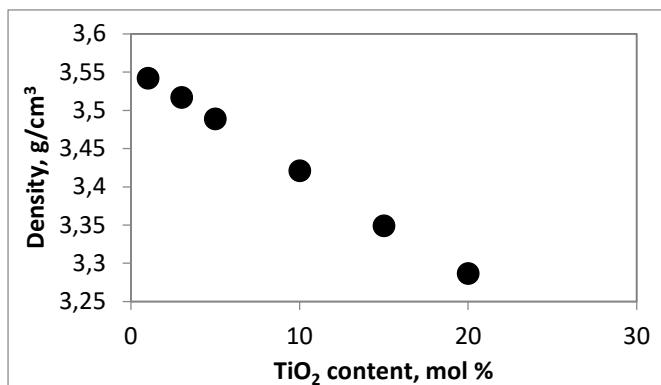
Фигура 7: Вероятен структурен модел на стъкла с високо съдържание на борен оксид в системата B_2O_3 -BaO- V_2O_5

1.2 Стъкла с участие оксиди от II-ра и III-та група на поляризационната класификация

1.2.1 Стъкла от системата $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$

Резултати от приложението на поляризационния подход

Данните за плътността, моларния обем, моларната рефракция, кислородната поляризуемост и оптическа основност са представени в табл. 4. На фиг. 8 е показана зависимостта на плътността от съдържанието на TiO_2 . Наблюдава се линейна зависимост, като плътността намалява с увеличението на TiO_2 .



Фигура 8: Експериментална плътност във функция от съдържанието на TiO_2

Резултатите за плътността, моларния обем, моларната рефракция, кислородната поляризуемост и теоретическата оптична основност на стъклата са поместени в табл. 4, а тези за показателя на пречупване на светлината n_0 - в табл. 5. Вижда се, че показателя на пречупване нараства с увеличение съдържанието на TiO_2 . Стойностите на ширината на забранената зона E_g са представени в табл. 5. От тях може да се направи заключение, че стъклата притежават сравнително тясна забранена зона в границите $4,0 \div 3,6$ eV. Данните за метализационният критерий са нанесени в табл. 5. От нея може да се види, че стъклата от тройната система притежават стойности за $M(n_0)$ в границите 0.448-0.428. Тези данни говорят, че увеличението на TiO_2 засилва метализацията на стъклото.

Таблица 4: Моларна маса M , плътност d , моларен обем V_m , кислородна поляризуемост α_{O_2} , теоретична оптическа основност A_{th} , моларна рефракция R_m

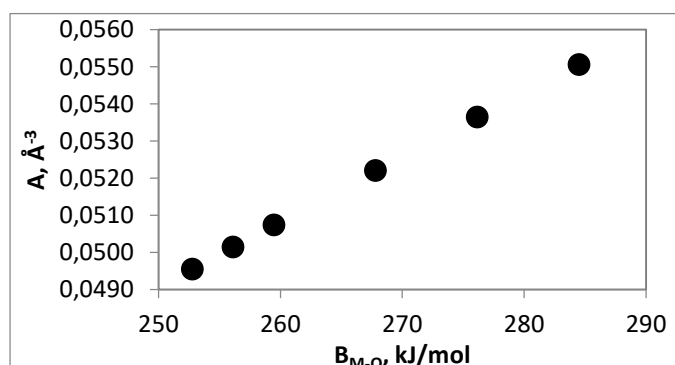
№	Състав,	M , g/mol	d , g/cm ³	V_m , cm ³ /mol	α_{O_2} , Å ³	A_{th}	R_m , cm ³ /mol
1	$1\text{TiO}_2.34\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	171.16	3.542	48.32	2.722	1.057	26.70
2	$3\text{TiO}_2.32\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	169.69	3.517	48.25	2.714	1.055	26.76
3	$5\text{TiO}_2.30\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	168.22	3.489	48.21	2.706	1.053	26.83
4	$10\text{TiO}_2.25\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	164.54	3.483	48.10	2.687	1.048	27.00
5	$15\text{TiO}_2.20\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	160.87	3.349	48.04	2.668	1.044	27.17
6	$20\text{TiO}_2.15\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	157.20	3.287	47.82	2.650	1.040	27.33

Таблица 5: Състав, показател на пречупване n_0 , ширина на забранената зона E_g , метализационен критерий $M(n_0)$, параметър на междуйонно взаимодействие A , здравина на единична химична връзка B_{M-O} , нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$

№	Състав, 1 молекула стъкло	n_0	E_g , eV	$M(n_0)$	A , Å ⁻³	B_{M-O} , kJ/mol	$\chi^{(3)}(n_0)$. 10 ⁻¹² , esu	$\chi^{(3)}(E_g)$. 10 ⁻¹² , esu
1	Ti _{0,01} .Ba _{0,34} .V _{1,3} O _{3,61}	2.169	4.005	0.448	0.0496	253	0.76	0.76
2	Ti _{0,03} .Ba _{0,32} .V _{1,3} O _{3,63}	2.177	3.965	0.445	0.0502	256	0.78	0.79
3	Ti _{0,05} .Ba _{0,30} .V _{1,3} O _{3,65}	2.183	3.934	0.443	0.0507	259	0.81	0.82
4	Ti _{0,10} .Ba _{0,25} .V _{1,3} O _{3,70}	2.200	3.849	0.439	0.0522	268	0.87	0.91
5	Ti _{0,15} .Ba _{0,20} .V _{1,3} O _{3,75}	2.215	3.775	0.434	0.0537	276	0.93	1.00
6	Ti _{0,20} .Ba _{0,15} .V _{1,3} O _{3,80}	2.236	3.671	0.428	0.0551	285	1.03	1.15

Химическо свързване на стъклата

Изчислените от нас стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие A и здравината на химичната връзка B_{M-O} са посочени в табл. 5. Данните сочат за присъствието в структурата на стъклата на сравнително слаби преимуществено йонни връзки. Беше проследена и корелацията между двата параметъра (фиг. 9). От фигурата се вижда, че с повишаване параметъра на междуйонно взаимодействие нараства и здравината на химичната връзка.

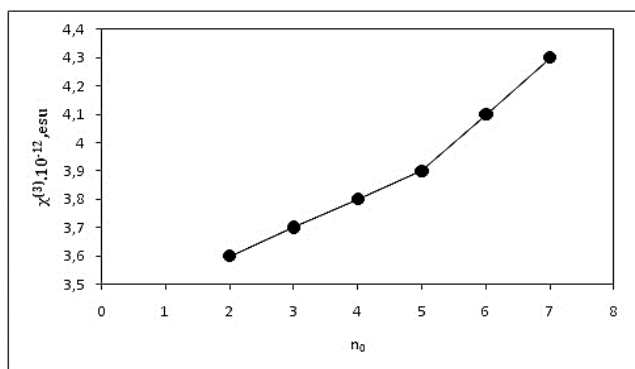


Фигура 9: Параметър на междуйонно взаимодействие във функция от здравината на единичната химична връзка.

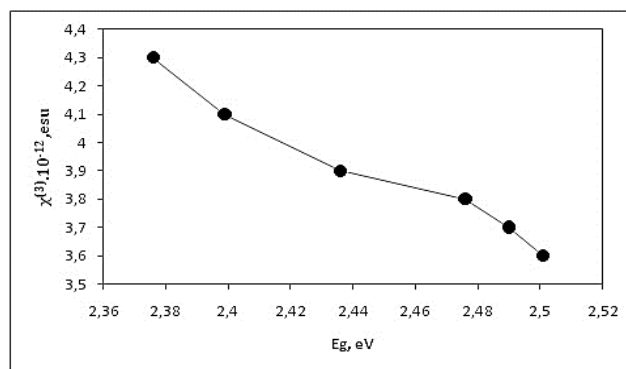
Нелинейни оптични характеристики

С цел определяне възможността за приложение на стъклата като фотонни материали определихме стойностите за $\chi^{(3)}$ с помощта на Милеровото правило и трифотонния модел. Получените резултати са представени в табл. 5. От нея се вижда, че нелинейните оптични характеристики нарастват с увеличението на показателя на пречупване и намаляването на ширината на забранената зона. Тази тенденция също беше доказана след проследяване на корелацията между нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък, изчислена от Милеровото правило във функция показателя на пречупване (фиг. 10) и от ширината на забранената зона (фиг. 11). Както се вижда от табл. 5 стъклата притежават високи стойности на нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък в областта 0,76 до 1,1 · 10⁻¹² esu, които са около 100 пъти по-високи от тази на чистото кварцово стъкло (2,8 · 10⁻¹² esu). Същевременно съществува много добро съответствие между получените стойности за $\chi^{(3)}$ с използването на два независими параметъра, а именно показател на пречупване на светлината n_0 и ширина на

забранената зона E_g при прилагането на двата модела. Очевидно и двата параметъра са изключително важни за обяснението на природата на $\chi^{(3)}$. Получените от нас теоретични стойности са в добро съответствие с експерименталните такива на Hashimoto et al за тънък филм от V_2O_5 ($\chi^{(3)}=1,1 \cdot 10^{-11}$ esu), TiO_2 ($\chi^{(3)}=1,4 \cdot 10^{-12}$ esu, рутил), TiO_2 ($\chi^{(3)}=9,7 \cdot 10^{-13}$ esu, анатаз) и $FeTiO_3$ ($\chi^{(3)}=3,3 \cdot 10^{-12}$ esu). Това означава, че стъклата от системата TiO_2 -BaO- V_2O_5 са вероятно добри кандидати за нелинейни оптични приложения.



Фиг. 10: Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване



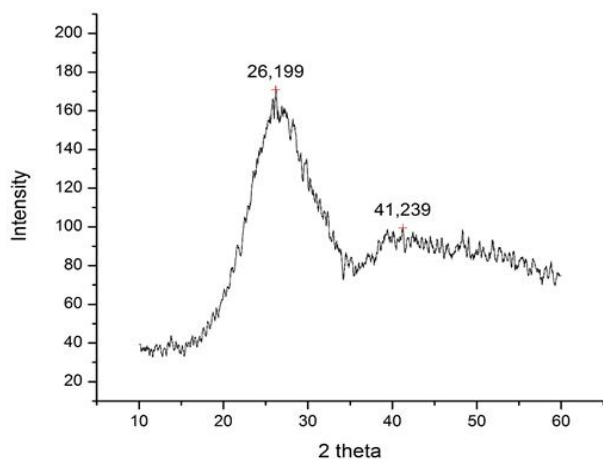
Фиг. 11: Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от ширината на забранената зона

XRD анализ

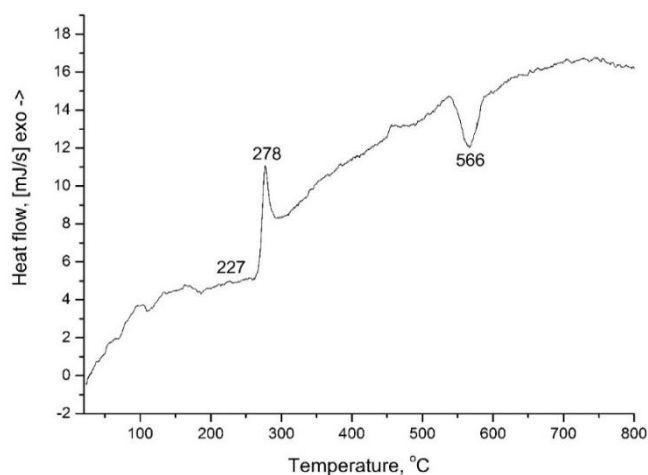
Структурата на стъклата беше изследвана с XRD анализ. На фиг. 12 е показана дифрактограма на стъкло от системата TiO_2 -BaO- V_2O_5 . От фигурата ясно се вижда наличието на аморфно хало, което е доказателство за присъствието на близък порядък в структурата на стъклата.

DTA/DSC анализ

Стойностите на температурата на застъкляване в стъклата T_g и температурата на кристализация T_x , на TiO_2 -BaO- V_2O_5 стъклата са близки една до друга. Стъклата имат ниски стойности за T_g и T_x от 227°C до 255°C и 266°C до 329°C, съответно. Като пример ДТА кривата на стъкло на състав 15 TiO_2 .20BaO.65 V_2O_5 е показана на фиг. 13, а стойностите за T_g , T_x и ΔT за всички състави са представени в табл. 6. Резултатите са близки до тези, получени от Nayaakawa et al. за двукомпонентни алкалоземни ванадатни стъкла. Това дава основание да се заключи, че BaO и V_2O_5 влияят значително върху термичната стабилност и кристализационното поведение на стъклата TiO_2 -BaO- V_2O_5 . В същото време разликата $\Delta T = T_x - T_g$ (75°C - 39°C) е малка, което показва ниска термична стабилност на тези стъкла. Тя намалява с увеличаване на съдържанието на TiO_2 .



Фигура 12: Дифрактограма на стъкло от системата $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$



Фигура 13: DTA крива на стъкло със състав $15\text{TiO}_2.20\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$

Таблица 6: Състав, температура на застъкляване T_g , температура на кристализация T_x , термична стабилност ΔT

Стъкло	T_g , °C	T_x , °C	ΔT , °C
$1\text{TiO}_2.34\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	253	323	70
$3\text{TiO}_2.32\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	254	329	75
$5\text{TiO}_2.30\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	255	322	67
$10\text{TiO}_2.25\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	255	292	37
$15\text{TiO}_2.20\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	227	278	51
$20\text{TiO}_2.15\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$	227	266	39

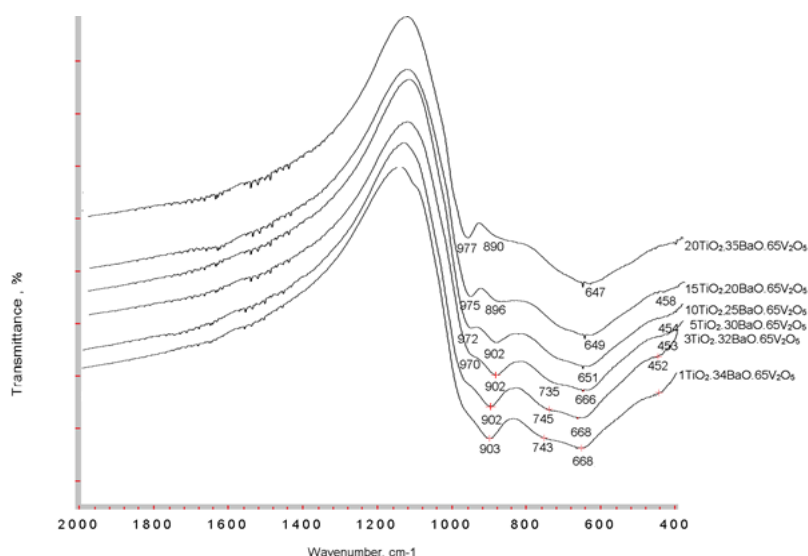
ИЧ спектрален анализ на стъкла от системата $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$

С цел да се потърси връзка между наблюдаваните оптични свойства на стъклата с тяхната структура бяха записани ИЧ спектри. ИЧ спектрите са показани на фиг.14. Техният анализ показва следните особености: спектърът на стъкло $1\text{TiO}_2.34\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$ показва добре изразена ивица при 903cm^{-1} , рамо при 743cm^{-1} и друга ивица при 653cm^{-1} , както и рамо при 449cm^{-1} . Добавянето на TiO_2 до 3 mol% не променя вида на спектрите. Спектърът на стъкло съдържащо 5 mol% TiO_2 наред с посочените ивици показва и високочестотно рамо при около 970cm^{-1} . Това рамо се превръща в ивица в спектъра на стъкло с 10 mol% TiO_2 . ИЧ спектрите на стъклата с високо съдържание на TiO_2 (15 и 20 mol%) показват някои изменения спрямо разгледаните дотук спектри. Високочестотната ивица е изместена до 977cm^{-1} и е с повишен интензитет, а ивицата при 903cm^{-1} е отместена до 890cm^{-1} и е понижила е интензитета си, а в спектъра на стъкло с 20 mol% TiO_2 тази ивица се е превръща в рамо. Същевременно, рамото при около 745cm^{-1} изчезва в спектрите на стъкла съдържащи повече от 5 mol % TiO_2 . Прави впечатление също и нискочестотният пик, който в спектрите с ниско съдържание на TiO_2 се намира при около 670cm^{-1} , а в спектрите на стъклата с високо съдържание на TiO_2 е добре изразена ивица при около 650cm^{-1} .

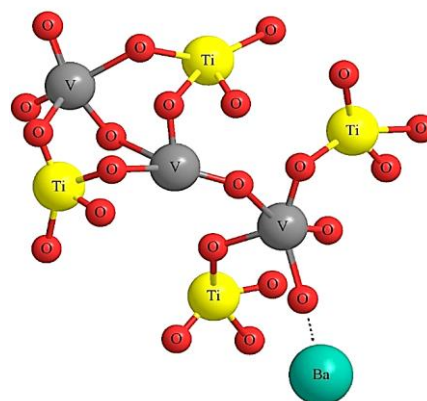
Ивицата при около 900cm^{-1} е отнесена на симетричните колебания на свободни VO_2 групи от VO_4 тетраедър на $(\text{VO}_3)_n$ вериги и на свободни VO_3 групи от VO_4 тетраедър от V_2O_7

групи, докато ивицата при 743 cm^{-1} може да се припише на асиметричните колебания на тези тетраедри. Появата на нова ивица при 978 cm^{-1} - 970 cm^{-1} може да бъде свързана с трансформациите на VO_4 тетраедъра в VO_5 тригонални бипирамиди с една $\text{V}=\text{O}$ изолирана връзка. Тя следва да бъде отнесена към колебанията на повлияни $\text{V}=\text{O}$ връзки от VO_5 групи. Едновременно с това, увеличаването на интензитета на тази ивица и намаляването на интензитета на ивицата при около 900 cm^{-1} означава, че броят на VO_5 групите се увеличава, докато броят на VO_4 групите намалява с увеличаване на съдържанието на TiO_2 .

Отместването на ивицата при 903 cm^{-1} до по-ниските честоти 890 cm^{-1} може да бъде обяснена с образуване на $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ връзки, създадени от ефекта на Ti^{4+} йон върху немостовия кислород от VO_2 групите. Предполагаме, че TiO_4 групи се формират в структурата на стъклата. Въз основа на получените инфрачервени спектрални резултати, ние разработихме структурен модел на стъкло с високо съдържание на TiO_2 , съдържащ VO_4 , VO_5 и TiO_4 групи. Връзки от типа $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ и $\text{Ba}^{2+}\cdots\text{O}=\text{V}^{5+}$ се формират между групите. Вероятен модел на структурата на стъкла с високо съдържание на TiO_2 е илюстриран на фиг. 15.



Фигура 14: IR спектри на стъкла от системата $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5$



Фигура 15: Вероятен структурен модел на стъкла с високо TiO_2 съдържание

В заключение, направляният по-горе от нас структурен анализ на стъклата от системата $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5$, в това число определянето на параметъра на междуйонно взаимодействие, здравината на единична химична връзка и резултатите от ИЧ анализът е добра база за изясняване на техните оптични свойства. В тази връзка високият показател на пречупване, високата кислородна поляризуемост, оптическа основност и високата нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък могат да бъдат обяснени с наличието в структурата на силно поляризуеми кислородни йони участващи в $\text{V}-\text{O}$, $\text{V}=\text{O}$ немостови връзки, както и смесени връзки от типа $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$. Такива връзки, както бе споменато по горе, бяха доказани с ИЧ спектроскопия.

1.2.2 Стъкла от системата ZnO-BaO-V₂O₅

Резултати от приложението на поляризационния подход

Данните за плътността, моларния обем, моларната рефракция, кислородната поляризуемост, оптическа основност, показател на пречупване на светлината, ширина на забранената зона и метализационен критерий са представени в табл.7 и 8. Стъклата притежават висока кислородна поляризуемост (2,725-2,692 Å³), висока оптическа основност (1,057-1,050), което от своя страна води и до висок показател на пречупване на светлината (2,421-2,112). Стъклата притежават тясна ширина на забранената зона (2,914 - 4,311 eV) и метализационния критерий в диапазона 0,382-0,464, което е указание за засилен метален характер на стъклата. Както се вижда от таблици 7 и 8 с увеличаване на ZnO, оптическата основност и кислородната поляризуемост почти не показват изменение, докато показателят на пречупване на светлината и метализационния критерий намаляват, а ширината на зоната нараства.

Таблица 7: Моларна маса M , плътност d , моларен обем V_m , кислородна поляризуемост $\alpha_{O^{2-}}$, теоретична оптическа основност Λ_{th} , моларна рефракция R_m

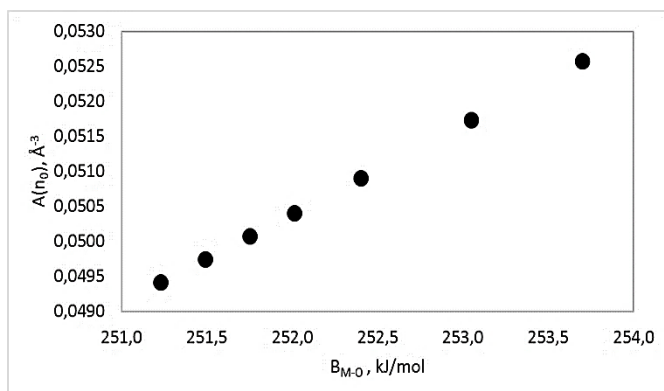
№	Състав	M , g/mol	d , g/cm ³	V_m , cm ³ /mol	$\alpha_{O^{2-}}$, Å ³	Λ_{th}	R_m , cm ³ /mol
1	1ZnO.34BaO.65V ₂ O ₅	171.17	3.974	43.07	2.725	1.057	26.63
2	3ZnO.32BaO.65V ₂ O ₅	169.73	3.928	43.21	2.721	1.056	26.56
3	5ZnO.30BaO.65V ₂ O ₅	168.29	3.852	43.69	2.718	1.056	26.50
4	7ZnO.28BaO.65V ₂ O ₅	166.86	3.591	46.47	2.714	1.055	26.43
5	10ZnO.25BaO.65V ₂ O ₅	164.70	3.415	48.23	2.709	1.054	26.33
6	15ZnO.20BaO.65V ₂ O ₅	161.10	3.337	48.28	2.701	1.052	26.17
7	20ZnO.15BaO.65V ₂ O ₅	157.51	3.245	48.54	2.692	1.050	26.00

Таблица 8: Състав, показател на пречупване n_0 , ширина на забранената зона E_g , метализационен критерий $M(n_0)$, параметър на междуйонно взаимодействие A , здравина на единична химична връзка B_{M-O} , нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$

№	Състав, 1 молекула стъкло	n_0	E_g , eV	$M(n_0)$	A , Å ⁻³	B_{M-O} , kJ/mol	$\chi^{(3)}(n_0)$ x10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}(E_g)$ x10 ⁻¹² esu
1	Zn _{0,01} .Ba _{0,34} .V _{1,3} O _{3,6}	2.421	2,914	0,382	0.049	251.2	2,24	4.04
2	Zn _{0,03} .Ba _{0,32} .V _{1,3} O _{3,6}	2.406	2,968	0,385	0.050	251.5	2,11	3.61
3	Zn _{0,05} .Ba _{0,30} .V _{1,3} O _{3,6}	2.372	3,097	0,393	0.050	251.8	1,84	2.82
4	Zn _{0,07} .Ba _{0,28} .V _{1,3} O _{3,6}	2.227	3,718	0,431	0.050	252.0	0.99	1.08
5	Zn _{0,10} .Ba _{0,25} .V _{1,3} O _{3,6}	2.147	4,122	0,454	0.051	252.4	0.68	0.66
6	Zn _{0,15} .Ba _{0,20} .V _{1,3} O _{3,6}	2.133	4,195	0,458	0.052	253.1	0.64	0.61
7	Zn _{0,20} .Ba _{0,15} .V _{1,3} O _{3,6}	2.112	4,311	0,464	0.053	253.7	0.58	0.54

Химическо свързване

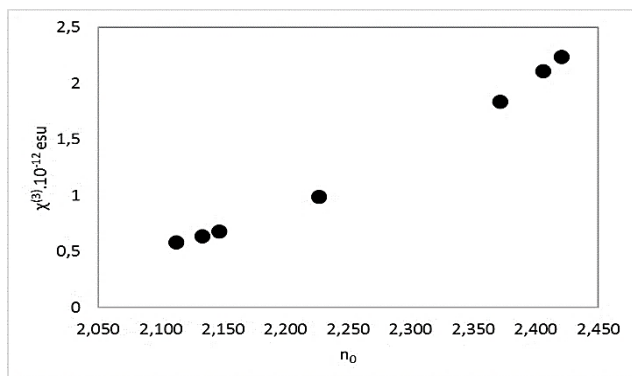
Данните за параметъра на междуйонно взаимодействие и здравината на химичната връзка са показани в табл. 8. Стъклата притежават ниски стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие ($0.049-0.053\text{\AA}^{-3}$) и здравината на химичната връзка (251-254 kJ/mol). Това е указание за слаби, преимуществено йонни връзки. Наличието на този тип връзки е доказано и с помощта на ИЧ спектроскопия. Беше проследена и корелацията между двата параметъра (фиг. 16). На лице е почти линейна зависимост, от която ясно се вижда, че с увеличаване параметъра на междуйонно взаимодействие нараства и здравината на единичната връзка.



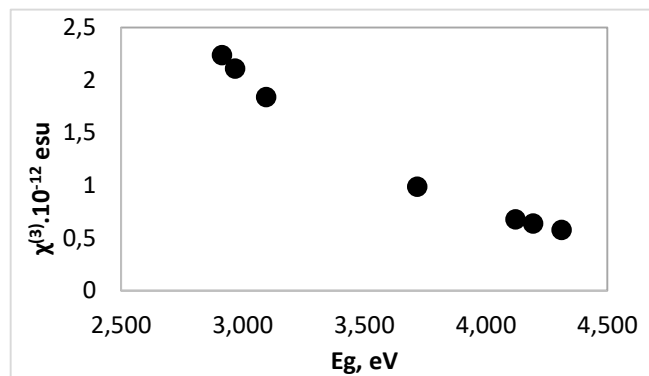
Фигура 16: Параметъра на междуйонно взаимодействие във функция от здравината на единичната химична връзка.

Нелинейни оптични характеристики

Резултатите от поляризационния подход дават основание да бъде изследвана нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък. Това беше извършено чрез прилагане на Милеровото правило, както и на трифотонния модел. Получените резултати са представени в табл. 8. Проследени са и корелациите между нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък, изчислена от Милеровото правило и показателя на пречупване на светлината (фиг. 17), както и от ширината на забранената зона (фиг. 18). Както може да се види от табл. 8, стъклата притежават високи стойности на нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък приблизително 10^{-12} esu. Наблюдава се много добро съответствие между получените стойности за $\chi^{(3)}$ с използването на двата модела, което отново потвърждава, че показателя на пречупване и ширината на забранената зона са изключително важни за прогнозирането на нелинейните оптични свойства.



Фиг. 17: Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината



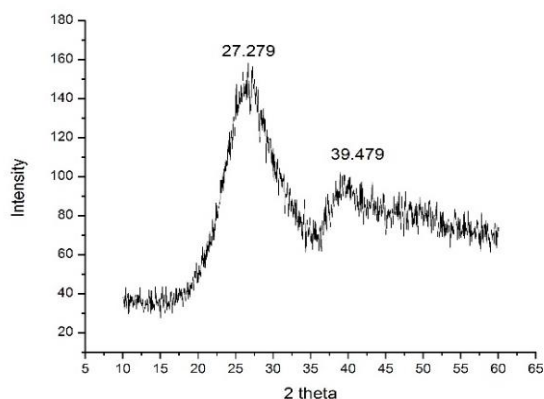
Фиг. 18: Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от ширината на забранената зона

XRD анализ

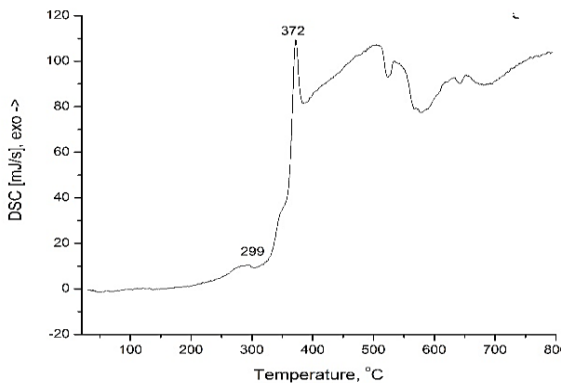
Получените материали бяха изследвани с XRD анализ. От получените дифрактограми се наблюдава добре изразено аморфно хало, което е доказателство за липсата на кристална структура и е указание за наличието на аморфна такава на получените образци. Една примерна дифрактограма на стъкло със състав $5\text{ZnO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$ е показана на фигура 19.

DTA/DSC анализ

Стъклата притежават ниска температура на застъкляване T_g от 262°C – 303°C и кристализация T_x of 315°C – 372°C . Пример за DSC крива на стъкло със състав $5\text{ZnO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$ е показан на фигура 20. Както може да се види T_g е 299°C и остър екзо ефект съответстващ на T_x присъства при 372°C . Разликата $\Delta T = T_x - T_g$ е малка, в диапазона $50 - 73^\circ\text{C}$, което е индикация за ниска термична стабилност на $\text{ZnO} - \text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5$ стъклата. Данните за T_g , T_x и ΔT за всички състави са дадени в табл. 9.



Фигура 19: XRD крива на стъкло със състав $5\text{ZnO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$



Фигура 20: DTA/DSC крива на стъкло със състав $5\text{ZnO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$

Таблица 9: Състав, температура на застъкляване T_g , температура на кристализация T_x , термична стабилност ΔT

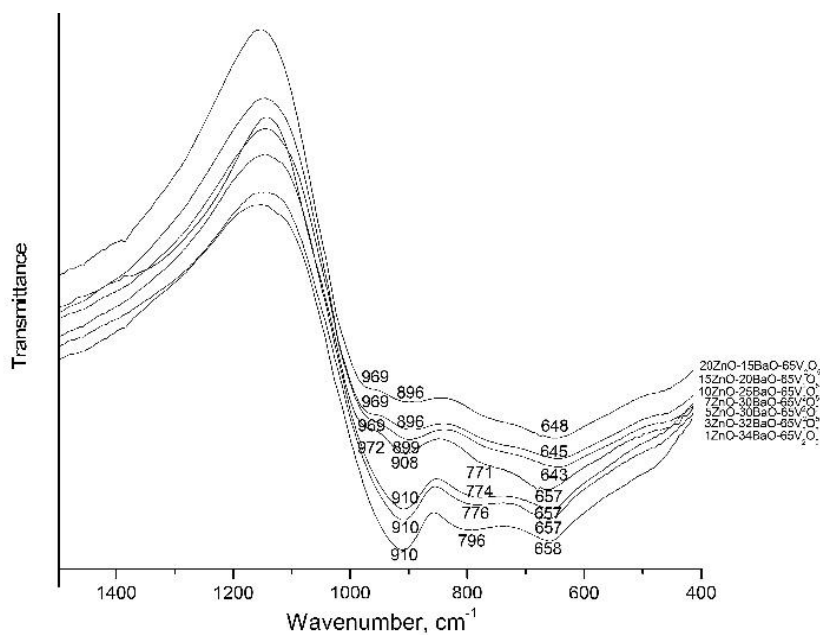
Съкло	T_g , °C	T_x , °C	ΔT , °C
1ZnO.34BaO.65V ₂ O ₅	303	358	55
3ZnO.32BaO.65V ₂ O ₅	301	364	63
5ZnO.30BaO.65V ₂ O ₅	299	372	73
7ZnO.28BaO.65V ₂ O ₅	271	321	50
10ZnO.25BaO.65V ₂ O ₅	268	318	50
15ZnO.20BaO.65V ₂ O ₅	262	315	53

ИЧ спектроскопия

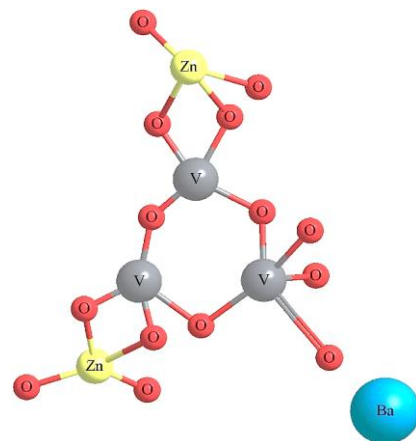
ИЧ спектрите на ZnO-BaO-V₂O₅ са представени на фиг. 21. Три добре дефинирани максимума при 910 cm⁻¹, 796-774 cm⁻¹ и 658 cm⁻¹ се наблюдават при спектрите на стъкла с ниско съдържание на ZnO (1-5 mol%). При 972-969 cm⁻¹ се появява рамо, а ивицата при 796-774 cm⁻¹ изчезва от спектрите на стъкла съдържащи 7-20 mol% ZnO. Същевременно, интензитетът на ивицата при 910 cm⁻¹ намалява и ивицата се измества към по-нискочестотната област до 896 cm⁻¹. Тази особеност се наблюдава и в предишните две системи, които бяха разгледани в настоящият дисертационен труд.

Ивицата при 910 cm⁻¹ може да бъде отнесена към симетричните колебания $\nu_{VO_2}^s$ на свободни VO₂ групи на VO₄ тетраедър от (VO₃)_n вериги, докато ивицата при 796-774 cm⁻¹ може да бъде отнесена към асиметричните валентни колебания $\nu_{VO_2}^{as}$ на тези групи. Появата на рамо при 972-969 cm⁻¹ може да се свърже с трансформацията на част от VO₄ тетраедрите в VO₅ тригонални бипирамиди. Както вече стана ясно Ba²⁺ йони заемат позицията между V-O-V слоевете. Това води до удължени V=O връзки и намаляване на честотата на тяхното колебание до 972-969 cm⁻¹. Това отместване на ивицата при 910 cm⁻¹ до 896 cm⁻¹ може да бъде обяснено с появата на мостови връзки от типа V-O-Zn възникнали вследствие влиянието на Zn²⁺ йон върху немостовия кислород от VO₂ групите. Ивицата при 658-648 cm⁻¹ може да бъде отнесена към валентните колебания ν_{V-O-V} на V-O-V връзката. Освен това отместването към нискочестотната област с увеличаване съдържанието на ZnO, вероятно се дължи на Zn-O колебаията на тетраедричната ZnO₄ група.

На база получените резултати от ИЧ спектрите на стъклата в системата ZnO-BaO-V₂O₅ на фиг. 22 е представен вероятен структурен модел на стъкла с високо съдържание на ZnO, с участието на VO₄, VO₅ и ZnO₄ групи, свързани помежду си с връзки от типа V-O-V, V-O-Zn и Ba²⁺...O=V⁵⁺. Присъствието на подобни връзки със засилен йонен характер беше прогнозирано от ниските стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие A и здравината на единичната химична връзка B_{M-O} , както и от високата оптическата основност на стъклата. Това обяснява и получените прогнозни високи стойности за техните линейни и нелинейни оптични характеристики.



Фигура. 21: IR спектри на ZnO-BaO-V₂O₅ стъкла.



Фигура 22: Вероятен структурен модел на стъкла с високо съдържание на ZnO

1.2.3 Стъкла от системата NiO-BaO-V₂O₅

Приложение на поляризационния подход

Данните за плътността, моларния обем, моларната рефракция, кислородната поляризуемост, оптическа основност, показател на пречупване на светлината, ширина на забранената зона и метализационен критерий са представени в табл.10 и 11. Графичната зависимост на плътността от съдържанието на NiO е представена на фиг. 23. Плътността намалява с увеличаване съдържанието на NiO. Данните показват високи стойности за показателя на пречупване (2,174-2,271) и сравнително тясна ширина на забранената зона (3,977-3,512 eV). Показателя на пречупване нараства с увеличение съдържанието на NiO, докато ширината на забранената зона намалява. Метализационният критерий е в границите 0.446-0.419, което е указание за засилен метален характер, който нараства с увеличаване съдържанието на NiO.

Таблица 10: Моларна маса M , плътност d , моларен обем V_m , кислородна поляризуемост $\alpha_{O^{2-}}$, теоретична оптическа основност A_{th} , моларна рефракция R_m

№	Състав	M , g/mol	d , g/cm ³	V_m , cm ³ /mol	$\alpha_{O^{2-}}$, Å ³	A_{th}	R_m , cm ³ /mol
1	1NiO.34BaO.65V ₂ O ₅	171.10	3.560	48.06	2.723	1.057	26.63
2	3NiO.32BaO.65V ₂ O ₅	169.53	3.551	47.74	2.715	1.055	26.56
3	5NiO.30BaO.65V ₂ O ₅	167.96	3.546	47.37	2.708	1.053	26.50
4	7NiO.28BaO.65V ₂ O ₅	166.39	3.538	47.03	2.700	1.052	26.43
5	10NiO.25BaO.65V ₂ O ₅	164.03	3.527	46.51	2.689	1.049	26.33
6	15NiO.20BaO.65V ₂ O ₅	160.09	3.498	45.77	2.671	1.045	26.16
7	20NiO.15BaO.65V ₂ O ₅	156.16	3.490	44.75	2.653	1.041	25.99

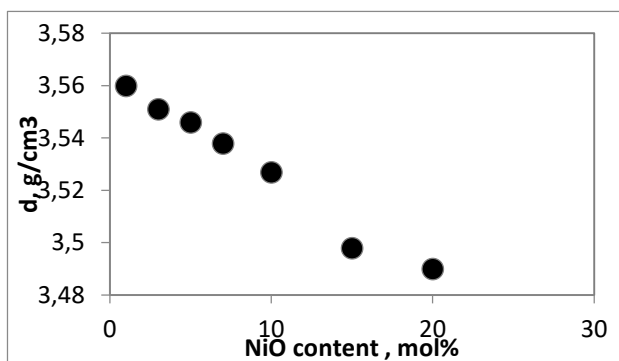
Химическо свързване

Данните за параметъра на междуйонно взаимодействие и здравината на единичната химична връзка са представени в табл.11. Стъклата притежават ниски стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие, ($0.050-0.055 \text{ \AA}^{-3}$), който е много близък до този получен за предходните изследвани стъкла. Малък параметър на междуйонно взаимодействие означава наличие на слабо припокриване на валентните орбитали на катиона и аниона, водещи до голяма неразпределена електронна плътност при един осреднен кислороден йон. От таблицата се вижда, че с увеличаване съдържанието на NiO за сметка на BaO здравината на единичната химична връзка слабо нараства от 251 до 258 kJ/mol. Получените стойности за здравината на единичната химична връзка са близки до тези на телуритни, бисмутатни и други ванадатни стъкла. Вероятно, слаби химични връзки като V-NBO, V-O-Ni редом с V-O-V се образуват в структурата им.

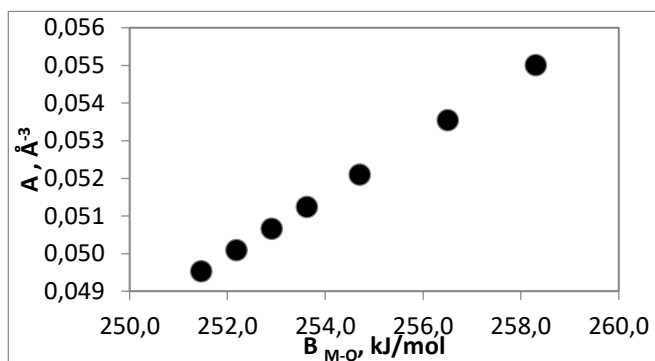
Получените резултати от параметъра на междуйонно взаимодействие и здравината на химичната връзка, дават добра предпоставка за проследяване на корелацията между тях. На фиг. 24 е показана корелацията между двата параметъра, описващи структурата на стъклата. От представената графика се вижда линейно изменение на двата параметъра, като с увеличение на параметъра на междуйонно взаимодействие и здравината на единичната химична връзка нараства. Тези резултати са добро доказателство, че получените данни посредством двата подхода, базирани на коренно различни фундаментални предпоставки, а именно по квантово-механичен и по термодинамичен път, са в отлично съответствие и отразяват коректно химическото свързване в стъклата.

Таблица 11: Състав, показател на пречупване n_0 , ширина на забранената зона E_g , метализационен критерий $M(n_0)$, параметър на междуйонно взаимодействие A , здравина на единична химична връзка B_{M-O} , нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$

№	Състав, 1 молекула стъкло	n_0	E_g , eV	$M(n_0)$	A , $\text{\AA}^{-3}$	B_{M-O} , kJ/mol	$\chi^{(3)}(n_0)$ $\times 10^{-12}$, esu	$\chi^{(3)}(E_g)$ $\times 10^{-12}$, esu
1	1NiO.34BaO.65V ₂ O ₅	2.174	3.977	0.446	0.0495	251.5	0.78	0.78
2	3NiO.32BaO.65V ₂ O ₅	2.182	3.936	0.444	0.0501	252.2	0.81	0.82
3	5NiO.30BaO.65V ₂ O ₅	2.193	3.883	0.441	0.0507	252.9	0.85	0.88
4	7NiO.28BaO.65V ₂ O ₅	2.202	3.837	0.438	0.0512	253.6	0.88	0.93
5	10NiO.25BaO.65V ₂ O ₅	2.217	3.765	0.434	0.0521	254.7	0.94	1.01
6	15NiO.20BaO.65V ₂ O ₅	2.237	3.670	0.428	0.0536	256.5	1.03	1.15
7	20NiO.15BaO.65V ₂ O ₅	2.271	3.512	0.419	0.0550	258.3	1.20	1.43



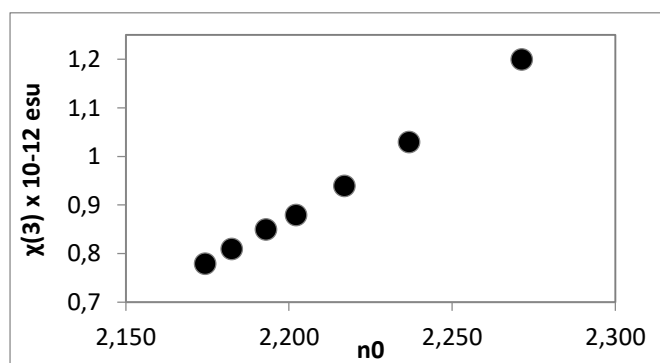
Фигура 23: Експериментална плътност във функция от съдържанието на NiO



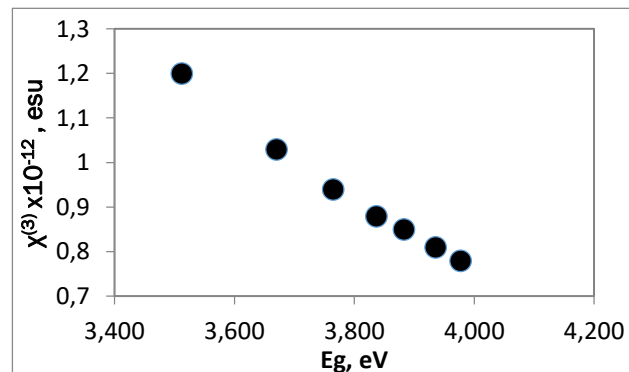
Фигура 24: Параметър на междуйонно взаимодействие във функция от здравината на единичната химична връзка

Нелинейни оптични характеристики

Нелинейната възприемчивост от трети порядък беше прогнозирана с помощта на Милеровото правило и трифотонния модел. Получените резултати са показани в табл. 11. Стъклата в системата NiO-BaO-V₂O₅ показват високи стойности за $\chi^{(3)}$ ($0,78$ - $1,43 \times 10^{-12}$ esu). Получените резултати са в добро съответствие с експерименталните резултати получени от Hashimoto et al. посредством THG метода за нелинейната възприемчивост от трети порядък на тънки филми на V₂O₅ ($\chi^{(3)}=1.1 \times 10^{-11}$ esu) и тези публикувани от Al-Ghamdi за тънки филми на NiO ($\chi^{(3)}=1.62 \times 10^{-13}$ esu). Това е индикация, че NiO-BaO-V₂O₅ стъклата са добри кандидати за приложение в нелинейната оптика. От таблицата се вижда, че с увеличаване съдържанието на NiO нелинейната възприемчивост от трети порядък нараства, което би могло да се обясни с образуването на по-поляризуеми, слаби, преимуществено йонни връзки в структурата на стъклата. Интерес представлява проследяването на корелациите между нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината и във функция от ширината на забранената зона. На фигури 25 и 26 са дадени зависимостите, като за целта са използвани стойностите за $\chi^{(3)}$, получени посредством Милеровото правило.



Фигура 25: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината



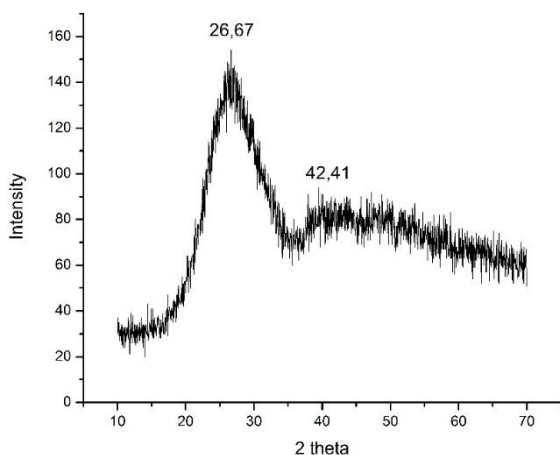
Фигура 26: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от ширината на забранената зона

XRD анализ

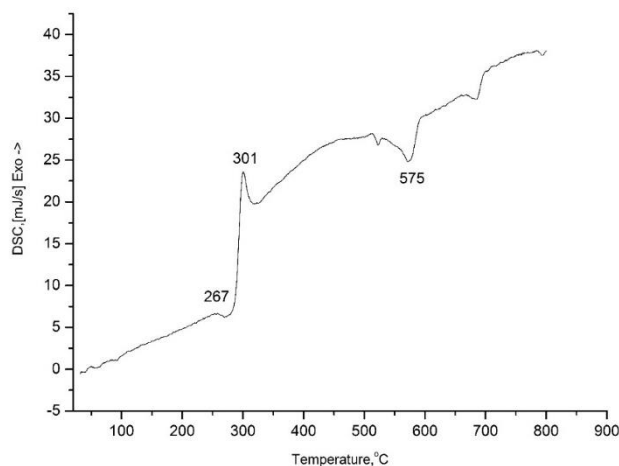
Рентгенова дифрактограма на проба със състав $5\text{NiO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$ е показана на фиг. 27. Резултатът показва липсата на остри пикове, което говори за отсъствието на кристална структура. Кривата показва добре изразено аморфно хало, което е доказателство за аморфния характер на получените образци.

DTA/DSC анализ

На фиг. 28 е показан резултат от DTA/DSC анализът на стъкло със състав $15\text{NiO} \cdot 20\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$. Стъклата притежават ниски температури на застъкляване $T_g = 282^\circ - 267^\circ\text{C}$ и кристализация $T_x = 390^\circ - 301^\circ\text{C}$. Термичната стабилност на стъклата ΔT е в диапазона $108 - 36^\circ\text{C}$, като тя намалява с увеличаване съдържането на NiO (табл. 12)



Фигура 27: Дифрактограма на стъкло със състав $5\text{NiO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$



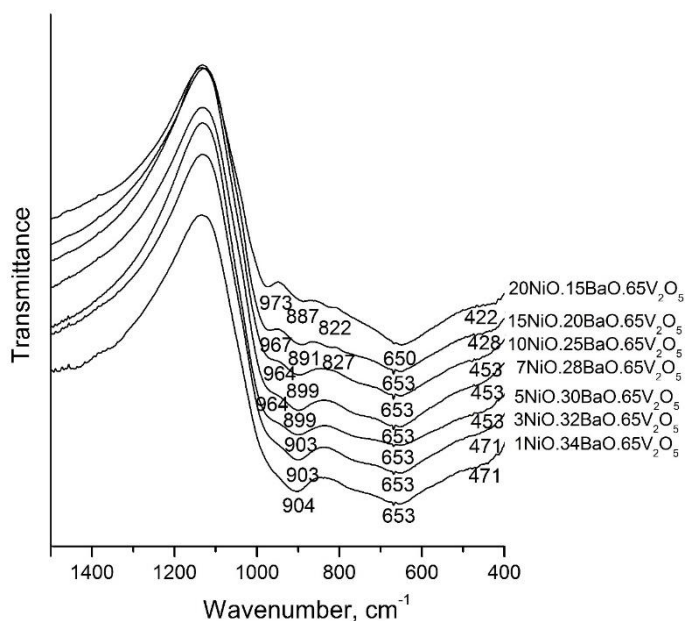
Фигура 28: DTA/DSC крива на стъкло със състав $15\text{NiO} \cdot 20\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$

Таблица 12: Състав, температура на застъкляване T_g , температура на кристализация T_x , термична стабилност ΔT

Състав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
$1\text{NiO} \cdot 34\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	282	390	108
$3\text{NiO} \cdot 32\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	280	360	80
$5\text{NiO} \cdot 30\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	280	354	74
$7\text{NiO} \cdot 28\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	280	440	160
$10\text{NiO} \cdot 25\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	275	329	54
$15\text{NiO} \cdot 20\text{BaO} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5$	265	301	36

ИЧ спектрите на стъклата от системата $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$ са показани на фиг. 29. Наблюдават се три добре изразени максимума при $904\text{-}903\text{ cm}^{-1}$, 656 cm^{-1} и 440 cm^{-1} в спектрите на стъклата с ниско съдържание на NiO (1-3 mol%). С увеличаване съдържанието на NiO (5-10 mol%) в спектрите се появява рамо при 964 cm^{-1} . Наблюдаваното рамо се трансформира в добре изразена ивица при $827\text{-}822\text{ cm}^{-1}$ в спектрите на стъкла с 15 и 20 mol% NiO . В същото време интензитетът на ивицата при 904 cm^{-1} намалява и ивицата се измества към ниските честоти до 887 cm^{-1} . Ивицата при 444 cm^{-1} също се измества към ниските честоти до 425 cm^{-1} .

Появата на ивица при честоти $964\text{-}973\text{ cm}^{-1}$, паралелно с увеличаване интензитетът ѝ, както и намаляване интензитетът на ивицата при $904\text{-}887\text{ cm}^{-1}$ говори за трансформация на VO_4 групи във VO_5 групи. С увеличаване съдържанието на NiO количеството на VO_5 групите нараства за сметка на това на VO_4 групите. Отместването на ивицата при 904 cm^{-1} до 887 cm^{-1} може да бъде обяснено с формирането на мостова връзка от типа V-O-Ni в следствие въздействието на Ni^{2+} върху немостовия кислород от VO_2 групите. Ивицата при $656\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ може да бъде отнесена към асиметричните валентни колебания на V-O-V връзката $\nu_{\text{V-O-V}}^{\text{as}}$. Нискочестотната ивица при $444\text{ - }424\text{ cm}^{-1}$ притежава по-комплексен характер. Тази ивица вероятно се дължи на суперпозиция между деформационните колебания $\delta_{\text{V-O}}$ на V-O връзки и на валентните колебания на Ni-O връзката в NiO_n ($n = 4 - 6$) групи. Предполага се, че участват предимно NiO_4 групи в структурата на изследваните стъкла, както беше установено и от анализа за здравината на единичната връзка $\text{B}_{\text{M-O}}$ на $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$ стъклата.



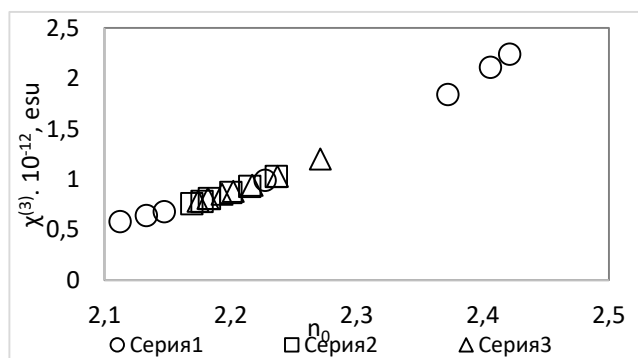
Фигура 29: ИЧ спектри на стъкла от системата $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$

В заключение получените високи стойности за нелинейни оптични характеристики биха могли да се обяснят с наличието в структурата на преимуществено йонни връзки от типа V-NBO , V-O-V , V-O-Ni , в които кислородните йони имат висока поляризуемост.

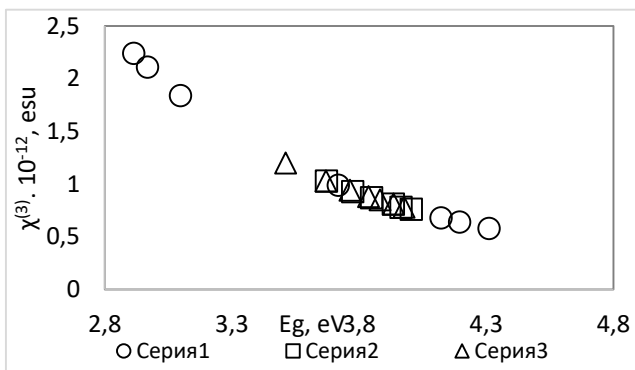
1.2.4 Сравнителен анализ на резултатите получени за стъкла от II-ра и III-та група на поляризационната класификация

От получените резултати и направената дискусия върху тях в предходните точки и за трите системи $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$ беше установено, че с увеличаване на съдържанието на преходния оксид оптичската нелинейност от трети порядък нараства, с нарастване на показателя на пречупване на светлината и с намаляване ширината на забранената зона. За да установим кой от оксидите оказва най-силно влияние върху оптичната нелинейност на фигури 30 и 31 беше представена графичната зависимост на нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ във функция от показателя на пречупване на светлината n_0 и от ширината на забранената зона E_g на стъклата от трите системи. Прави впечатление, че съществува една много добра корелация между отделните параметри. Оптичката нелинейност нараства с показателя на пречупване и с намаляване на ширината на зоната.

Сравнявайки данните може да се установи, че в реда $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$ $\chi^{(3)}$ нараства, следователно ZnO обуславя най- висока оптическа нелинейност на стъклата. Същевременно, прави впечатление, че стойностите на $\chi^{(3)}$ в системата с участието на ZnO показват стойности в широк диапазон, докато тези с участието на NiO и TiO_2 са в значително по тесен диапазон.



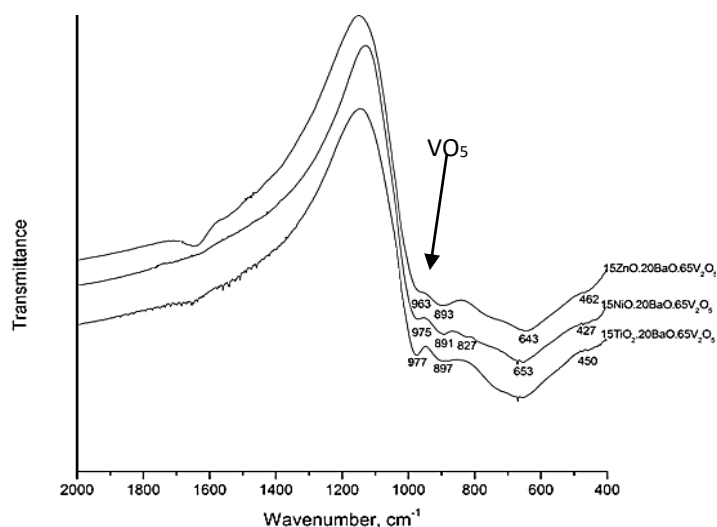
Фигура 30: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от показателя на пречупване на светлината



Фигура 31: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от ширината на забранената зона

Също така представлява интерес и сравняването на ИЧ спектрите на стъклата от трите системи, както и влиянието на преходния оксид върху поведението на ивиците в тях. Като пример на фиг. 32 са представени спектрите на стъкла със състав $15\text{MO}_n.20\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$ ($M=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ti}$). Сравняването на спектрите показва интересни промени в тях. Интензитетът на ивицата при $977\text{-}963\text{ cm}^{-1}$ видимо намалява в реда $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{ZnO}$. Тук трябва да се отбележи, че в същият ред нелинейна оптичната възприемчивост от трети порядък нараства (фиг. 30 и фиг. 31) Ивицата при $977\text{-}963\text{ cm}^{-1}$ беше отнесена към колебанията на V=O връзки от VO_5 групите, получени в следствие трансформацията на VO_4 във VO_5 . В посочения по-горе ред тази трансформация очевидно най-трудно протича при стъкла с участието на ZnO, тъй като интензитетът на дискутираната ивица е най-слаб. В тази връзка забавената трансформация на

VO_4 във VO_5 групи в структурата на стъкла от системата $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$ вероятно обуславя и по високите стойности на тяхната нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$.



Фигура 32: ИЧ спектри на стъкла със състав $15\text{MO}_n.20\text{BaO}.65\text{V}_2\text{O}_5$ ($M=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ti}$).

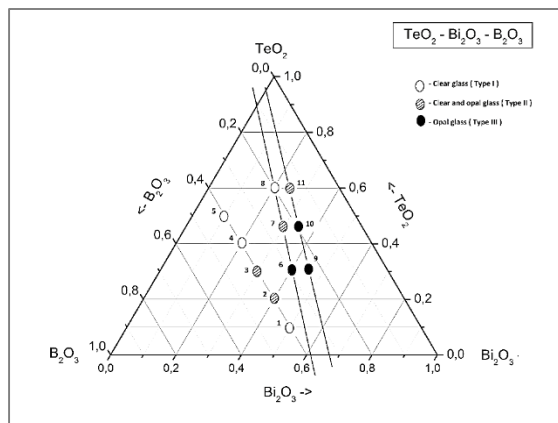
2. Телуритни стъкла

Комбинацията от свойства, които притежават телуритните стъкла, предизвиква научния и практически интерес. Част от полезните свойства на телуритните стъкла са ниската температура на топене, химическа и термична стабилност, висока диелектрична константа, ниска фононна енергия, широк оптичен прозорец, и високи стойности за линейните и нелинейни показатели на пречупване на светлината. Тези характеристики правят стъклата на база TeO_2 перспективни материали за приложение като неконвенционални лазери и нелинейни оптични материали, притежаващи висока нелинейна оптична възприемчивост от втори и трети порядък.

В настоящият дисертационен труд избрахме да изследваме стъкла от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, тъй като системата е съставена от един класически стъклообразувател (B_2O_3) и два условни стъклообразувателя (TeO_2 и Bi_2O_3), а от гледна точка на поляризационната класификация B_2O_3 спада към I-ва група (преимуществено ковалентни, киселинни оксиди), TeO_2 спада към II-ра група (основни, йонни оксиди), а Bi_2O_3 спада към III-та група (силно основни, силно йонни оксиди).

2.1. Стъкла от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

На фиг. 33 са показани съставите и вида на получените стъкла.



Фигура 33: Изследвани състави в системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Резултати от приложението на поляризационен подход

Резултатите получени за моларния обем V_m , оптичката основност Λ_{th} , кислородната поляризуемост α_{O_2} и моларната рефракция R_m са представени в Табл. 13. От получените резултати се вижда, че стъклата притежават сравнително висока оптическа основност (0.734-0.936) и кислородна поляризуемост (1.785 - 2.276 Å³), което е индикация за техния основен характер. Беше изчислен и показателя на пречупване на светлината на TeO₂-Bi₂O₃-B₂O₃ стъклата. Резултатите са представени в табл. 14. Стъклата притежават високи стойности за показателя на пречупване на светлината (1.713-1.938).

Таблица 13: Моларна маса M , плътност d , моларен обем V_m , кислородна поляризуемост α_{O_2} , теоретична оптическа основност Λ_{th} , моларна рефракция R_m

	Състав	M , g/mol	d , g/cm ³	V_m , cm ³ /mol	Λ_{th}	α_{O_2} , Å ³	R_m , cm ³ /mol
Серия 1	10TeO ₂ 50 Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	276,79	5,75	48,11	0,857	2,053	19,21
	20TeO ₂ 40Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	246,15	5,43	45,33	0,829	1,986	17,86
	30TeO ₂ 30Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	215,52	5,11	42,20	0,800	1,920	16,55
	40TeO ₂ 20Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	184,88	4,78	38,65	0,768	1,852	15,27
	50TeO ₂ 10Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	154,24	4,46	34,58	0,734	1,785	14,02
Серия 2	45.5 TeO ₂ 30.0Bi ₂ O ₃ 24.5B ₂ O ₃	256,05	5,85	43,76	0,891	2,143	18,83
	59.65TeO ₂ 25.0Bi ₂ O ₃ 15.35B ₂ O ₃	222,38	5,89	37,76	0,936	2,274	18,08
	60.2TeO ₂ 20.0Bi ₂ O ₃ 19.8B ₂ O ₃	203,06	5,56	36,54	0,891	2,145	16,90
Серия 3	31.2TeO ₂ 45.0 Bi ₂ O ₃ 23.8B ₂ O ₃	276,05	6,21	44,44	0,936	2,274	20,08
	31.0TeO ₂ 40.0Bi ₂ O ₃ 29.0B ₂ O ₃	229,46	5,70	40,25	0,891	2,145	17,86
	45.5TeO ₂ 35.0 Bi ₂ O ₃ 19.5B ₂ O ₃	249,28	6,05	41,18	0,936	2,276	19,09

Таблица 14: Състав, показател на пречупване на светлината n_0 , параметър на междудйонно взаимодействие A , здравина на единична химична връзка B_{M-O} , нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$

	Състав	n_0	A , Å ⁻³	B_{M-O} , kJ/mol	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-13}$, esu
Серия 1	10TeO ₂ 50Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	1,730	0,036	279	0,64
	20TeO ₂ 40Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	1,718	0,039	297	0,58
	30TeO ₂ 30Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	1,713	0,042	316	0,56
	40TeO ₂ 20Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	1,720	0,046	334	0,59
	50TeO ₂ 10Bi ₂ O ₃ 40B ₂ O ₃	1,745	0,051	352	0,70
Серия 2	45.5 TeO ₂ 30.0Bi ₂ O ₃ 24.5B ₂ O ₃	1,807	0,033	283	1,06
	59.65TeO ₂ 25.0Bi ₂ O ₃ 15.35B ₂ O ₃	1,938	0,028	272	2,31
	60.2TeO ₂ 20.0Bi ₂ O ₃ 19.8B ₂ O ₃	1,893	0,033	291	1,79
Серия 3	31.2TeO ₂ 45.0 Bi ₂ O ₃ 23.8B ₂ O ₃	1,864	0,028	254	1,50
	31.0TeO ₂ 40.0Bi ₂ O ₃ 29.0B ₂ O ₃	1,842	0,032	274	1,32
	45.5TeO ₂ 35.0 Bi ₂ O ₃ 19.5B ₂ O ₃	1,895	0,028	263	1,81

Химическо свързване

Получените данни за двата параметъра са представени на Табл. 14. Стъклата притежават малка здравина на връзката 254-352 kJ/mol и малки стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие ($0.028-0.051 \text{ \AA}^{-3}$). Тези стойности за B_{M-O} and $A(n_0)$ предполагат присъствието на преимуществено йонни връзки в структурата на стъклата. Вероятно Te-O-B, Te-O-Bi и Te-O-Te паралелно с Bi-O-B и Bi-O-Bi химични връзки се формират в структурата.

Нелинейни оптични характеристики

Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ беше прогнозирана посредством Милеровото правило. Резултатите са представени в табл. 14. Стъклата от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ показват относително високи стойности на $\chi^{(3)}$ ($0.64-2.31 \times 10^{-13} \text{ esu}$). Това означава, че тези стъкла са вероятно добри кандидати за нелинейни оптични приложения. Както се вижда от таблици 13 и 14 стъкла с висока оптична нелинейност притежават висока поляризуемост, оптическа основност и показател на пречупване.

IR спектроскопия

С цел потвърждаване на съществуването на споменатите химични връзки, прогнозирани въз основа на здравината на химичната връзка и параметъра на междуйонно взаимодействие, стъклата бяха изследвани с помощта на IR спектроскопия. IR спектрите на $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ стъклата са показани на фигури 34, 35 и 36. В спектрите на стъклата от Серия 1 (фиг. 34) могат да бъдат забелязани две добре изразени ивици в областта $1338-1164 \text{ cm}^{-1}$, ивица при $1014-1001 \text{ cm}^{-1}$ и две нискочестотни ивици при около 670 cm^{-1} и 440 cm^{-1} . Интензитетът на ивицата при около 670 cm^{-1} нараства, а този на ивицата при около 440 cm^{-1} намалява с увеличаването на съдържанието на TeO_2 и намаляването на Bi_2O_3 .

В спектрите на стъкла от Серия 2 (фиг. 35) може да се забележи присъствието на два добре изразени максимума при $1325-1316 \text{ cm}^{-1}$ и $1210-1206 \text{ cm}^{-1}$ съответно, слаб максимум при $1071-1017 \text{ cm}^{-1}$ и силна ивица при около $658-649 \text{ cm}^{-1}$ с рамо при $750-742 \text{ cm}^{-1}$.

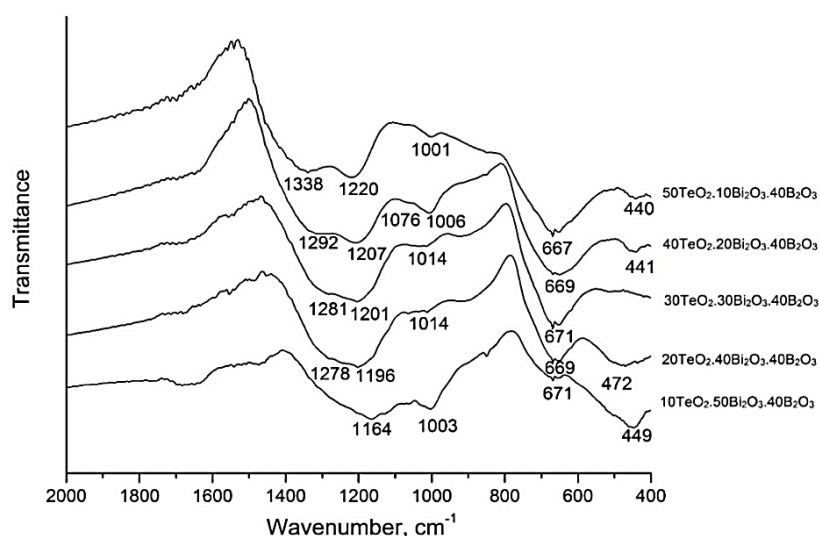
Спектрите на стъклата от Серия 3 (фиг. 36) са подобни помежду си. Широка ивица при $1325-1206 \text{ cm}^{-1}$ може да бъде наблюдавана, наред със слаба ивица при около $1045-1022 \text{ cm}^{-1}$ във високочестотната ивица на спектъра. В нискочестотната област присъстват четири или пет ивици, а именно при $759-713 \text{ cm}^{-1}$, $658-633 \text{ cm}^{-1}$, 617 cm^{-1} , $562-548 \text{ cm}^{-1}$ и $438-433 \text{ cm}^{-1}$. Последната от тях намалява своя интензитет с намаляване Bi_2O_3 съдържанието.

Промяната на телуритния координационен полиедър от TeO_4 до TeO_3 (Dimitriev, Dimitrov, Arnaudov, Ivanova, Kozhuharov), промяната на борния координационен полиедър от BO_3 до BO_4 и присъствието на BiO_6 и BiO_3 групи са добре известни от структурни изследвания на различни телуритни, боратни и бисмутатни стъкла. Arnaudov и колектив и Dimitriev и колектив са изследвали Te-O валентните колебания на $\alpha\text{-TeO}_2$ и 16 кристални телурити изградени от TeO_3 , TeO_4 или комбинация от тези полиедри, както и серии от телуритни стъкла съдържащи същите групи. Характеристичните валентни колебания на тези структурни групи се намират в областта $670-635 \text{ cm}^{-1}$. Според IR-спектралните данни за голям брой бисмутатни

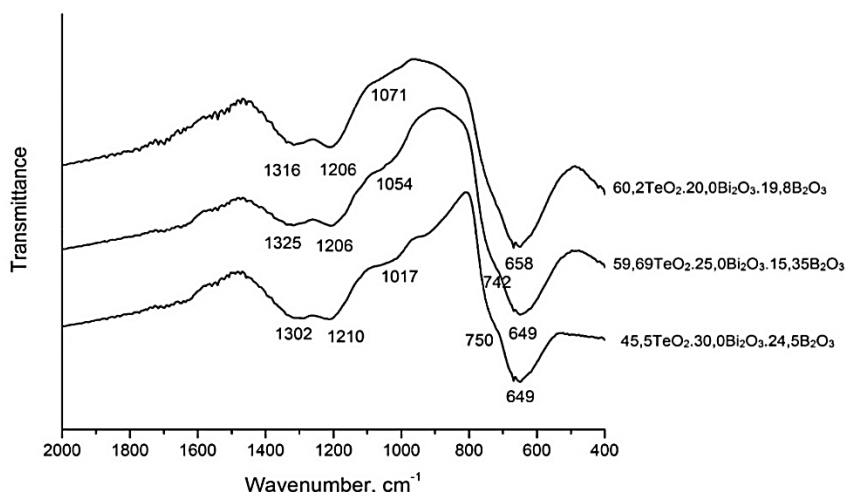
кристали и стъкла събрани от Iordanova и колектив валентните колебания на BiO_6 са в областта $480\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ докато тези на BiO_3 са около $860\text{--}840\text{ cm}^{-1}$.

Съгласно литературни данни за ИЧ-спектри на борати ивицата при около $1345\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$ се свързва с присъствието на пироборани и ортоборани групи. Абсорбционният максимум при около 1015 cm^{-1} дава информация за присъствието на пентаборатни групи съдържащи както BO_3 , така и BO_4 групи. Ивиците при около $1046\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ се отнасят към В-О валентните колебания на BO_4 единиците.

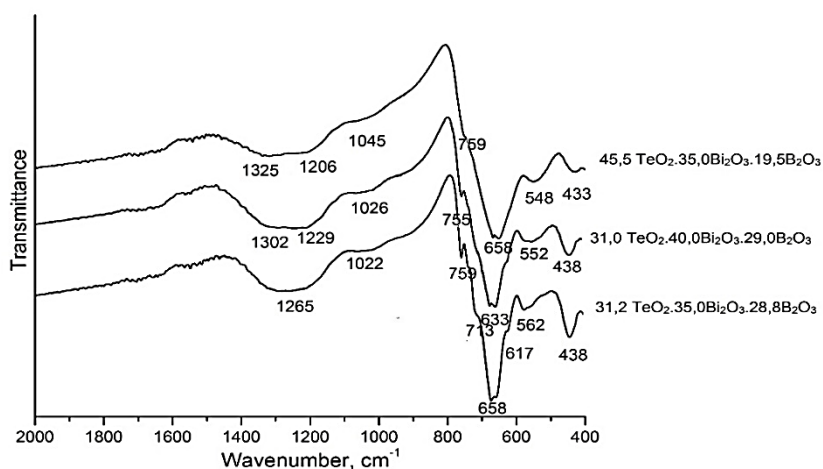
На база направената дискусия беше предложено и отнасянето на ивиците в спектрите на $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ стъклата. Ивицата в областта $1338\text{--}1278\text{ cm}^{-1}$ и тази в областта $1229\text{--}1196\text{ cm}^{-1}$ се отнасят към асиметричните валентни колебания на BO_3 единиците в пиро- и ортоборатни суерструктурни единици. Абсорбционният максимум в областта $1071\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$ е отнесен към валентните колебания на BO_4 единици. Ивицата около $670\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ вероятно се дължи на припокриването между асиметричните валентни колебания на аксиалните Те-О връзки в TeO_4 групи и асиметричните валентни колебания на TeO_3 пирамидални групи. Рамото при $760\text{--}713\text{ cm}^{-1}$ би могло да се отнесе към симетричните валентни колебания на екваториалните Те-О връзки в TeO_4 групите или към симетричните валентни колебания на TeO_3 групите. Ивицата около 440 cm^{-1} е свързана с Bi-O валентните колебания на BiO_6 . Доказаните структурни единици, а именно BO_3 , BO_4 , TeO_3 , TeO_4 и BiO_6 са свързани помежду си в структурата на стъклата от системата $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ посредством В-О-В, В-О-Те, В-О-Bi, Те-О-Те и Bi-O-Bi химични връзки. Накратко, последните четири от тях са с преимуществено йонен характер и кислородът в тях е високо поляризуем, което би обяснило и сравнително високите стойности на нелинейната оптична възприемчивост на тези стъкла.



Фигура 34: IR спектри на стъкла от Серия 1 от системата $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$



Фигура 35: IR спектри на стъкла от Серия 2 от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$



Фигура 36: IR спектри на стъкла от Серия 3 от системата $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

3. Бисмутатни стъкла

Бисмутатните стъкла също предизвикват широк интерес, поради потенциала им за приложение в областта на оптоелектрониката и нелинейната оптика като фотонни превключватели и материали за генерация на трета хармоника (THG), както и поради ниските температури на топене, обширния диапазон на стъклообразуване, физическа стабилност, висок показател на пречупване на светлината и висока нелинейна оптична възприемчивост.

Вниманието ни беше насочено към стъкла от системата $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, тъй като системата е съставена от един класически стъклообразувател (B_2O_3), условен стъклообразувател (Bi_2O_3) и модификатор (ZnO), а от гледна точка на поляризационната класификация B_2O_3 спада към I-ва група (преимуществено ковалентни, киселинни оксиди), ZnO спада към II-ра група (основни, йонни оксиди), а Bi_2O_3 спада към III-та група (силно основни, силно йонни оксиди).

3.1. Стъкла от системата $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Данни за системата

В предишно изследване са определени експерименталните показател на пречупване и физическа плътност на стъклата (Inoue et al.). В табл. 15 са поместени данните за съставите,

показателя на пречупване на светлината и плътността на стъклата. От таблицата се вижда, че с увеличаване съдържанието на ZnO или Bi_2O_3 и намаляване съдържанието на B_2O_3 стойностите на двата параметъра се увеличават. Bi_2O_3 оказва по-голямо влияние върху показателя на пречупване и плътността на изследваните стъкла спрямо това на ZnO. Авторите са измерили и температурата на застъкляване T_g . Данните също са показани в табл. 15. Резултатите за T_g говорят за висока термична стабилност на стъклата, която намалява при заместването на B_2O_3 с ZnO. Също така следва да се отбележи, че Bi_2O_3 оказва по-голямо влияние за намаляване на температурата на застъкляване, т.е. отслабва структурата на стъклената мрежа, в сравнение с влиянието на ZnO.

Приложение на поляризационния подход

Изчислена беше теоретичната оптическа основност. Получените резултати са представени в табл. 16. Стъклата притежават сравнително висока теоретична оптическа основност (0,600-0,859), като с увеличаване съдържанието на ZnO или Bi_2O_3 оптическата основност нараства, като Bi_2O_3 значително повишава оптическата основност на стъклата в сравнение с ZnO. Получените резултати са сравнени с тези, получени за оптическата основност на база рефракционни данни $\Lambda(n_0)$ на фиг. 37. Прави впечатление, че получените резултати са близки помежду си. В табл. 16 са поместени данни и за електронната поляризуемост на стъклата. Стъклата притежават високи стойности за електронната поляризуемост, като с увеличаване съдържанието на ZnO или Bi_2O_3 тя нараства.

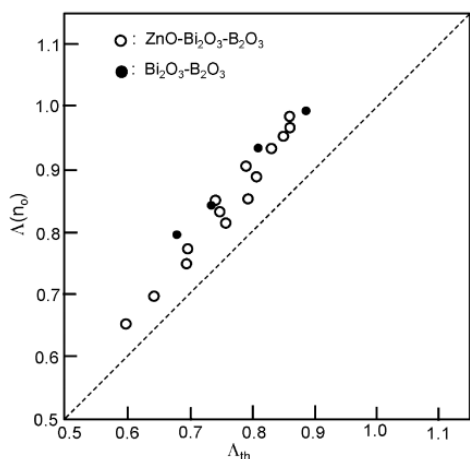
Таблица 15: Състав, плътност d , показател на пречупване n_0 , температура на застъкляване T_g съгласно Inoue et al.

Състав, mol %				$d, \text{g/cm}^3$	n_0	$T_g, ^\circ\text{C}$
Проба	ZnO	Bi_2O_3	B_2O_3			
Glass A	30	10	60	4.209	1.748	515
Glass B	40	10	50	4.529	1.784	499
Glass C	50	10	40	4.842	1.815	471
Glass D	60	10	30	5.152	1.851	449
Glass E	65	10	25	5.292	1.870	440
Glass F	30	20	50	5.445	1.895	482
Glass G	40	20	40	5.688	1.933	462
Glass H	50	20	30	5.964	1.968	435
Glass I	20	30	50	5.993	1.986	440
Glass J	30	30	40	6.192	2.021	421
Glass K	40	30	30	6.497	2.059	398
Glass L	20	40	40	6.798	2.095	397
Glass M	10	50	40	7.151	2.155	376

Химическо свързване на стъклата

В настоящият дисертационен труд е изчислен параметърът на междуйонно взаимодействие на база показател на пречупване, както и теоретичният параметър на междуйонно взаимодействие. Получените резултати са поместени в табл. 16. Стъклата

притежават сравнително ниски стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие на база показател на пречупване (0,159-0,058Å⁻³), докато теоретичният параметър на междуйонно взаимодействие притежава по-високи стойности (0,189-0,110Å⁻³). Най-ниски стойности притежават стъкла К, L и М. Това е указание за наличието в структурата на стъклата на химични връзки със засилен йонен характер.

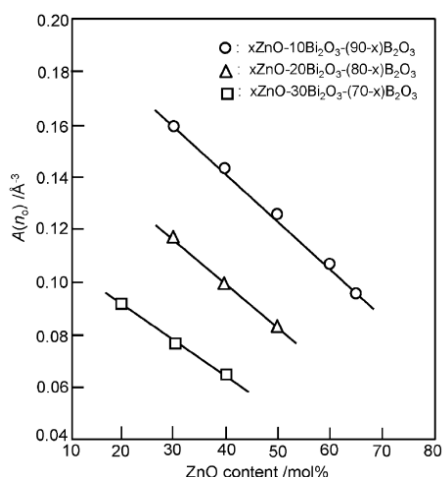


Фигура 37: Оптическа основност на база рефракционни данни във функция от теоретичната оптическа основност

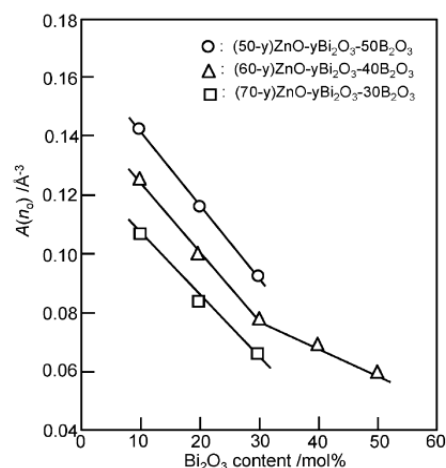
Таблица 16: Стъкло, кислородна поляризуемост на стъклото α_{O2} , оптическа основност на база рефракционни данни $\Lambda(n_0)$, теоретична оптическа основност Λ_{th} , параметър на междуйонно взаимодействие $A(n_0)$, теоретичен параметър на междуйонно взаимодействие A_{th} , здравина на единична химична връзка на база фракции $B_{M-O(1)}$, свързваща енергия E_b и нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$; * данни съгласно Inoue et al.

Стъкло	α_{O2} - Å ³ *	$\Lambda(n_0)^*$	Λ_{th}	$A(n_0)$, Å ⁻³	A_{th} , Å ⁻³	$B_{M-O(1)}$, kJ/mol*	E_b , eV*	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-14}$, esu
Glass A	1.640	0,652	0,600	0.159	0.189	331	531.32	7.2
Glass B	1.722	0,700	0,643	0.143	0.175	300	530.83	9.1
Glass C	1.822	0,754	0,694	0.126	0.158	270	530.87	11.1
Glass D	1.963	0,819	0,757	0.107	0.137	239	530.56	13.9
Glass E	2.057	0,858	0,794	0.096	0.124	223	530.53	15.6
Glass F	1.858	0,771	0,695	0.117	0.160	294	-	18.1
Glass G	1.997	0,834	0,746	0.099	0.143	265	-	22.5
Glass H	2.146	0,892	0,808	0.083	0.122	237	-	27.4
Glass I	2.037	0,850	0,739	0.092	0.147	288	-	30.2
Glass J	2.187	0,906	0,790	0.077	0.130	259	-	36.4
Glass K	2.322	0,951	0,850	0.065	0.110	231	-	44.3
Glass L	2.259	0,931	0,827	0.068	0.119	255	-	53.0
Glass M	2.374	0,967	0,859	0.058	0.110	250	-	70.9

На фигури 38 и 39 са проследени корелациите между параметъра на междуйонно взаимодействие във функция от съдържанието на ZnO и от съдържанието на Bi₂O₃. От фигурите се вижда, че с увеличаване съдържанието на ZnO или Bi₂O₃ параметъра на междуйонно взаимодействие намалява.



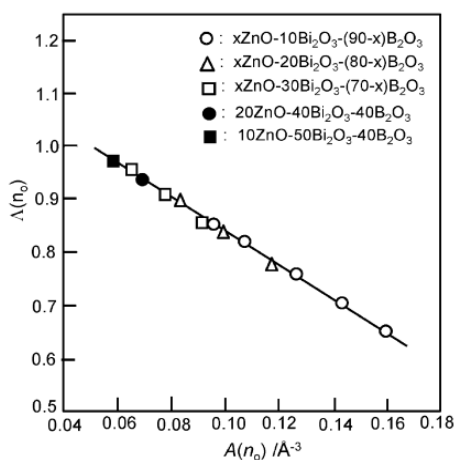
Фигура 38: Параметър на междуйонно взаимодействие във функция от съдържанието на ZnO



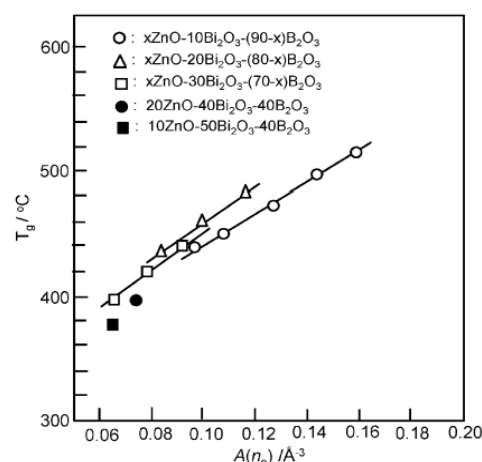
Фигура 39: Параметър на междуйонно взаимодействие във функция от съдържанието на Bi₂O₃

Известно е, че параметъра на междуйонно взаимодействие е тясно свързан с електронната поляризуемост на стъклото и съответно с оптическата основност. На фиг. 40 е представена корелацията между параметъра на междуйонно взаимодействие и оптическата основност. Прави впечатление, че е на лице една почти линейна зависимост, като оптическата основност намалява с увеличението на параметъра на междуйонно взаимодействие.

Стойностите за T_g на ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ стъклата са представени във функция от $A(n_0)$ на фиг. 41. Температурата на застъкляване нараства с нарастването на параметъра на междуйонно взаимодействие. Температурата на застъкляване е пряко свързана с първичната структурна релаксация в прехода от твърдо стъклообразно състояние към вискозна преохладена течност, т.е. тъй нар. α -релаксация и атомно пренареждане в структурата на стъклото. Резултатите получени на фиг. 41 говорят, че химическото свързване между O^{2-} йоните и катионите на Zn^{2+} , Bi^{3+} и B^{3+} е един от основните фактори определящи температурата на застъкляване в стъклата от системата ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃.

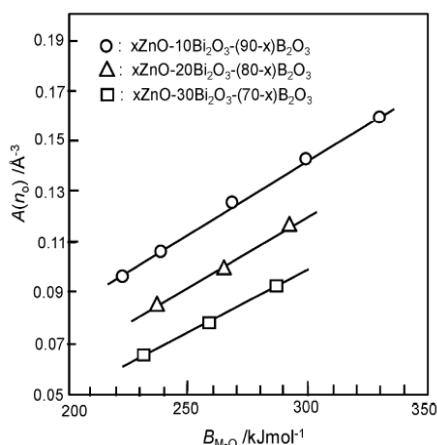


Фигура 40: Оптическата основност във функция от параметъра на междуйонно взаимодействие

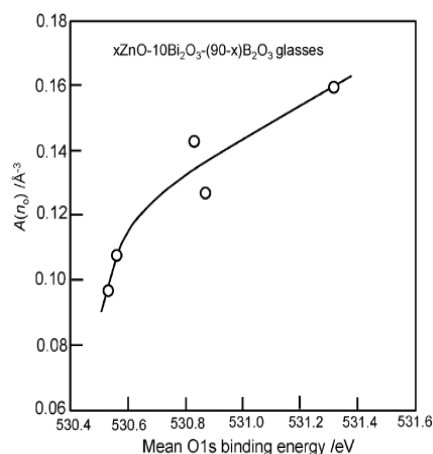


Фигура 41: Температура на застъкляване във функция от параметъра на междуйонно взаимодействие

В предходно изследване е била определена здравината на единичната връзка B_{M-O} на база фракциите на участващите структурни групи в състава на стъклото (Inoue et al.). Данните за B_{M-O} са представени в табл. 16. Стъклата притежават здравина на химичната връзка в диапазона 331- 250 kJ/mol. Прави впечатление, че с увеличаване съдържанието на ZnO или Bi_2O_3 здравината на връзката намалява. Ниските стойности за здравината на химичната връзка, както и ниските стойности за параметъра на междуйонно взаимодействие са указание за наличието на слаби, преимуществено йонни химични връзки от типа $B-O-Bi$ и $B-O-Zn$ доказани с Raman и XPS спектроскопия (Inoue et al.). Представляваше интерес да се проследят корелациите между параметъра на междуйонно взаимодействие и здравината на химичната връзка, както и тази между параметъра на междуйонно взаимодействие във функция от $O1s$ свързващата енергия. Получените зависимости са представени на фигури 42 и 43. От фигурите се вижда, че параметъра на междуйонно взаимодействие нараства с нарастването на здравината на химичната връзка и нарастването на $O1s$ свързващата енергия, което е и доказателство за приложимостта на параметъра за прогнозиране и разбиране на химическото свързване в стъклата.



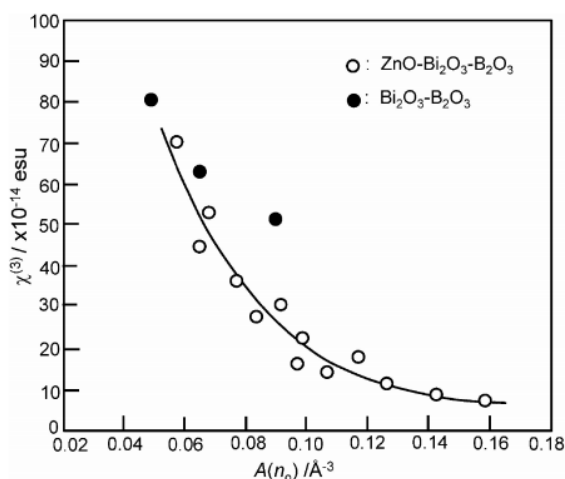
Фигура 42: Параметъра на междуйонно взаимодействие във функция от здравината на химичната връзка



Фигура 43: Параметъра на междуйонно взаимодействие във функция от $O1s$ свързващата енергия

Нелинейни оптични характеристики

Известно е, че стъкла на основата на Bi_2O_3 притежават висока нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$. Това дава основание да бъде определена нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък за стъклата от системата $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3$. За целта беше използвано Милеровото правило, а получените резултати са представени в таблица 16. Стъклата притежават високи стойности за $\chi^{(3)}$, като тези с високо съдържание на Bi_2O_3 достигат стойности за $\chi^{(3)}$ в диапазона $3 \cdot 10^{-13}$ до $7 \cdot 10^{-13}$ esu. Беше проследена и корелацията между $\chi^{(3)}$ и параметъра на междуйонно взаимодействие $A(n_0)$ на фиг. 44. Получената корелация беше сравнена с експериментални данни за $\chi^{(3)}$ на стъкла от системата $Bi_2O_3-B_2O_3$ (Terashima et al.) (фиг. 44). От фигурата се вижда, че нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък нараства с намаляване параметъра на междуйонно взаимодействие.



Фигура 44: Нелинейна оптична възприемчивост от трети порядък във функция от параметъра на междуйонно взаимодействие

4. Групова оптическа основност и здравина на единична химична връзка на база фракции на отделните структурни групи

Представляваше интерес подходът за „групова оптическа основност“ предложен от Duffy и Ingram да бъде приложен към различни оксидни стъкла. В тази връзка вниманието ни бе насочено към стъкла от системите $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, като същевременно беше потърсена и връзка със химичното свързване, изразено посредством здравината на единичната химична връзка.

4.1 Стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Данни за груповата оптическа основност на стъклата

Bray and O'Keefe измерват NMR спектрите на $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) стъкла. Те определят N_4 фракциите на бора, който е четворно координиран с кислорода. Данните върху определените N_4 фракции на BO_4 групите в случая на $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ са включени в табл. 17 (колона 8). Вижда се, че N_4 нараства, докато N_3 намалява за стъклата посочени в табл. 17, колони 8 и 9. В колонки 1 до 4 са представени данните за състав, показател на пречупване, плътност и оптическата основност, определена на база показател на пречупване, публикувани в предишно изследване.

Matsumoto и колектив и Nanba и колектив изследват алкало боратни и алкалоземно боратни стъкла с XPS спектроскопия. $\text{O}1s$ XPS спектрите са показали само единичен пик до 35 mol % Na_2O , дължащ се на BO (мостови кислород). Данните отнасящи се за позицията на $\text{O}1s$ пика са представени в табл. 17 (колона 12).

Duffy and Ingram приемат, че теоретичната групова основност на три координиран BO_3 единица без немостови кислород е равна на 0.42. Наскоро Duffy намира основност 0.24 за BO_4 единицата, т.е. тази стойност може да се приеме за груповата основност на BO_4 единиците.

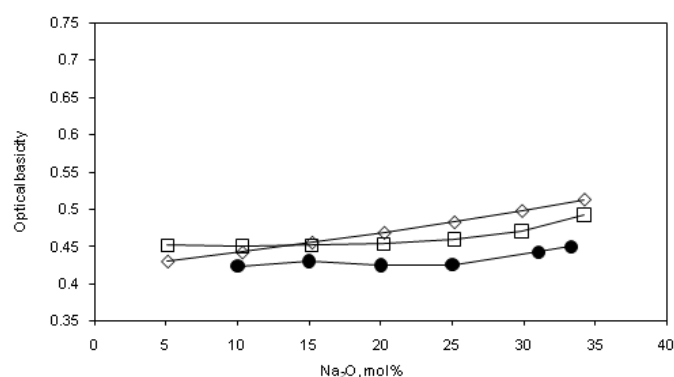
Данните за фракциите на BO_3 и BO_4 групите определени от Bray and O'Keefe и тези за груповата оптическа основност $\lambda_{\text{BO}_3}=0.42$ и $\lambda_{\text{BO}_4}=0.24$ предложени от Duffy ни дават възможност да предложим следното уравнение за изчисляване на теоретичната оптична основност $\Lambda_{\text{th}(1)}$ на натриево боратни стъкла:

$$\Lambda_{th(1)} = X_{Na_2O} \Lambda_{Na_2O} + X_{B_2O_3} [N_3 \lambda_{BO_3} + N_4 \lambda_{BO_4}] \quad (16)$$

където λ_{BO_3} и λ_{BO_4} са груповите основности на BO_3 и BO_4 групите, докато N_3 и N_4 са техните молни фракции. Получените от нас данни за $\Lambda_{th(1)}$ с използване на уравнение (16) са представени в табл.17 (колонка 10) и са представени графично на фиг. 45 във функция съдържанието на Na_2O . За сравнение стойностите на оптичската основност базираща се на показателя на пречупване $\Lambda(n_0)$ и на теоретичната оптична възприемчивост (виж табл. 17) също са представени на фиг. 45. На лице е едно съответствие, но все пак трябва да се изтъкне, че кривите, които представят $\Lambda_{th(1)}$ и $\Lambda(n_0)$ във функция от Na_2O съдържанието са с малка промяна в наклона при около 25 mol % Na_2O . Изглежда че уравнение (16) предсказва много по-прецизно основността на Na_2O - B_2O_3 стъклата, отколкото теоретичната оптична основност, изчислена с уравнение (6).

Таблица 17: Състав, показател на пречупване на светлината n_0 , плътност d , оптическа основност на база показател на пречупване $\Lambda(n_0)$, теоретична оптическа основност Λ_{th} , здравина на единична химична връзка B_{M-O} , BO_4 молни фракции (N_4), BO_3 молни фракции (N_3), теоретична оптическа основност на база фракции $\Lambda_{th(1)}$, здравина на единична химична връзка на база фракции и $O1s$ свързваща енергия .

mol% Na_2O	n_0	d , g/cm^3	$\Lambda(n_0)$	Λ_{th} (6)	B_{M-O} , kJ/mol	mol % Na_2O	N_4	N_3	$\Lambda_{th(1)}$ (16)	B_{M-O} , kJ/mol (17)	$O1s$ BE, eV
5.12	1.481	1.953	0.452	0.432	477						
10.33	1.491	2.047	0.451	0.445	455	10	0.116	0.884	0.424	444	532.89
15.2	1.497	2.117	0.452	0.458	435	15	0.16	0.84	0.431	419	532.51
20.23	1.502	2.187	0.454	0.473	414	20	0.28	0.72	0.425	387	531.92
25.13	1.509	2.269	0.46	0.488	394	25	0.38	0.62	0.426	359	531.81
29.85	1.516	2.339	0.471	0.504	374	31	0.42	0.58	0.443	333	531.17
34.2	1.517	2.375	0.493	0.520	356	33.3	0.43	0.57	0.450	324	531.01



Фигура 45: Оптическа основност във функция от съдържанието на Na_2O за натриево-боратни стъкла (□- $\Lambda(n_0)$; ◇- Λ_{th} ; ●- $\Lambda_{th(1)}$).

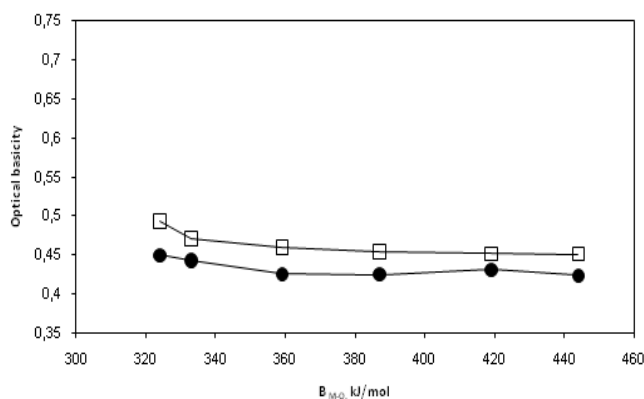
Данни за здравината на единичната химична връзка за системата

Данните за N_4 молните фракции в структурата на стъклата публикувани от Bray и O'Keefe (табл. 17) дават възможност да се определи по-прецизно здравината на единичната химична

връзка B_{M-O} на $Na_2O-B_2O_3$ стъклата вземайки предвид молните фракции N_3 и N_4 . В тази връзка ние предложихме следното уравнение, което е валидно за случая на $Na_2O-B_2O_3$ стъкла:

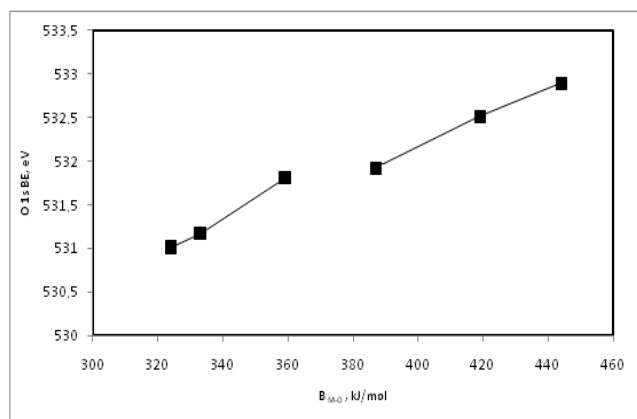
$$B_{M-O} = xB_{Na-O}^{(6)} + (1-x)[N_3B_{B-O}^{(3)} + N_4B_{B-O}^{(4)}] \quad (17)$$

където $B_{B-O}^{(3)}$ и $B_{B-O}^{(4)}$ са здравини на химичните връзки на BO_3 и BO_4 групите, съответно 498 kJ/mol и 373 kJ/mol. Данните изчислени от нас за B_{M-O} за представени в табл. 17 (колона 11). Вижда се, че добавянето на Na_2O води до намаляване на B_{M-O} от 444 kJ/mol до 324 kJ/mol. С цел изследване корелацията между оптичската основност и здравината на единичната химична връзка на фиг. 46 са представени стойностите на $\Lambda_{th(1)}$ във функция от тези на здравината на връзката B_{M-O} за $Na_2O-B_2O_3$ стъклата. За сравнение стойностите на оптичската основност на база показател на пречупване $\Lambda(n_0)$ също са представени на фиг. 46 във функция на здравината на химичната връзка B_{M-O} . Може да се забележи, че е на лице увеличение на оптичската основност с намаляване здравината на химичната връзка, както и факта, че двете криви притежават идентичен ход.



Фигура 46: Оптическа основност във функция от здравината на единичната химична връзка за натриево-боратни стъкла ($\square$ - $\Lambda(n_0)$; $\bullet$ - $\Lambda_{th(1)}$).

Интерес представляваше също зависимостта между $O1s$ свързващата енергия и здравината на връзката за $Na_2O-B_2O_3$ стъклата. За тази цел ние представихме на фиг. 47 стойностите на $O1s$ Свързващата енергия определена от Nanba и колектив във функция от здравината на химичната връзка на натриево боратните стъкла. Като цяло $O1s$ свързващата енергия намалява с намаляване здравината на връзката, като при около 25 процента се наблюдава скок в хода на правата. Този скок би могъл да бъде обяснен от съществуването в структурата на $Na_2O-B_2O_3$ стъклата на област с по-висока и с по-ниска основност, както е доказано от Kamitsos и колектив с FIR спектроскопия.



Фигура 47: $O1s$ свързваща енергия във функция от здравината на единичната химична връзка за натриево-боратни стъкла

4.2 Стъкла от системата Na₂O–SiO₂

Данни за груповата оптическа основност на стъклата

Известно е, че добавянето на алкални оксиди към SiO₂ води до разкъсване на мрежата с образуване на немостови кислороди (NBO). Matsumoto и колектив с помощта на XPS спектроскопия измерват O1s свързващата енергия на мостовите BO и немостови NBO кислородни атоми в структурата на стъклата. Средната стойност между тях е представена в табл. 18 колона 11.

Sprenger и колектив предлагат дискретен модел на химичните връзки (DBM) на натриево силикатни стъкла основаващ се на XPS, Raman и NMR резултати. Фракциите на различно свързани силиций-кислород групи Q⁽ⁱ⁾ (i=0-4) бяха намерени във функция от стехиометрията и от отношението Na/Si. Q⁽⁴⁾ са SiO₄ единици без NBO, Q⁽³⁾ са SiO₄ единици с една NBO, Q⁽²⁾ са SiO₄ единици с две NBO, Q⁽¹⁾ са SiO₄ единици с три NBO, докато Q⁽⁰⁾ са SiO₄ единици с четири NBO. Според този модел броят на отделните групи за всеки състав на стъклото беше лимитиран до максимум две. Фракциите на тези групи са поместени в табл. 18 (колони 6 и 7). Може да се види, че само Q⁽³⁾ и Q⁽⁴⁾ единици могат да се образуват в структурата на стъклата до 33.3 mol % на Na₂O. Q⁽³⁾ расте, а Q⁽⁴⁾ намалява с увеличаване съдържанието на Na₂O.

Maekawa и колектив изследват Q⁽ⁱ⁾ структурните групи в алкалосиликатни стъкла с ²⁹Si MAS-NMR. Според тези автори основните структурни групи за стъклата съдържащи до 28.6 mol% Na₂O са Q⁽⁴⁾ и Q⁽³⁾. Количеството на Q⁽²⁾ единиците е незначително. Фракциите на Q⁽⁴⁾, Q⁽³⁾ и Q⁽²⁾ получени от Maekawa и колектив са показани в таблица 18 в скоби.

Nesbitt и колектив съобщават данни за структурата на Na₂O-SiO₂ стъкла получени с XPS и MAS NMR спектроскопия и получават данни за Q⁽ⁱ⁾ фракциите. Тези стойности са представени в скоби със звездичка в горен индекс в табл. 18 (колони 6-8). Вижда се че съществува съответствие между данните публикувани от Sprenger et al., Maekawa et al. и Nesbitt et al. за стъкло съдържащо 25 mol % of Na₂O обаче за състав с 33.3 mol % of Na₂O Maekawa и колектив и Nesbitt и колектив намират не само Q⁽³⁾ групи, а и малки количества Q⁽⁴⁾ и Q⁽²⁾ групи.

Duffy and Ingram предлагат, че в силикатните стъкла груповата основност на SiO₄ единици с четири BO (SiO₄⁰ или Q⁽⁴⁾) е 0.48, тази на SiO₄ единица с един немостови кислород (SiO₄⁻ или Q⁽³⁾) е 0.58, тази с два немостови кислорода (SiO₄²⁻ or Q⁽²⁾) е 0.65, тази с три немостови кислорода (SiO₄³⁻ or Q⁽¹⁾) е 0.70, докато груповата основност на SiO₄ с четири немостови кислорода е (SiO₄⁴⁻ или Q⁽⁰⁾) е 0.74.

Данните за фракциите на различните Si-O групи предложени от Sprenger и колектив, Maekawa и колектив и Nesbitt и колектив, както и тези за груповите основности на Duffy и Ingram дават възможност да бъде предложено следното уравнение за оптическата основност на стъклото $\Lambda_{th(1)}$:

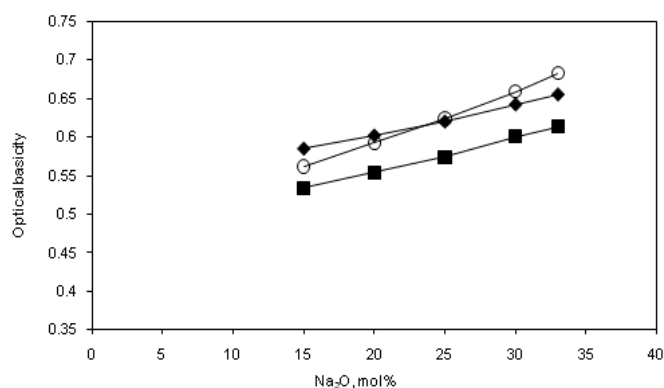
$$\Lambda_{th(1)} = X_{Na_2O} \Lambda_{Na_2O} + X_{SiO_2} \left[Q^{(4)} \lambda_{SiO_4^0} + Q^{(3)} \lambda_{SiO_4^-} + Q^{(2)} \lambda_{SiO_4^{2-}} + Q^{(1)} \lambda_{SiO_4^{3-}} + Q^{(0)} \lambda_{SiO_4^{4-}} \right] \quad (18)$$

където $\lambda_{SiO_4^0}$, $\lambda_{SiO_4^-}$, $\lambda_{SiO_4^{2-}}$, $\lambda_{SiO_4^{3-}}$ и $\lambda_{SiO_4^{4-}}$ са груповите основности на SiO₄⁰, SiO₄⁻, SiO₄²⁻, SiO₄³⁻ и SiO₄⁴⁻ единици, докато Q⁽⁴⁾, Q⁽³⁾, Q⁽²⁾, Q⁽¹⁾ и Q⁽⁰⁾ са техните молни фракции изразени като %/100.

Стойностите за $\Lambda_{th(1)}$ на Na_2O-SiO_2 стъкла са изчислени с помощта на уравнение (18) и резултатите са представени в Табл. 18 (колона 9). Данните за $\Lambda_{th(1)}$ изчислени на база $Q^{(i)}$ фракциите публикувани от Sprenger и колектив са представени на фиг. 48 във функция от съдържанието на Na_2O . В таблица 18, колонки 1 до 5, са представени резултати от предходно изследване в системата. За сравнение данните за оптическата основност на база показател на пречупване $\Lambda(n_0)$ и на теоретичната основност са също представени на фигура 48. Забелязва се, че е на лице добро съответствие между $\Lambda_{th(1)}$ базирана на фракциите на различните SiO_n групи и $\Lambda(n_0)$ получена на база експериментални данни на показател на пречупване на светлината и плътност на стъклата. Налага се извода, че уравнение (18) прогнозира по прецизно основността на Na_2O-SiO_2 стъкла от уравнение (6).

Таблица 18: Състав, показател на пречупване на светлината n_0 , плътност d , оптическа основност на база показател на пречупване на светлината $\Lambda(n_0)$, теоретична оптична основност Λ_{th} , молни фракции на Si-групите, теоретична оптична основност $\Lambda_{th(1)}$, базирана на молните фракциите, здравина на химичната връзка и O1s BE.

Mol % Na_2O	n_0	d , g/cm^3	$\Lambda(n_0)$	Λ_{th} (6)	$Q^{(4)}$, %/100	$Q^{(3)}$, %/100	$Q^{(2)}$, %/100	$\Lambda_{th(1)}$, (21)	B_{M-O} , kJ/mol	O1s Mean BE, eV
15	1.482	2.331	0.586	0.530	0.65	0.35		0.562	389	531.9
20	1.490	2.380	0.603	0.549	0.50 (0.50)	0.5 (0.48)	(0.03)	0.593 (0.600)	372	531.6
25	1.498	2.431	0.621	0.569	0.35 (0.38) (0.399)*	0.65 (0.61) (0.601)*	(0.01)	0.624 (0.622) (0.600)*	354	531.2
30	1.504	2.463	0.643	0.589	0.15	0.85		0.659	336	530.9
33	1.506	2.476	0.656	0.603	0 (0.11) (0.111)*	1.00 (0.79) (0.831)*	(0.10) (0.10) (0.058)*	0.683 (0.681) (0.651)*	324	530.6



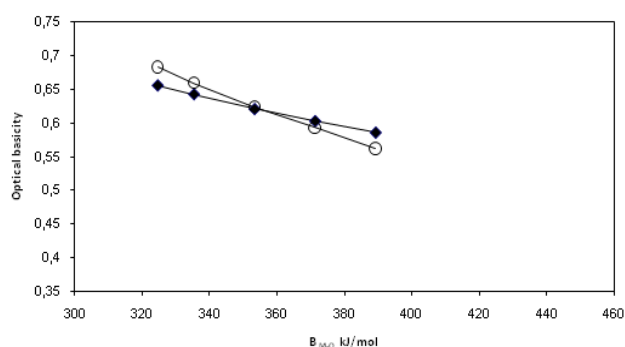
Фигура 48: Оптическа основност във функция от съдържанието на Na_2O за натриево-силикатни стъкла (○- $\Lambda_{th(1)}$; ◆- $\Lambda(n_0)$; ■- Λ_{th}).

Данни за здравината на единичната химична връзка на стъклата

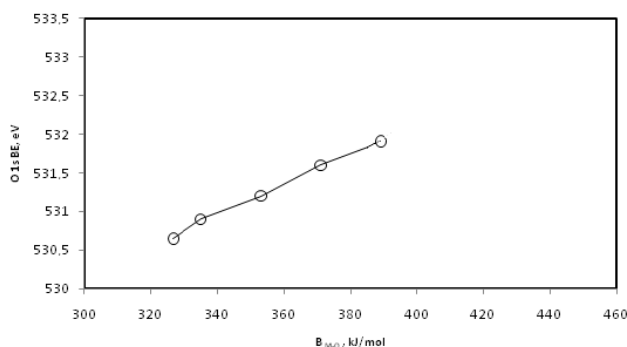
Наскоро здравината на единичната химична връзка на Na_2O-SiO_2 стъклата е била определена с помощта на уравнение (9). Получените от тези автори резултати са представени в таблица 18, колона 10. Ние проследихме зависимостта на оптическата основност Λ_{th1} от

здравината на химичната връзка на стъклата фиг. 49. Наблюдава се линейна зависимост, като оптичестката основност се увеличава с намаляване на B_{MO} . За сравнение е представена и зависимостта на оптичестката основност базирана на показател на пречупване $\Lambda(n_0)$ от здравината на връзката B_{MO} .

На фиг. 50 е показана зависимостта на O1s свързващата енергия във функция от здравината на химичната връзка на Na_2O-SiO_2 стъкла. Добре се вижда, че O1s свързващата енергия намалява с намаляване на здравината на химичната връзка. Това може да бъде обяснено с увеличаване броят на немос-товите кислороди с увеличаване съдържанието на Na_2O и образуване на химични връзки от типа $Si-O\cdots Na^+$.



Фигура 49: Оптичестка основност във функция от здравината на единичната химична връзка химична връзка за натриево-силикатни стъкла (♦- $\Lambda(n_0)$; ○- Λ_{th1})



Фигура 50: O1s свързваща енергия във функция от здравината на единичната химична връзка за натриево-силикатни стъкла

4.3 Стъкла от системата $PbO-B_2O_3$

Данни за груповата оптичестка основност на стъклата

Dimitrov и Komatsu са определили теоретичната оптичестка основност Λ_{th} на олово-боратни стъкла със състави $xPbO \cdot (1-x)B_2O_3$ ($x=30, 40, 50, 60$ и 70 mol% PbO) използвайки уравнение (6), както и оптичестката основност на база показател на пречупване на светлината $\Lambda(n_0)$ с уравнение (7). Данните за Λ_{th} и $\Lambda(n_0)$ на $PbO-B_2O_3$ стъклата са поместени в табл. 19. Стойностите за показателя на пречупване на светлината на стъклата, необходим за изчисляването на основността, също са показани в табл. 19.

Вгау и колектив измерват NMR спектрите на $PbO-B_2O_3$ стъкла. Те определят N_4 фракциите на бора, които са четворно координирани с кислорода. Данните за определените N_4 фракции на BO_4 групите са поместени в табл. 20. Terashima и колектив също определят фракциите на четворно координирания бор (N_4) за $PbO-B_2O_3$ стъкла на база ^{11}B MAS NMR спектри. Ние определихме фракциите на четворно-координирани бор (N_4) за всяко стъкло, използвайки получените от тях графични данни за N_4 във функция от състава на стъклото. Резултатите са представени в табл. 19. Martin и колектив използват ^{11}B и ^{207}Pb NMR спектроскопия, за да изследват обкръженията на бора и оловото в структурата на стъклата от системата $PbO-B_2O_3$. Определихме фракциите на 4-координирания бор (N_4) за стъкла съдържащи 35, 45, 55 и 65 mol% PbO използвайки техните графичните данни (табл. 21).

Таблица 19: Състави, показател на пречупване n_0 , оптична основност на база рефракционни данни $\Lambda(n_0)$, теоретичната оптична основност Λ_{th} , VO_4 молна фракция (N_4), молна фракция VO_3 (N_3), теоретичната оптична основност ($\Lambda_{th(1)}$), средната здравина на единична химична връзка $B_{M-O(1)}$ на базата на молни фракции (N_3 и N_4)

PbO, mol%	n_0	$\Lambda(n_0)$	Λ_{th}	N_4^*	N_3	Λ_{th1} (19)	$B_{M-O(1)}$, kJ/mol (20)
30	1.699	0.431	0.486	0.34	0.66	0.433	364
40	1.768	0.426	0.516	0.39	0.61	0.459	330
50	1.842	0.456	0.552	0.41	0.59	0.497	299
60	1.918	0.533	0.595	0.35	0.65	0.553	272
70	2.001	0.630	0.653	0.21	0.79	0.630	247

Данните за фракциите на VO_3 и VO_4 групите представени в табл. 19, 20 и 21, както и данните за груповата оптическа основност на $\lambda_{VO_3} = 0.42$ и $\lambda_{VO_4} = 0.24$ предложени от Duffy дава възможност да бъде предложено уравнение за изчисляване на теоретичната оптическа основност $\Lambda_{th(1)}$ с участие на фракциите за олово-боратни стъкла:

$$\Lambda_{th(1)} = X_{PbO}\Lambda_{PbO} + X_{B_2O_3}[N_3\lambda_{VO_3} + N_4\lambda_{VO_4}] \quad (19)$$

където λ_{VO_3} и λ_{VO_4} са груповите основности на VO_3 и VO_4 групите, а N_3 и N_4 са техните моларни фракции. Стойностите за $\Lambda_{th(1)}$ на всеки състав са изчислени с уравнение 22 и резултатите са представени в таблици 19, 20 и 21. Получените стойности за $\Lambda_{th(1)}$, посочени в таблици 19 и 20 са представени във функция от съдържанието на PbO на фиг. 51.

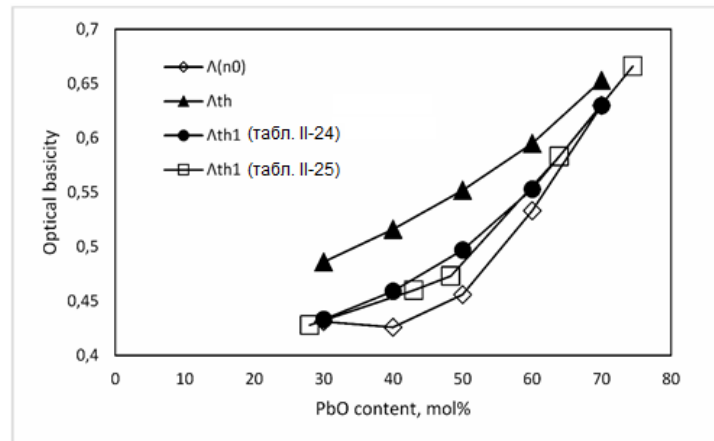
Таблица 20: Състави, PbO_6 молни фракции (P_6), PbO_4 молни фракции (P_4), PbO_3 молни фракции (P_3), VO_4 молни фракции (N_4), VO_3 молни фракции (N_3), теоретична оптична основност $\Lambda_{th(1)}$ на база молни фракции (N_4 and N_3) осреднена здравина на единична химична връзка $B_{M-O(1)}$ на база молни фракции (N_3 and N_4), осреднена здравина на единична химична връзка $B_{M-O(2)}$ на база молни фракции (P_6 , P_4 , P_3 , N_4 and N_3)

PbO mol%	N_4	N_3	Λ_{th1} (19)	$B_{M-O(1)}$, kJ/mol (20)
28	0.33	0.67	0.428	371
43	0.46	0.54	0.460	316
48.3	0.53	0.47	0.473	296
63.9	0.30	0.70	0.583	263
74.5	0.17	0.83	0.666	234

Таблица 21: Състави, VO_4 молни фракции (N_4)^[307], VO_3 молни фракции (N_3), теоретична оптична основност $\Lambda_{th(1)}$ на база молни фракции (N_3 и N_4), осреднена здравина на химична връзка $B_{M-O(1)}$ на база молни фракции (N_3 и N_4).

PbO mol%	P ₆ *	P ₄ *	P ₃ *	N ₄ **	N ₃	$\Lambda_{th(1)}$ (19)	$B_{M-O(1)}$, kJ/mol (20)	$B_{M-O(2)}$, kJ/mol (21)
35	0.558	0.442		0.454	0.546	0.431	340	330
45	0.244	0.756		0.53	0.47	0.459	305	300
55		0.643	0.357	0.562	0.438	0.502	276	286
65		0.568	0.432	0.497	0.503	0.567	251	265

С цел сравняване на получените резултати, оптичката основност на база показател на пречупване $\Lambda(n_0)$ и теоретичната оптическа основност, определени в предишно изследване, (Табл. 19) също са представени във функция от съдържанието на PbO (фиг. 51). От получената графика може да се установи едно много добро съответствие между данните, особено за тези за $\Lambda_{th(1)}$ и $\Lambda(n_0)$. Същевременно кривата, която отразява поведението на $\Lambda_{th(1)}$ и $\Lambda(n_0)$ във функция от съдържанието на PbO притежават еднакъв ход и се наблюдава характерен скок в поведението на кривата при около 50 mol% PbO. От получената информация може да бъде направено заключението, че оптичката основност изчислена с уравнение (21) прогнозира значително по-прецизно оптичката основност, отколкото тази определена с уравнение (6).



Фигура 51: Оптичката основност във функция от съдържанието на PbO

Данни за здравината на единичната химична връзка

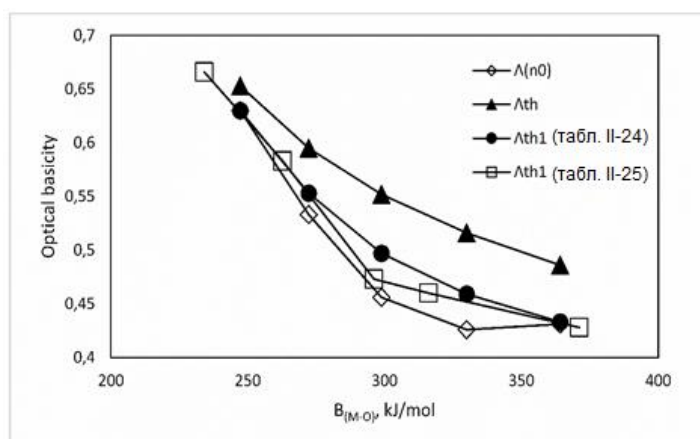
Данните за молните фракции N_3 и N_4 на VO_3 и VO_4 групите (табл. 19, 20 и 21) дават възможност да бъде определена и здравината на химичната връзка B_{M-O} в $PbO-V_2O_5$ стъклата на база участващите фракции. На тази база предлагаме следното уравнение за определяне на здравината на химичната връзка на база участващите фракции $B_{M-O(1)}$:

$$B_{M-O(1)} = xB_{Pb-O}^{(4)} + (1-x)[N_3B_{V-O}^{(3)} + N_4B_{V-O}^{(4)}] \quad (20)$$

където N_3 и N_4 са молните фракции на VO_3 и VO_4 групите в една молекула стъкла, а $B_{V-O}^{(3)}$ и $B_{V-O}^{(4)}$ са здравините на вдиничните връзки на VO_3 и VO_4 групите, съответно. $B_{Pb-O}^{(4)}$ е здравината

на еиничната химична връзка на Pb-O връзката в PbO₄ групата. В горен индекс са посочени съответните координационни числа на катиона.

Получените стойности за здравината на химичната връзка V_{M-O} на $xPbO \cdot (1-x)B_2O_3$ ($x=30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65$ and 70 mol% PbO) стъклата, определена с уравнение (20) са поместени в таблици 19, 20 и 21. От получените резултати може да се установи, че увеличаване на съдържанието на PbO води до понижение на V_{M-O} . Интерес представлява и проследяването на корелацията между оптичската основност и здравината на връзката. За тази цел на фиг. 52 са представени зависимостите между оптичската основност, определена на база показател на пречупване $\Lambda(n_0)$, теоретичната оптическа основност Λ_{th} , както и получените оптически основности на база фракции на участващите структурни групи $\Lambda_{th(1)}$ определени с уравнение (19) за съставите от таблици 19 и 20. Получената графична зависимост доказва, че с увеличаване на оптичската основност, здравината на химичната връзка намалява, също така трябва да се отбележи, че кривите отговарящи на $\Lambda_{th(1)}$ и $\Lambda(n_0)$ притежават идентичен ход и се наблюдава малка промяна, изразена като скок в хода на кривата при около 50 mol% PbO. Според Bray и колектив Pb²⁺ йони са включени в структурата основно като PbO₆ групи до 50 mol% PbO като Pb-O връзките са с йонен характер. Около 50 mol% PbO PbO₄ и PbO₃ структурните групи се формират, като Pb-O връзките в тях са здрави, ковалентни връзки по природа. Наблюдаваната промяна в хода на кривата, показана на фигури 51 и 52 вероятно се дължи на тази структурна промяна.



Фигура 52: Оптическа основност във функция на здравината на химичната връзка за PbO-B₂O₃ стъкла

Както беше споменато по-горе, Martin и колектив изследват не само координационното обкръжение на бора, а и това на оловото чрез ²⁰⁷Pb NMR spectra. Те определят координационното число N_c на оловото в четири от изследваните от тях стъкла, а именно: за стъкла съдържащи 35 mol% PbO N_c е 6-7 и 3-4; за стъкла съдържащи 45 mol% PbO N_c е 6 и 3-4; за стъкла съдържащи 55 mol% PbO N_c е 4, 3-4 и 3, при тези съдържащи 65 mol% PbO N_c е 3-4 и 3. В тази връзка ние приехме, че PbO_n ($n=3, 4$ и 6) фракциите отговарят на съответстващата площ на Гаусиановите пикове използвани от Martin и колектив за напасване на ²⁰⁷Pb NMR сигнал. Приемаме също, че $N_c=6-7$ отговаря основно на PbO₆ единици, а $N_c=3-4$ отговаря основно на PbO₄ единици. Разбира се, това предположение е едно приближение, но е резонно за целта, която е поставена, а именно търсене на нов подход за по-прецизно прогнозиране на здравината на химичната връзка. На тази база изчислихме молните фракции за PbO₆, PbO₄ и PbO₃ групите означени като P_6 , P_4 и P_3 в олово-боратни стъкла съдържащи 35, 45, 55 и 65 mol%

PbO използвайки съответстващата площ на Гаусиановите пикове съобщени Martin и колектив и данните са представени в Табл. 21. Тези данни дават възможност да се изчисли осреднената здравина на химичната връзка V_{M-O} на PbO-B₂O₃ стъклата от молните фракции на оловото P₆, P₄ и P₃ и молните фракции на бора N₃ и N₄. На тази основа предлагаме уравнение за изчисляване здравината на връзките в стъкло от системата PbO-B₂O₃:

$$V_{M-O(2)} = x[P_3V_{Pb-O}^{(3)} + P_4V_{Pb-O}^{(4)} + P_6V_{Pb-O}^{(6)}] + (1-x)[N_3V_{B-O}^{(3)} + N_4V_{B-O}^{(4)}] \quad (21)$$

С помощта на последното уравнение беше изчислена здравината на връзката за стъкла със състав xPbO.(1-x)B₂O₃ (x=35, 45, 55 и 65 mol%PbO) Получените резултати са представени в табл. 21. Наблюдава се добро сходство с данните изчислени посредством уравнение (21) (таблици 19, 20 и 21).

5. Допълнение към поляризационната класификация

В литературата бяха открити експериментални данни за показател на пречупване на светлината n_0 , както и за физическата плътност d на стъкла от системите: ZnO-B₂O₃, SrO-B₂O₃, As₂O₃-B₂O₃, CaO-P₂O₅, BaO-P₂O₅, Ag₂O-GeO₂, TeO₂-B₂O₃, за които поляризационният подход не е бил прилаган. За първи път в настоящата дисертация той беше приложен върху изброените бинарни оксидни системи. В табл. 20 са поместени данните за показателя на пречупване и плътността, както и получените резултати за, кислородната поляризуемост, оптичската основност на база показател на пречупване, параметър на междудйонно взаимодействие и метализационният критерий. На база получените резултати ние допълнихме известната класификация. Изследваните от нас стъкла спадат към втора и трета група, а именно стъкла на киселинен и модифициращ основен оксид (ZnO-B₂O₃, SrO-B₂O₃, CaO-P₂O₅ и BaO-P₂O₅) и стъкла на киселинен и условно-стъклообразуващ основен оксид (TeO₂-B₂O₃, As₂O₃-B₂O₃ и Ag₂O-GeO₂) (табл. 22)

Здравината на химичната връзка беше изчислена за първи път към 46 бинарни оксидни стъкла с помощта на уравнение (9). Въз основа на направените изчисления на неизследвани досега бинарни оксидни стъкла по отношение на тяхната здравина на химичната връзка беше потвърдено, че стъклата с високо съдържание на P₂O₅, B₂O₃, SiO₂, GeO₂ имат висока здравина на химичната връзка (над 350 kJ/mol), което потвърждава, че в тяхната структура се образуват преимуществено ковалентни връзки от типа P-O-P, B-O-B, Si-O-Si, Ge-O-Ge. Най-слаби са химичните връзки в телуритните и бисмутатни стъкла (около 250 kJ/mol).

Таблица 22: Стъкла, показател на пречупване, кислородна поляризуемост, оптическа основност на база показател на пречупване, параметър на междуионно взаимодействие, тип химично свързване

Стъкла	n_0	$\alpha\omega^{-2}(n_0)$ $\text{\AA}^3$	$\Lambda(n_0)$	$\Lambda(n_0)$ $\text{\AA}^{-3}$	Химична връзка
Група II Стъкла на киселинен и модифициращ основен оксид.	$\approx 1,5-1,9$	$\approx 1,3-1,9$	$\approx 0,4-0,85$	$\approx 0,24-0,10$	Ковалентни връзки B-O-B (BO) P-O-P (BO)
ZnO-B ₂ O ₃	1.65-1.68	1.54-1.67	0.59-0.67	0.19-0.16	Връзки с увеличен йонен характер Zn-O-B (NBO)
SrO-B ₂ O ₃	1.55-1.60	1.37-1.39	0.45-0.47	0.22-0.23	
CaO-P ₂ O ₅	1.52-1.54	1.43-1.51	0.51-0.57	0.19-0.21	
BaO-P ₂ O ₅	1.55-1.58	1.48-1.53	0.54-0.58	0.17-0.19	
Група III Стъкла на киселинен и условно-стъклообразуващ основен оксид	$\approx 1,5-2,1$	$\approx 1,5-2,8$	$\approx 0,5-1,0$	$\approx 0,17-0,05$	Ковалентни връзки B-O-B (BO) Ge-O-Ge (BO) Връзки с увеличен йонен характер
TeO ₂ -B ₂ O ₃	1.96-2.02	1.82-2.11	0.75-0.88	0.06-0.10	Te-O-B
As ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	1.58-1.73	1.77-2.33	0.57-0.78	0.06-0.14	Te-O-Te
Ag ₂ O-GeO ₂	1.63-1.80	1.81-2.03	0.60-0.86	0.10-0.13	As-O-B As-O-As

Изводи

1. Поляризационният подход, известен в науката за стъклото, беше приложен за първи път към серия ванадатни стъкла, синтезирани от нас, в системите B₂O₃-BaO-V₂O₅; TiO₂-BaO-V₂O₅; ZnO-BaO-V₂O₅; NiO-BaO-V₂O₅. Установено беше, че стъклата притежават висока кислородна поляризуемост (над 2 $\text{\AA}^3$) и оптическа основност (~ 1), висок теоретичен показател на пречупване на светлината (над 2), тясна ширина на забранената зона (2-3 eV) и сравнително нисък метализационен критерий (под 0.5).

2. На стъклата от системите B₂O₃-BaO-V₂O₅; TiO₂-BaO-V₂O₅; ZnO-BaO-V₂O₅; NiO-BaO-V₂O₅ за първи път беше изчислен параметърът на междуионно взаимодействие и здравината на единичната химична връзка. Стъклата притежават ниски стойности на тези параметри, което предполага наличието на сравнително слаби, преимуществено йонни връзки в тяхната структура. Такива връзки, от типа B-O-V, Ti-O-V, Zn-O-V, Ni-O-V бяха доказани с помощта на ИЧ-спектроскопия, свързващи VO₄, VO₅, BO₃, BO₄, TiO₄, ZnO₄ и NiO₄ структурни групи. Вероятни структурни модели за стъклата от системите B₂O₃-BaO-V₂O₅; TiO₂-BaO-V₂O₅; ZnO-BaO-V₂O₅ са предложени.

3. На изследваните ванадатни стъкла от изброените системи беше прогнозирана нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ посредством Милеровото правило и/или

трифотонния модел. Установено беше, че стъклата на база V_2O_5 притежават високи стойности за $\chi^{(3)}$ в порядъка на 10^{-12} esu, което ги прави перспективни материали за целите на нелинейната оптика.

4. Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ нараства в реда $TiO_2-BaO-V_2O_5 \rightarrow NiO-BaO-V_2O_5 \rightarrow ZnO-BaO-V_2O_5$, като най-високи стойности показват стъкла от системата $ZnO-BaO-V_2O_5$ ($0,45 - 4,04 \times 10^{-12}$ esu). Вероятна причина за наблюдаваната закономерност би могла да бъде забавената трансформацията на VO_4 във VO_5 структурни групи, регистрирана в същия ред, с помощта на IR спектроскопия на изследваните стъкла.

5. Поляризационният подход беше приложен за първи път към три серии телуритни стъкла от системата $TeO_2-Bi_2O_3-B_2O_3$. Установено беше, че стъклата притежават висока кислородна поляризуемост ($1,785-2,276 \text{ \AA}^3$) и оптическа основност ($0,734-0,936$), както и висок теоретичен показател на пречупване на светлината ($1,713-1,938$).

6. На стъклата от системата $TeO_2-Bi_2O_3-B_2O_3$ за първи път беше изчислен параметърът на междуйонно взаимодействие и здравината и здравината на единичната химична връзка. Стъклата притежават ниски стойности на тези параметри ($0,028-0,051$ и $263-352 \text{ kJ/mol}$, съответно), което предполага наличието на по-слаби, преимуществено йонни връзки в тяхната структура. Такива връзки бяха доказани с помощта на ИЧ-спектроскопия, а именно В-О-Те, В-О-Ві, Те-О-Те и Ві-О-Ві, както и на ковалентни В-О-В химични връзки, свързващи TeO_4 , TeO_3 , VO_3 , VO_4 и ViO_6 структурни групи.

7. На стъкла от системата $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3$ за първи път беше определен параметърът на междуйонно взаимодействие. Стъклата притежават параметър на междуйонно взаимодействие в широки граници (от 0.159 до $0.058 \text{ \AA}^3$). Беше установено, че параметърът на междуйонно взаимодействие намалява с увеличаване на оптическата основност и нелинейната оптична възприемчивост и с намаляване на здравината на химичната връзка, на $O1s$ свързващата енергия и температурата на застъкляване T_g .

8. На изследваните от нас телуритни и бисмутатни стъкла с помощта на Милеровото правило е прогнозирана нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$. Стъклата притежават високи стойности за $\chi^{(3)}$ в порядъка на 10^{-13} esu, което ги прави потенциални кандидати като фотонни материали.

9. За пръв път са предложени уравнения за изчисляване на груповата оптическа основност за стъкла от системите $Na_2O-B_2O_3$, Na_2O-SiO_2 и $PbO-B_2O_3$ на база фракциите на отделните структурни групи, а именно VO_3 , VO_4 и SiO_4^i ($i=1, 2, 3, 4$). Получените резултати показват значително по-добро съответствие с експерименталните резултати, отколкото тези получени без отчитане фракциите на изграждащите структурата на стъклото групи.

10. За пръв път са предложени уравнения за изчисляване на здравината на единичната химична връзка на стъкла от системите $Na_2O-B_2O_3$ и $PbO-B_2O_3$, вземайки предвид фракциите на изграждащите структурата на стъклото групи, а именно VO_3 , VO_4 , PbO_3 , PbO_4 , PbO_6 .

11. Поляризационната класификация е допълнена с 7 бинарни оксидни системи, а именно: $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$, $\text{As}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_2\text{O-GeO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, за които не е бил прилаган поляризационният подход до момента. Резултатите показват, че стъклата спадат към II-ра и III-та група от поляризационната класификация. За първи път беше определена и здравината на единичната химична връзка на 46 бинарни оксидни системи.

Научни приноси

1. На стъкла от системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$ и $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ успешно беше приложен поляризационният подход, свързан с определянето на кислородната поляризуемост, оптичската основност, показател на пречупване на светлината, ширина на забранената зона и металizacionен критерий. Изследваните стъкла притежават висока кислородна поляризуемост, основен характер и засилена склонност към метализация.
2. Структурата на стъклата беше изследвана посредством параметъра на междуйонно взаимодействие, здравина на химичната връзка и ИЧ спектроскопия. Резултатите показват наличието на преимуществено йонни връзки от типа V-O-M (M=B, Ti, Zn, Ni) и Te-O-M (M=B, Bi), свързващи VO_4 , VO_5 , BO_3 , BO_4 , TiO_4 , ZnO_4 , NiO_4 . Предложени са вероятни структурни модели на ванадатните стъкла.
3. Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$ беше прогнозирана за стъкла от системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Прогнозните резултати показват високи стойности, което прави стъклата подходящи материали за целите на нелинейната оптика.
4. Доказано е, че нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък нараства е реда $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NiO-BaO-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$, което е резултат от по-бавната трансформацията на VO_4 групите във VO_5 в структурата на стъклата.
5. Направено е допълнение към поляризационната класификация с нови неизследвани досега бинарни оксидни стъкла.

Научно-приложни приноси

1. Предложени са 5 нови уравнения за изчисляване на оптичската основност и здравината на единичната химична връзка за стъкла от системите $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, вземайки предвид фракциите на участващите структурни групи в структурата на стъклата. Установено е, че предложените уравнения дават възможност за по-точно прогнозиране на двата параметъра.

Публикации по дисертационния труд

1. T. Tasheva and V. Dimitrov – **Optical properties and structure of $B_2O_3 - BaO - V_2O_5$ glasses**, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 4, 2015, 441-448 (индексирано)
2. V. Dimitrov, T. Tasheva, T. Komatsu – **Group optical basicity of sodium borate and sodium silicate glasses**, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, December, 57 (6), 2016, 285–290 (I.F. = 0.588)
3. T. Tasheva, V. Dimitrov – **Structure, optical properties and chemical bonding of $NiO-BaO-V_2O_5$ glasses**, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51, 5, 2016, 525-535. (индексирано)
4. T. Tasheva, V. Dimitrov – **Synthesis, structure and nonlinear optical properties of tellurium oxide – bismuth oxide – boron oxide glasses**, Bulgarian Chemical Communications, 49, Special Issue G, 2017, 43 –48. (I.F. = 0.349)
5. T. Komatsu, T. Inoue, T. Tasheva, T. Honma, V. Dimitrov - **Correlation between thermal expansion coefficient and interionic interaction parameter in $ZnOBi_2O_3B_2O_3$ glasses**, Journal of the Ceramic Society of Japan 126 (1), 2018, 8-15 (I.F. = 0.769)

Забелязани цитати

- T. Tasheva and V. Dimitrov – **Optical properties and structure of $B_2O_3 - BaO - V_2O_5$ glasses**, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 4, 2015, 441-448
 - 1) N. Sivasankara Reddy, R. Viswanatha, R.P.S. Chakradhar, C. Narayana Reddy, EPR and optical studies of microwave synthesized glasses containing VO_2^+ ions: Meta and pyrophosphate regime, Journal of Alloys and Compounds, Volume 695, 25 February 2017, Pages 1368-1377, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.278>
 - 2) Harikamalasree, B.K.Chethana, R.Viswanatha, N.Sivasankara Reddy, C.Narayana Redd, Correlations between EPR and optical properties: Diborovanadate glasses in a highly modified regime, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 477, 1 December 2017, Pages 12-20, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.050>
 - 3) Heba A. Saudi, Ghada Adel, The Effect of TiO_2 on Optical and Radiation Shielding Properties of $BaO - B_2O_3$ Glasses, Optics Vol. 7 (1), 2018, pp. 1-6. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20180701.11>
 - 4) Heba Saudi, Ghada Adel. Physical and Optical Properties of $CeO_2 - BaO - B_2O_3$ Glasses. Optics. Vol. 6 (2) 2017, pp. 17-20. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20170602.11>
- T. Tasheva, V. Dimitrov – **Structure, optical properties and chemical bonding of $NiO-BaO-V_2O_5$ glasses**, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51, 5, 2016, 525-535.
 - 5) A.Subba Rao, J.Ashoka, B.Suresha, G.Naga Rajua, N.Venkatramaiah, V.Ravi Kumara, V.Kityk, N.Veeraiah, Physical characteristics of $PbO-ZrO_2-SiO_2:TiO_2$ glass ceramics embedded with $Pb_2Ti_2O_6$ cubic pyrochlore crystal phase: Part-I electrical properties, Journal of Alloys and Compounds Volume 712, 25 July 2017, Pages 672-686, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.100>
 - 6) Heba Saudi, Ghada Adel. Physical and Optical Properties of $CeO_2-BaO-B_2O_3$ Glasses. Optics. Vol. 6, No. 2, 2017, pp. 17-20. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20170602.11>

- T. Tasheva, V. Dimitrov – ***Synthesis, structure and nonlinear optical properties of tellurium oxide – bismuth oxide – boron oxide glasses***, Bulgarian Chemical Communications, 49, Special Issue G, 2017, 43 –48.
- 7) Heba A. Saudi, Ghada Adel, The Effect of TiO₂ on Optical and Radiation Shielding Properties of BaO B₂O₃ Glasses, Optics Vol. 7, No. 1, 2018, pp. 1-6. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20180701.11>
- 8) Heba Saudi, Ghada Adel. Physical and Optical Properties of CeO₂-BaO-B₂O₃ Glasses. Optics. Vol. 6, No. 2, 2017, pp. 17-20. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20170602.11>
- 9) Mahesh M. Hivrekar, D.B. Sable, M.B. Solunke, K.M. Jadhav, Different property studies with network improvement of CdO doped alkali borate glass, Journal of Non-Crystalline Solids 491 (2018) 14–23, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.051>

Участия в научни форуми

3.1. Участия в международни научни форуми

1) Second Balkan School on Fundamental Crystallography and Workshop on Magnetic Symmetry, 13-19 July 2015, Energy Institute, Istanbul Technical University Campus, Istanbul / Turkey, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Nonlinear Optical Properties And Structure Of B₂O₃-BaO-V₂O₅ Glasses***.

3.2. Участия в международни научни форуми, проведени в страната

2) SEVENTH Balkan Conference on Glass Science & Technology and 19th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 2017, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Electronic polarizability, Optical basicity and Structure of Bi₂O₃-B₂O₃-Na₂O glasses***.

3.3. Участия в научни форуми с международно участие, проведени в страната

3) 17th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology - NANO 2015, UCTM – Sofia, Bulgaria, 2015, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Electronic polarizability and optical basicity of nanocrystallized oxide glasses***.

4) International Conference on Metallurgy and Materials, 26-28 September 2016, Sofia, Bulgaria., T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Synthesis, optical properties and structure of NiO-BaO-V₂O₅ glasses***;

5) Sixth National Crystallographic Symposium with International Participation, 5-7 October, 2016, Sofia, Bulgaria., T. Tasheva, V. Dimitrov, ***IR - spectral study of vitreous and crystalline vanadate materials***;

6) 10th Chemistry Conference (10CC) with International Participation, 9-11 October 2016, Plovdiv, Bulgaria, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Synthesis, structure and nonlinear optical properties of TeO₂-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses***.

7) SEVENTH Balkan Conference on Glass Science & Technology and 19th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 2017, V. Dimitrov, T. Komatsu, T. Tasheva, ***Group optical basicity and single bond strength of oxide glasses***

8) SEVENTH Balkan Conference on Glass Science & Technology and 19th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 2017, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Electronic polarizability, Optical basicity and Structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses;***

9) Third Balkan School on Fundamental Crystallography and International Autumn School on Fundamental and Electron Crystallography (IASFEC) 8-13 October 2017, Sofia, Bulgaria, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Chemical bonding and nonlinear optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.***

3.4. Участия в национални научни форуми

10) XII Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ - София, 2015 T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Electronic polarizability, optical properties and chemical bonding of vanadate glasses;***

11) e-Poster – Научна сесия за студенти и докторанти ХТМУ – София, 6-ти ноември 2015г T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Електронна поляризация и структура на ванадатни стъкла.***

12) 5ти научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти - 19-21 Април 2016, ИФХ, БАН, София, България, T. Ташева, В. Димитров, ***Електронна поляризуемост, оптическа основност и химическо свързване на стъкла в системата $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$;***

13) XIII Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ - София, 20 Май 2016 , T. Tasheva, Dimitrov, ***Correlation between optical basicity, chemical bonding and optical nonlinearity of tellurite and vanadate glasses;***

14) e-Poster – Научна сесия за студенти и докторанти ХТМУ – София, 4-ти ноември 2016г T. Ташева, В. Димитров, ***Поляризационен подход и структура на трикомпонентни боратни стъкла.***

15) XIV Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ - София, 19 Май 2017, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Optical basicity, single bond strength, cation field strength and structure of ternary vanadate glasses;***

16) Национална Школа - Увод в праховата рентгенова дифракция 19-23 юни 2017 г., ХТМУ;

17) Third Balkan School on Fundamental Crystallography and International Autumn School on Fundamental and Electron Crystallography (IASFEC) 8-13 October 2017, Sofia, Bulgaria, T. Tasheva, V. Dimitrov, ***Chemical bonding and nonlinear optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$;***

18) e-Poster – Научна сесия за студенти и докторанти ХТМУ – София, 10-ти ноември 2017г T. Ташева, В. Димитров, ***Стъклообразуване, поляризационен подход и структура на бисмутатни стъкла.***

Съдържание

Актуалност на проблема.....	2
Въведение	2
Цел на дисертационния труд	2
I. Теоретични основи на дисертационния труд.....	3
II. Основни резултати от експерименталната част	6
1. Ванадатни стъкла.....	7
1.1. Стъкла с участие на оксиди от I-ва, II-ра и III-та група на поляризационната класификация.....	7
1.1.1. Стъкла от системата $B_2O_3-BaO-V_2O_5$	7
1.2 Стъкла с участие оксиди от II-ра и III-та група на поляризационната класификация	12
1.2.1 Стъкла от системата $TiO_2-BaO-V_2O_5$	12
1.2.2 Стъкла от системата $ZnO-BaO-V_2O_5$	17
1.2.3 Стъкла от системата $NiO-BaO-V_2O_5$	21
1.2.4 Сравнителен анализ на резултатите получени за стъкла от II-ра и III-та група на поляризационната класификация.....	26
2. Телуритни стъкла	27
2.1. Стъкла от системата $TeO_2-Bi_2O_3-B_2O_3$	27
3. Бисмутатни стъкла	31
3.1. Стъкла от системата $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3$	31
4. Групов оптическа основност и здравина на единична химична връзка на база фракции на отделните структурни групи	36
4.1 Стъкла от системата $Na_2O-B_2O_3$	36
4.2 Стъкла от системата Na_2O-SiO_2	39
4.3 Стъкла от системата $PbO-B_2O_3$	41
5. Допълнение към поляризационната класификация	45
Изводи	46
Научни приноси	48
Научно-приложни приноси.....	48
Публикации по дисертационния труд.....	49
Участия в научни форуми	50