



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКОМАТЕМАТИЧНИ И ТЕХНИЧЕСКИ
НАУКИ**

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

Вяня Димитрова Лилова

**МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА
СТЪКЛОКРИСТАЛНИ КОМПОЗИТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.1. Физически науки

(Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)

Научни ръководители: доц. д-р Елена Петрова Кашчиева
проф. д-р инж. Пламен Костадинов Петков

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Светлин Първанов – председател, рецензент
2. проф. д-р Дориана Малиновска - рецензент
3. доц. д-р Елена Кашчиева
4. доц. д-р Диана Нихтянова
5. доц. д-р инж. Ангелина Стоянова-Иванова

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 123 страници, съдържа 51 фигури и 18 таблици. Цитирани са 234 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 10.06.2014г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 13.10.2014г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

Увод

Значението на наноразмерните неорганични материали за ежедневиия ни живот нараства и, съдейки по скоростта на миниатюризация на електронните и оптоелектронни компоненти, тази тенденция ще се засилва все повече.

Характеристиките на много съвременни материали често се определят от свойствата на техните наночастици, особено от формата и размерите им. През последните години много изследвания са насочени към създаване на нови материали за фотониката, между които и композитни материали, съдържащи наночастици. В това направление особено място заемат стъклокерамичните наноструктурни материали на основата на стъкловидна матрица и оптично активни нанокристали. Наноструктурните композити притежават интересни електромагнитни свойства, които се различават значително от тези на обемните материали.

Един от методите за получаване на композитни материали, съдържащи наноразмерни частици или наноструктурирани области, е свързан с инкорпориране на подходящо подбраните частици в матрица, която играе съществена роля за свойствата на получените образци. Методът на инкорпорирането е приложен успешно при получаване на стъкла на основата на TeO_2 , които съдържат пиезоелектрични компоненти. Изискванията към използваните матрици могат да бъдат различни в зависимост от тяхното взаимодействие с прахообразните наночастици. В някои случаи матрицата трябва да бъде кинетично стабилна с аморфна структура и слабо изразена тенденция към кристализация при термично третиране. От друга страна, ниската температура на топене на стъкловидната матрица в комбинация с нейната ограничена реакционна способност би улеснила получаването на материалите. Боротните стъкла със своята ниска кристализационна способност и ниска температура на топене са подходящ материал за тази цел.

Боратни стъкла, съдържащи йони на преходни метали, имат голям брой технологични приложения, поради интересните им оптични свойства, които зависят основно от относителните количества на различните валентни състояния на тези йони в мрежата на стъклото. При молибденовите йони, например, съществуват най-малко две стабилни валентни състояния $[\text{Mo(V)}]$ и $[\text{Mo(VI)}]$ и те действат едновременно като мрежообразуватели и като модификатори в зависимост от концентрация им и характера на основната мрежа. Добре известно е, че PbO от своя страна е уникален по отношение на влиянието си върху структурата на стъклото и се включва в състава на стъклата, тъй като повишава устойчивостта срещу девитрификация, подобрява химическата устойчивост и намалява температура на топене. Освен това, безалкалните боратни стъкла като тези от системата $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, са устойчиви на влага и притежават относително високо

електрично съпротивление, тъй като PbO за разлика от конвенционалните алкални/алкалоземни оксиди модификатори има способността да образува стабилни стъкла.

През последните години се наблюдава повишен интерес към нетрадиционни стъкла и стъклокристални материали с участието на MoO_3 , поради специфичните им свойства. При изследване на свойствата и възможностите за приложение на тези материали от съществено значение е детайлното познаване на тяхната микроструктура.

Цел и задачи на дисертацията

Основната цел на дисертацията е да се изследва влиянието на изходните суровини и методите на синтез върху микроструктурата и някои свойства на стъклокристални материали и нанокompозити, съдържащи PbO , B_2O_3 и MoO_3 .

За постигане на поставената цел изследванията са насочени към решаване на следните задачи:

- Синтез на композитни материали на основата на предварително получени оловно-боратна стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и прахообразен кристален PbMoO_4 ;
- Синтез на оловно-боратна стъкловидна матрица чрез прилагане на различни методи – топене и зол-гелен;
- Термично третиране и анализ на синтезирания гел;
- Синтез и изследване на поликристален PbMoO_4 ;
- Синтез на материали от тройната система MoO_3 - PbO - B_2O_3 със състав в мол. %, идентичен с този на композитите;
- Изследване на състава и структурата на синтезираните материали;
- Физикохимично охарактеризиране на образците.

Изводи от литературния обзор

Въз основа на литературния обзор могат да се направят следните няколко обобщаващи извода:

- В момента се произвеждат множество боратни стъкла с оптични, магнитни, суперйонна проводимост и други технологично интересни свойства с приложение в полупроводниковата техника, оптоелектрониката, акустооптиката, лазерите, фотохромните стъкла, в матрици за имобилизация на радиоактивни отпадъци и други. Оптимизирането на такива свойства като

функция на състава и други параметри на получаването изисква добро познаване на стъкловидната микроструктура. Структурата на бинарните и по-сложните боратни стъкла съдържа BO_3 и BO_4 – групи. Последните участват в т. нар. суперструктурни единици - ди-, три-, пентаборатни групи. С варирането на състава в посока повишаване съдържанието на модифициращия оксид те се трансформират в метаборатни и изолирани ортоборатни групи.

- Боратните стъкла, съдържащи PbO , са интересни за изследване, тъй като намират широко приложение за покрития, оптични лещи и в редица електронни устройства. Структурните единици, изграждащи мрежата на оловно-боратните стъкла, са изследвани много подробно чрез различни спектроскопски методи. При наличие на високо съдържание на оловен оксид в оловно-боратни стъкла той може да се разглежда като мрежообразувател или модификатор в стъкловидната матрица на B_2O_3 .
- Зол-гелният метод дава възможност за синтезиране на аморфни продукти при по-ниски температури с повишена химическа хомогенност и възможност за формиране на хибридна мрежа, която не може да се получи при другите методи. Зол-гелните процеси в боратни системи са по-сложни и много по-слабо изучени в сравнение с тези при силикатните. Специфичните особености на бора и неговото поведение в разтвори в зависимост от концентрацията му и рН на средата, температурата, състава и други фактори, водят до формирането на различни структурни групи в гелната мрежа. Видът на полиборатните структури влияе върху механизма на омрежване, върху формирането на геловите и свойствата на материалите.
- В продължение на много години стъкла, съдържащи йони на преходни метали, са привличали вниманието на изследователи и технолози поради техните потенциални приложения в електрохимични, електронни и електро-оптични устройства. Боратни стъкла, съдържащи йони на преходни метали, имат много технологични приложения поради техните важни оптични свойства. Поради високата си плътност и прозрачност тези стъкла намират приложения като прозорци за радиационна защита и сцинтилационни броячи [200, 201].
- В литературата изследванията в системата $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ са ограничени. Ролята на ниските и високи концентрации на MoO_3 при различни концентрации на PbO в структурата на синтезираните материали не е била обект на сериозен интерес.

- Оловният молибдат намира широко практическо приложение поради своите луминисцентни свойства и в различни акустично-оптични устройства поради високия фактор на акустооптично качество и ниските акустични и светлинни загуби под 1GHz. Той е ефективен за приложение като сцинтилатор за двоен β разпад под 100K.

От представените изводи е ясно, че изучаването на връзката между мрежовата структура и свойствата на оловно-боратни стъкла, съдържащи MoO_3 , представлява определен научен и практически интерес, като изисква получаването на допълнителна информация за състоянието на Mo в такава стъкловидна система. В този смисъл се обуславя, както актуалността, така и целта на настоящия дисертационен труд.

1. Експериментални методи

1.1. Рентгенофазов анализ (РФА)

За определяне на фазовия състав на синтезираните материали е използван методът на рентгеновата дифракция. От обемните образци са приготвени фино стрити прахови проби.

Образците са изследвани с помощта на рентгенов дифрактометър “Philips”, който има геометрия θ - 2θ Bragg-Brentano, с CuK_α лъчение с дължина на вълната $\lambda=1,54178\text{\AA}$ и графитен монохроматор за отразените лъчи. Изходните рентгенограми са получени при стайна температура, при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение 2θ в интервала $10\div 70^\circ$ със стъпка $0,05^\circ$.

В някои случаи фазообразуването е проследено чрез рентгенов дифрактометър “DRON UM-1” с ъгъл на отражение θ в интервала $5\div 35^\circ$ със стъпка $0,2^\circ$.

Получените дифрактограми са интерпретирани чрез базата данни JCPDS-ICDD, PCPDFWIN, Version 2.2, 2001.

1.2. Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ)

ТЕМ е използвана като метод за изследване на микроструктурата на стъклата.

Всички синтезирани образци са изследвани с помощта на ТЕМ чрез С+Pt едностъпални реплики, получени чрез вакуумно-термично изпарение на комбинация от спектрално чист графит и платинова нишка върху прясно отчупени повърхности. С+ Pt репликите са отделени чрез разтваряне във флуороводородна киселина. При някои от образците в процеса на отделяне на едностъпалните реплики бяха екстрахирани и част от микрокристалните образувания. Това позволи тяхната идентификация да бъде направена освен чрез РФА и чрез електронна дифракция.

Електронно–микроскопските изследвания на праховете са направени както чрез директно наблюдение, така и по метода на едностъпалната реплика, като върху гладка стъклена повърхност е нанесен тънък слой от праха, с цел да се елиминира агрегирането.

Използвани са апарати Philips EM–400 при ускоряващо напрежение 80kV и HRTEM JEOL JEM 2100 при ускоряващо напрежение 200 kV.

1.3. Инфрачервена спектроскопия

За изучаване структурата на синтезираните материали са получени и анализирани техните инфрачервени спектри. Инфрачервената спектроскопия дава информация за молекулните вибрации и ротации и за молекулната структура. За този метод е характерна висока степен на селективност, тъй като вибрационния спектър на една молекула е уникален.

Подготовката на образците включва:

- Стриване на синтезираните обемни образци до фин прах;
- Смесване на така получения фин прах с изсушен, прахообразен КВг в топкова мелница;
- Пресоване на таблетки от сместа.

Изследванията са проведени в средната ИЧ-област от 400cm^{-1} до 4000cm^{-1} с помощта на спектрометри Varian 680-IR и JASCO FTIR-410, работещи в режим на пропускане с разделителна способност 2cm^{-1} .

1.4. Термогравиметричен анализ

На проби от синтезираните гели е направен термогравиметричен анализ с цел да се установи подходящ режим за тяхното термично третиране. Анализът показва какви са загубите от тегло на анализираната проба във функция от температурата и при кои температури пробата губи най-много от теглото си вследствие протичането на определени процеси.

Пробите са нагрявани в температурния интервал 20-650°C със скорост 2°C/min.

2. Синтез на изследваните материали

2.1. Синтез на композити

Синтезирани са композитни материали на основата на предварително получени оловно-боратна стъкловидна матрица $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и прахообразен кристален PbMoO_4 в интервала от 5 до 40 масови части в % по отношение на матрицата (Таблица 1) като е използван методът на инкорпориране.

Таблица 1. Състав на синтезираните композити.

Състав, мас. %	Време на термично третиране	Визуално характеризиране
95% (2PbO.B ₂ O ₃), 5% PbMoO ₄	2 часа	прозрачно, жълто
90% (2PbO.B ₂ O ₃), 10% PbMoO ₄	2 часа	прозрачно, жълто
80% (2PbO.B ₂ O ₃), 20% PbMoO ₄	2 часа	прозрачно, жълто
80% (2PbO.B ₂ O ₃), 20% PbMoO ₄	5 минути	непрозрачно, кафяво, разслоено
80% (2PbO.B ₂ O ₃), 20% PbMoO ₄	10 минути	непрозрачно, кафяво, разслоено
80% (2PbO.B ₂ O ₃), 20% PbMoO ₄	20 минути	непрозрачно, кафяво, разслоено
70% (2PbO.B ₂ O ₃), 30% PbMoO ₄	2 часа	непрозрачно, светложълто
60% (2PbO.B ₂ O ₃), 40% PbMoO ₄	2 часа	непрозрачно, светложълто

Композитните материали са получени чрез топене в корундови тигли при 850°C на хомогенизирани смеси от двата компонента. С цел да се проследи връзката между времето на топене и структурата (размера на кристалите) са приложени различни времена на термично третиране – 5 минути, 10 минути, 20 минути и 2 часа (Таблица 1). Приложени са бавно и бързо охлаждане на стопилките.

Бавното охлаждане се осъществява като пробата се охлажда до стайна температура в тигела. Скоростта на охлаждане е приблизително 50K/s.

Бързото охлаждане се осъществява чрез изливане на стопилката върху медна плоча и притискане с втора медна плоча.

Различното съдържание на PbMoO₄ и различните скорости на охлаждане водят до визуални промени на образците: от прозрачни жълти стъкла (при бързо охлаждане) до непрозрачни кафяви материали (при бавно охлаждане). Освен това, в зависимост от времето на термично третиране, образците са хомогенни (при по-продължителна задръжка) или нехомогенни.

Връзката между метода на получаване и микроструктурата е проследена при прилагане на топене и зол-гелен синтез на матрицата.

2.1.1. Синтез на матрицата чрез топене

За синтеза на матрицата чрез топене са използвани като прекурсори химически чисти безводен B₂O₃ (Fluka) и Pb₃O₄ (Riedel-deHaën), като количествата им са определени

от зададения номинален състав (Таблица 2) и претеглени на везна с точност $\pm 1.10^{-6}$ kg. Еквивалентното количество PbO се намира от следната реакция:



Таблица 2. Състав на използваната матрица.

	Номинален състав		
	мол. %	мас. %	мас. %
B₂O₃	33	13,3	13,3
PbO	67	86,7	
Pb₃O₄			88,8

След хомогенизиране на шихтата (100g) топенето е извършено в платинов тигел при 900°C за 30 минути в нормална атмосфера. Приложени са и различни скорости на охлаждане на стопилките: бързо и бавно охлаждане.

Образците, получени и по двата начина са прозрачни, хомогенни, светло жълти на цвят.

2.1.2. Синтез на матрицата по зол-гелен метод

Използваните изходни суровини за синтезиране на оловно-боратния гел са оловен диацетат, трихидратиран $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и борен алкоксид – триметилборат $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ (Merck). Характеристиките на използваните съединения и тяхното номинално съотношение в състава на синтезирания гел са представени в Таблицы 3 и 4.

Таблица 3. Характеристики на използваните реактиви.

Съединение	Характеристики		
	M, g/mol	T _к , °C	Коментар
Pb(CH₃COO)₂·3H₂O Оловен диацетат, трихидратиран	379.33		Твърдо вещество
(CH₃O)₃B Триметилборат/ Борен метилат	103.91	67-68	Течност ρ=0.93g/cm ³
CH₃COOH Оцетна киселина	60.05	118.1	Течност, разтворител за Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O

Таблица 4. Състав на синтезирания гел.

Мол. %	Мас. %	Мас. % на реактивите	Количества на реактивите за 50g
33 B ₂ O ₃	13,3 B ₂ O ₃	39,8 (CH ₃ O) ₃ B	19,90g (CH ₃ O) ₃ B
67 PbO	86,7 PbO	147,3 Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	73,65g Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O

Синтезът на гела следва схемата:

Оловният ацетат – Pb(CH₃COO)₂·3H₂O се разтваря в минимално количество оцетна киселина (CH₃COOH), около 35ml. Разбърква се с магнитна бъркалка на 800 оборота до пълното разтваряне.

Триметилборатът (CH₃O)₃B се прибавя на малки порции при непрекъснато разбъркване. Това се налага поради ниската му температура на кипене (68°C) и екзотермичния ефект на реакцията с оловния ацетат. Прибавянето на порции цели да се избегне изпарението на част от реактива. Получената смес се загрява слабо до 40°C през първите два часа, за да се провокира процесът на образуване на зол. Впоследствие сместа, която е вече бяла и непрозрачна (факт, дължащ се на дифузията и образуването на оксидите), е оставена без разбъркване или нагряване при стайна температура, за да гелира самостоятелно. Когато стайната температура е достатъчно висока (~30°C) загряване не е наложително. Гелът се формира напълно след 24 часа, след което съхне под камина при стайна температура в продължение на седмица, за да се освободи от оцетната киселина, останала след гелирането, а и от някои алкохоли, получени в резултат взаимодействието на реактивите. Тези повече или по-малко летливи вещества са отстранени в голяма степен през този предварителен етап, предхождащ термичното третиране.

2.1.2.1. Термогравиметричен анализ

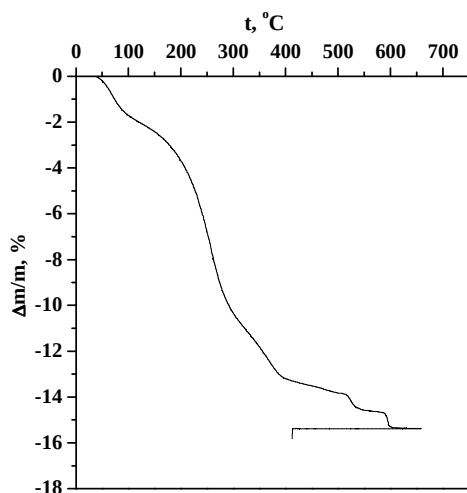
Направен е термогравиметричен анализ на синтезирания гел. При анализирането на резултатите са разгледани следните зависимости:

- Загубата на маса $\Delta m/m_0$ (%) като функция на температурата t (°C) – фигура 1;
- Загубата на маса $\Delta m/m_0$ (%) като функция от времето τ (min) – фигура 2.

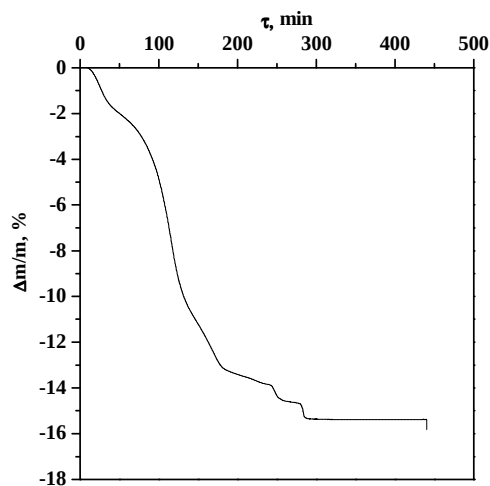
Анализът на получените резултати показва, че загубата на маса започва при около 40°C и престава при 600-620°C, след 300 мин. Забелязва се също, че тя не се проточва във времето и когато температурата достигне 620°C, намаляването на масата на пробата престава.

Графиките, показващи зависимостта на загубата на маса от температурата (фигура 1), съдържат няколко характерни извивки, отговарящи на различни загуби на маса.

1. Първата загуба на маса е между 40 и 80°C и най-вероятно се дължи на изпарението на излишък от оцетна киселина, останала след формирането на гела.
2. По-голямата загуба на маса, която следва около 100°C (80-150°C), се дължи на изпарение на молекули вода и алкохоли, формирани по време на синтеза.



Фиг. 1. Термогравиметрична крива, представяща загубата на маса $\Delta m/m_0$ (%) като функция на температурата t (°C).



Фиг. 2. Термогравиметрична крива, представяща загуба на маса $\Delta m/m_0$ (%) като функция от времето τ (min).

Тези първи загуби са от порядъка на 3 до 5%. Следващите, с увеличение на температурата, загуби на маса се дължат на оксидацията на C, участващ в органични молекули или комплекси, до CO и CO₂ и отделянето на тези газове. Тези загуби на маса са много големи – от порядъка на 15-20%.

3. Третата извивка в графиката е свързана с наблюдаваната най-голяма загуба на маса – от около 9%. Тя започва при 150°C и продължава до 280°C.
4. Четвъртата извивка, показваща промяна в масата на пробата, е между 280 и 380°C. Тя възлиза на около 2%, а и при по-високите температури пробата намалява масата си много бавно.
5. Последните наблюдавани загуби са около 510-520°C и 580°C. Те са доста по-малки от другите.

Термогравиметричният анализ се оказва много важен за определянето на температурните интервали на по-продължително третиране на гелите с цел то да бъде по-ефективно и да доведе до пълно освобождаване на материала от органичните му компоненти.

2.1.2.2. Термично третиране на синтезирания гел

Термичното третиране започва от сравнително ниски температури – 100-150°C. Гелът е държан при тези температури няколко часа, за да бъдат елиминирани всички летливи вещества и абсорбираните молекули вода.

По-нататък третирането продължава при по-високи температури, покачващи се постепенно до 650°C, следвайки различни схеми в проведените третираня. Температурите и времетраенето на изотермичните задръжки, както и промените, наблюдавани в гелите, са представени в Таблицы 5 и 6. Всички термични третираня приключват при 650°C, тъй като проведеният термогравиметричен анализ показва, че няма загуби от тегло в системата при по-високи температури.

Таблица 5. Третиране № 1 на гела с продължителност 17 часа.

Температура	Продължителност на изотермичната задръжка	Пещ, скорост на загряване	Визуална характеристика
130°C	8 ч.	Сушилня, 5°C/min	Бял цвят
150°C	1 ч.30 мин	Сушилня, 5°C/min	Бял цвят, без промяна
180°C	2 ч.30 мин	Сушилня, 5°C/min	Бял цвят, без промяна
400°C	2 ч.30 мин	Пещ, 10°C/min	Тъмно сив → черен цвят
650°C	2 ч.30 мин	Пещ, 10°C/min	Сив прах

Целта на термичното третиране е да се елиминират от съдържанието на гела всички органични вещества, комплекси и радикали и да се получи прахообразен материал, съдържащ само неорганични компоненти, състоящи се от Pb, B, O. Ето защо са проведени термични третираня с различно времетраене, докато се постигне желаният ефект – елиминиране на органичните компоненти и въглерода.

След края на Третиране № 1 не се достига до пълното оксидиране и елиминиране на въглерода в пробата и след приключването му е получен сив прах.

При Третиране № 2 изотермичните задръжки са много по-продължителни, а стъпките на покачване на температурата са по-малки – 50°C, за да се даде възможност на водата, формираните алкохоли и останалите органични радикали да се оксидират, за да се получи проба, свободна от въглерод и органични съставки, състояща се единствено от неорганичната мрежа на борния и оловния оксиди.

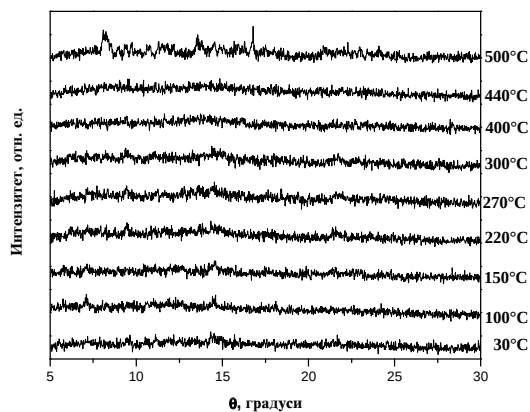
Таблица 6. Третиране № 2 на гела с продължителност 30 дни.

Температура	Продължителност на изотермичната задръжка	Пещ, скорост на загряване	Визуална характеристика
100°C	4 ч.	Сушилня, 5°C/min	Бял цвят
150°C	10,5 ч.	Сушилня, 5°C/min	Бял цвят
220°C	2 дни	Тунелна пещ, 3°C/min	Бял цвят
270°C	4 дни	- « -	- « -
300°C	2,5 дни	- « -	Бял цвят, леко сивкав
320°C	1 ден	- « -	- « -
350°C	2 дни	- « -	леко сивкав цвят
440°C	1 ден	- « -	Тъмно-сив, почти черен цвят
500°C	2 дни	- « -	Бели частици, калцинирани
	+ 1 ден	- « -	Започва формирането на кристална фаза
550°C	2 дни	- « -	Сив, по-светъл цвят, тотална промяна; поява на кристална фаза
600°C	3,5 дни	- « -	Още по-светъл цвят, сивкаво-бял (подобен на този при 300-350°C)
650°C	8 дни	- « -	Процесът на изсветляване продължава, сивкав цвят

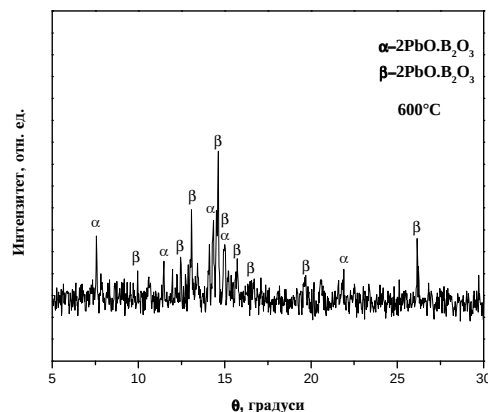
Получените резултати са сходни: при около 350-400°C органичните компоненти изгарят и материалът почернява. При последващото третиране, при по-високи температури, присъстващият въглерод, на който се дължи тъмният цвят на пробата, се окислява постепенно, с което пробата изсветлява отново до сивкав прах.

2.1.2.3. Рентгенодифракционни изследвания

Направени са рентгенодифракционни изследвания на всеки етап от термичното третиране на гела. Методът е използван с цел да се следи аморфността на материала с повишаване на температурата и да се идентифицира образуването на кристални фази. Рентгеновите спектри при по-ниските температури са представени на фигура 3.



Фиг. 3. Рентгенодифракционни спектри на аморфния гел.



Фиг. 4. Рентгенодифракционен спектър на гел, третиран при 600°C за 3,5 дни.

Получените спектри показват, че синтезияният гел е рентгеноаморфен. При провеждането на термичното третиране при температури до 400°C материалът се запазва аморфен и не е регистрирано присъствие на кристална фаза. При 500°C се забелязват няколко по-интензивни пика, което е свързано с началото на образуването на кристална фаза. При 550°C, 600°C и 650°C се наблюдават много добре изразени пикове с голям интензитет – фигура 4.

Идентифицирана е кристалната фаза $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (PDF 03-0339, PDF 03-0586). Образуването на тази фаза се наблюдава и при двата термични режима, като при 550°C тя вече е напълно формирана.

2.1.2.4. Инфрачервена спектроскопия

Анализите с помощта на инфрачервена спектроскопия са проведени върху проби от гела, третирани при 150°C, 220°C, 350°C, 440°C и 500°C и върху образец от топеното стъкло. За интерпретацията на получените инфрачервени спектри са използвани литературни източници, които съдържат данни за вида на структурните единици в съответните кристални боратни материали.

Най-общо регистрираните спектри са позиционирани в две основни области – първата от 400 до около 2000cm^{-1} , където се проявяват повечето ивици, и втората от 2000

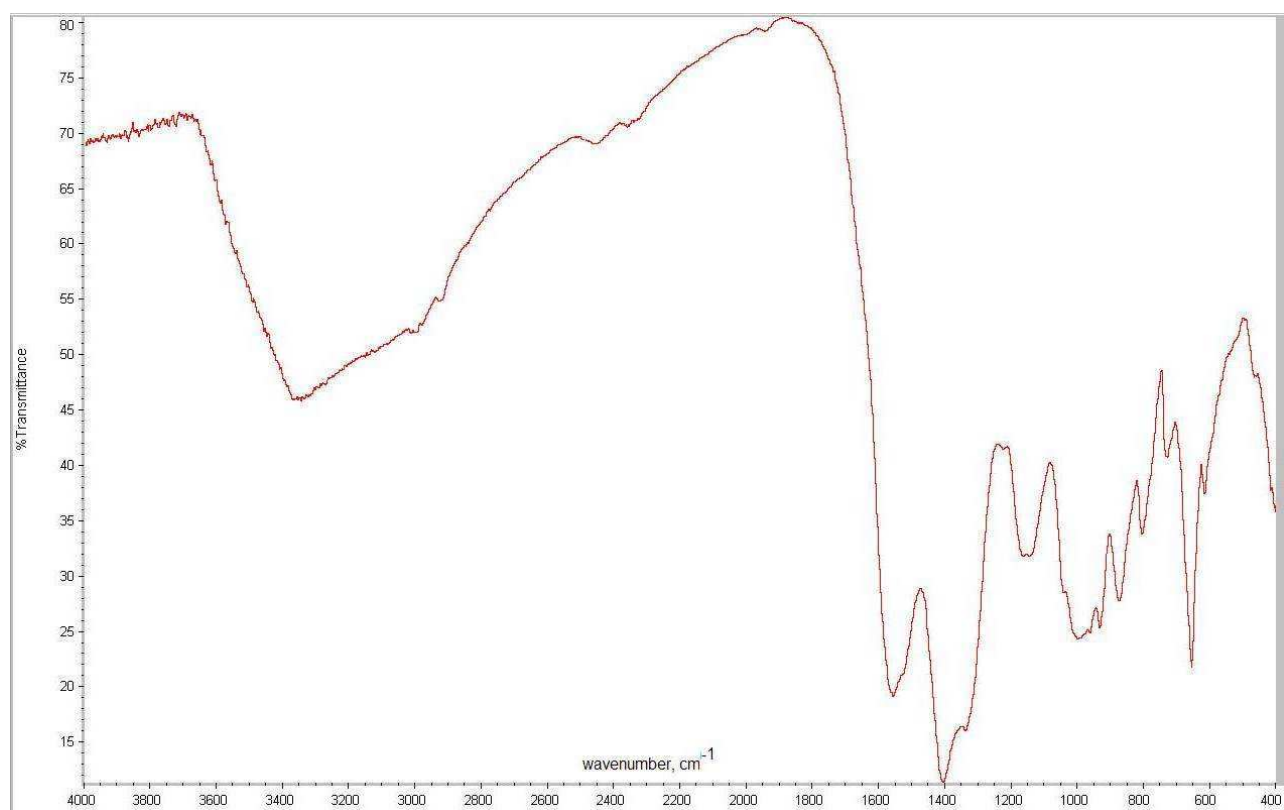
до 4000cm^{-1} , бедна на ивици зона, където се наблюдават ивици, свързани с ОН-групите на водата.

При анализа на вибрационните спектри на гела в областта $2800\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ е разположено широко плато, свързано с присъствието на ОН-групи (фиг. 5). С увеличаване на температурата се наблюдава намаление на интензитета на тази ивица до нейното пълно изчезване.

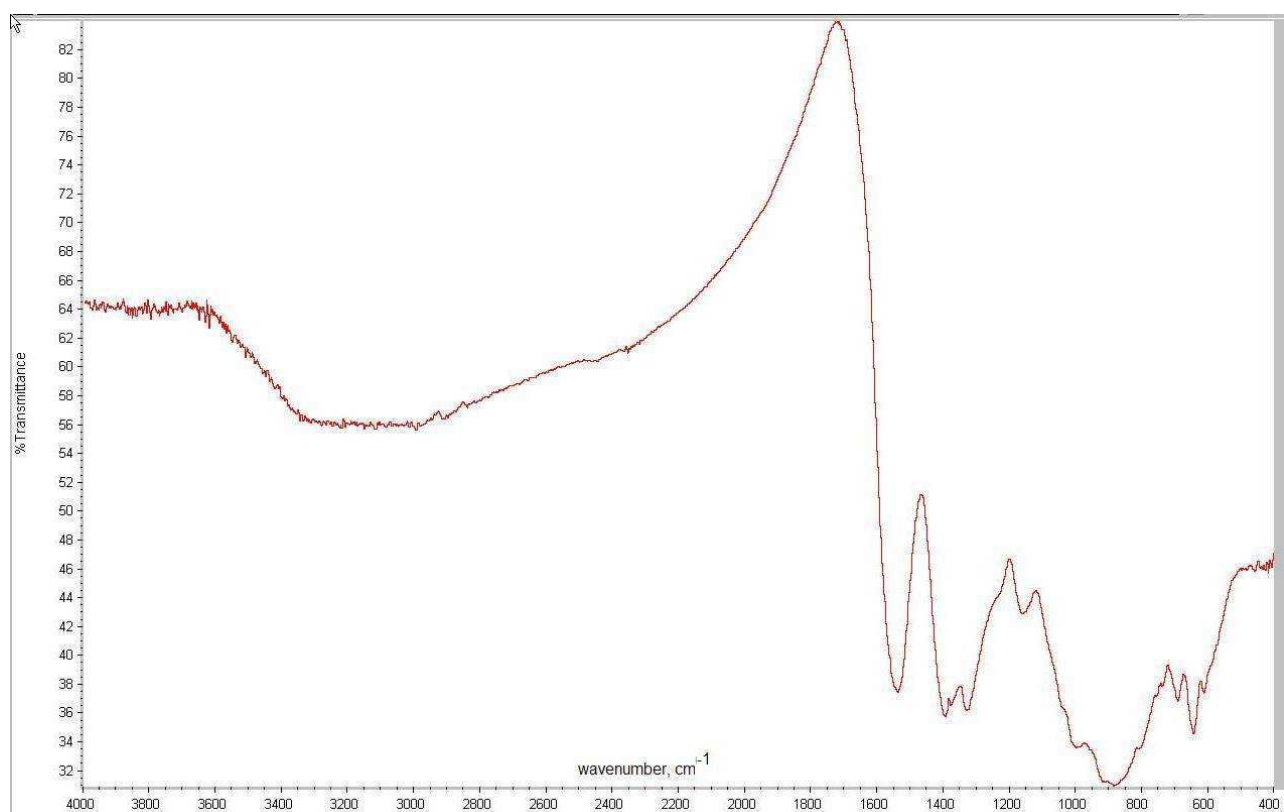
Подобно е поведението и на ивиците (в другата част на спектъра) при около 1550cm^{-1} , 1400cm^{-1} и 1160cm^{-1} (фиг. 5а, б, в). Тези ивици намаляват интензитета си и при 350°C изчезват напълно. От това може да се съди, че тези колебания са свързани с органичните сегменти от структурата, които при температури над $300\text{-}350^\circ\text{C}$ не присъстват повече в структурата.

Ивиците в областите $750\text{-}600\text{cm}^{-1}$, $1100\text{-}800\text{cm}^{-1}$ и $1400\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ присъстват в спектъра при всички етапи от третирането. Може да се предположи, че те отговарят на колебанията на органоборатни съединения и неорганични боратни комплекси. Открояват се пикове при $\sim 650\text{cm}^{-1}$, $\sim 880\text{cm}^{-1}$ и $\sim 1000\text{cm}^{-1}$. С повишаване на температурата до 350°C ивиците стават по-широки и техният брой намалява (фиг. 5в). При тази температура се отличават следните основни пикове: при около 1300cm^{-1} , широк асиметричен максимум в интервала $1100\text{-}800\text{cm}^{-1}$ и добре дефиниран пик около 700cm^{-1} . При повишаване на температурата спектърът отново става сложен, като се насища с множество ивици в областта между 400 и 1400cm^{-1} , което може да се обясни с кристализацията на химичното съединение $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (фиг. 5г, д), която се потвърждава и от данните от рентгенофазовия анализ.

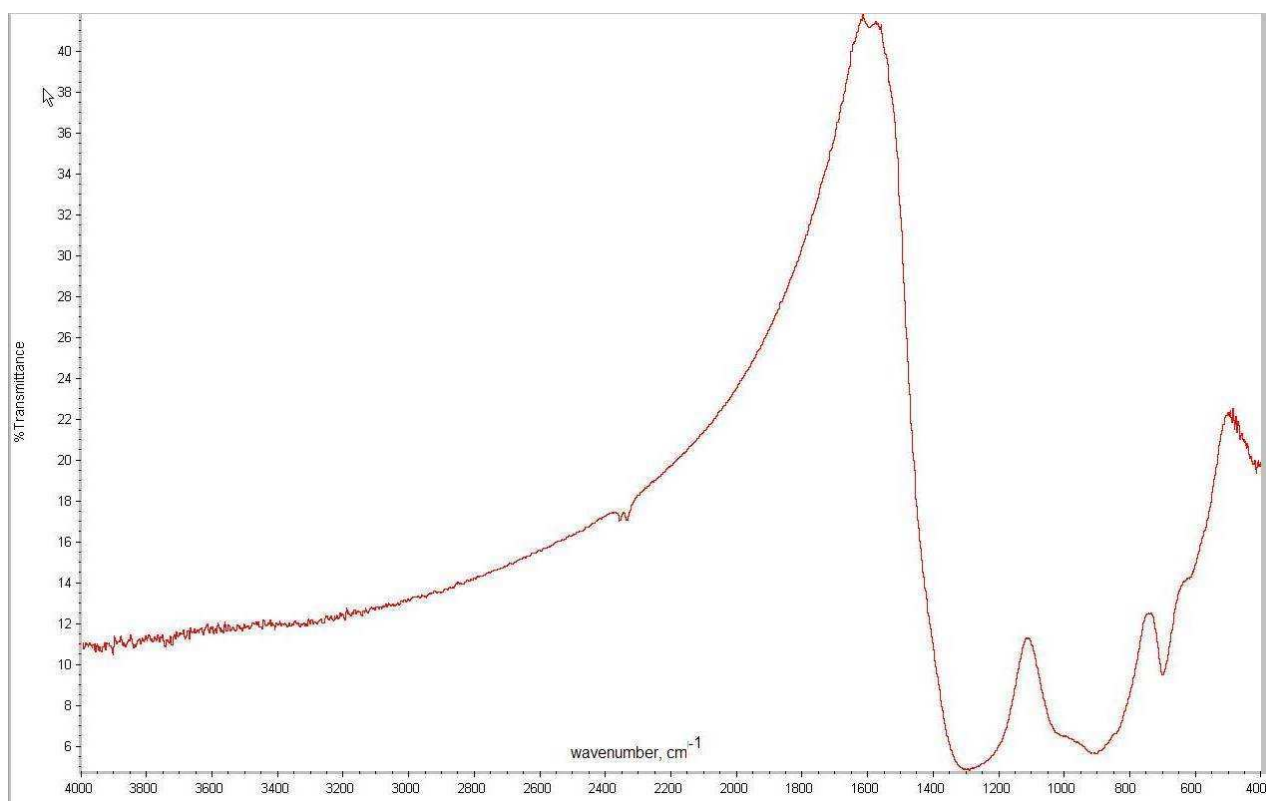
Интересно е структурното състояние на третирания гел при 350°C (фиг. 5в). Ивицата при 700cm^{-1} се асоциира с деформационни колебания на В-О-В връзките в BO_3 -триъгълниците от пентаборатни групи. Широкото плато, обхващащо областта на спектъра в границите $1100\text{-}800\text{cm}^{-1}$, показва съгласно известните данни наличието на BO_4 -групи в структурата на бората и отговаря на валентните колебания В-О в BO_4 -тетраедрите от тетра- и пентаборатни групи. Третата широка ивица при около 1300cm^{-1} се асоциират с вибрациите на В-О пръстени, съставени от свързани с мостови кислороден атом BO_3 - и BO_4 -групи. От наличието на такива спектрални данни може да се заключи, че се формират суперструктурни единици, включващи едновременно участието и на двете структури BO_3 и BO_4 , като вероятно става въпрос за пента- и тетраборатни структури.



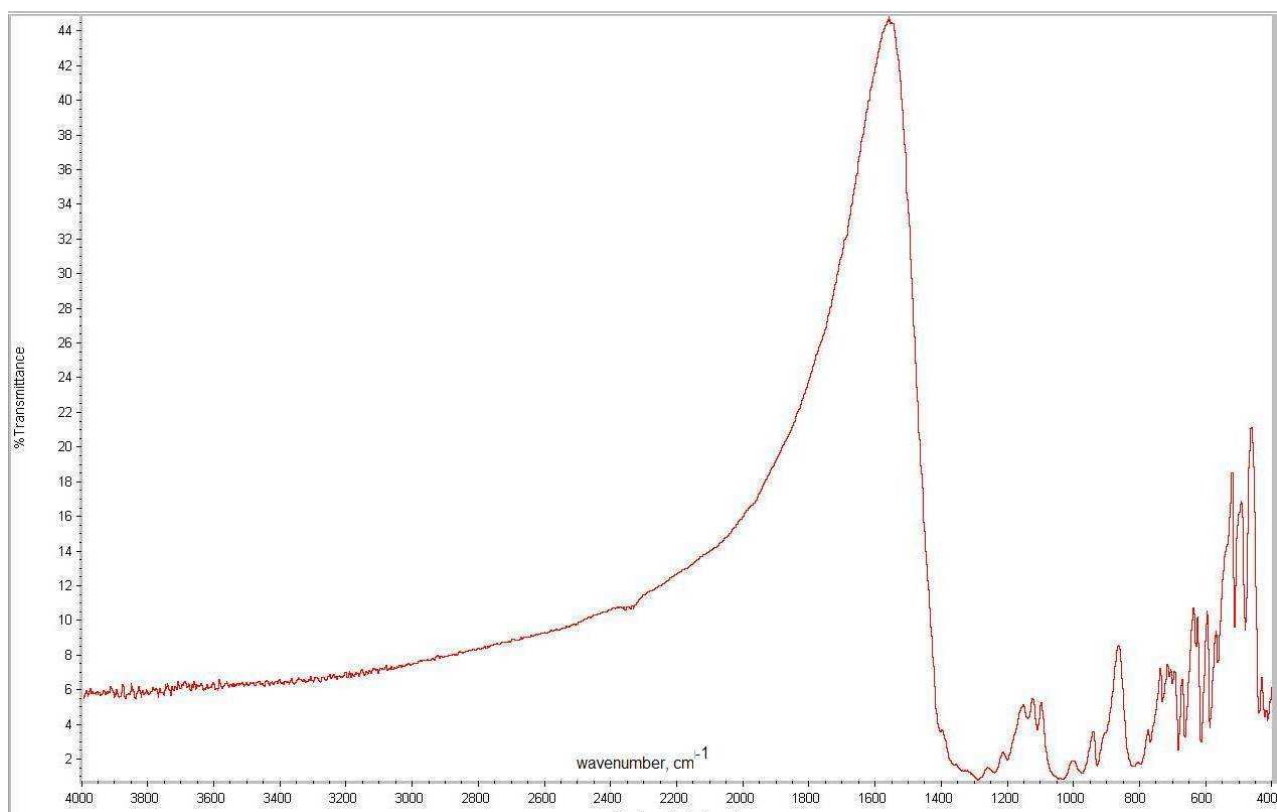
Фиг. 5а. Инфрачервен спектър на гел, третиран при 150°C за 10,5 часа.



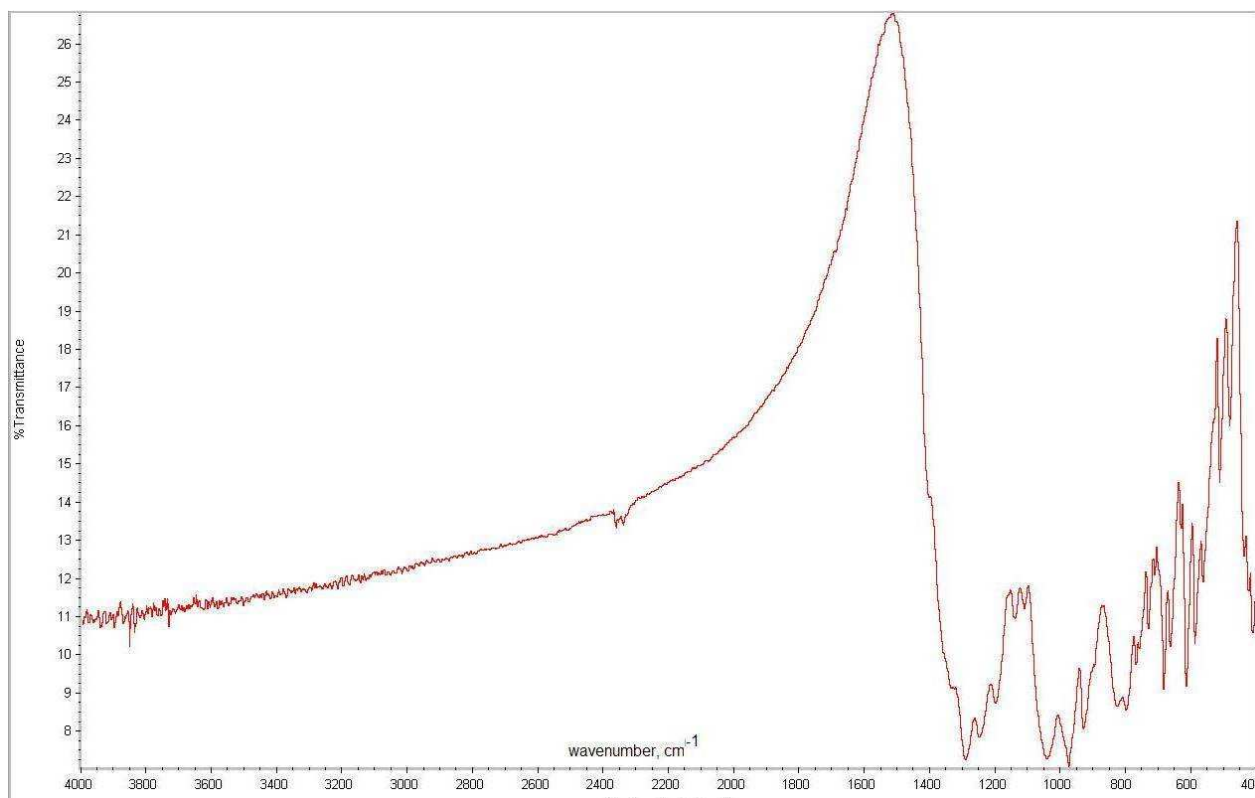
Фиг. 5б. Инфрачервен спектър на гел, третиран при 220°C за 5 дни.



Фиг. 5в. Инфрачервен спектър на гел, третиран при 350°C за 2 дни.



Фиг. 5г. Инфрачервен спектър на гел, третиран при 440°C за 1 ден.

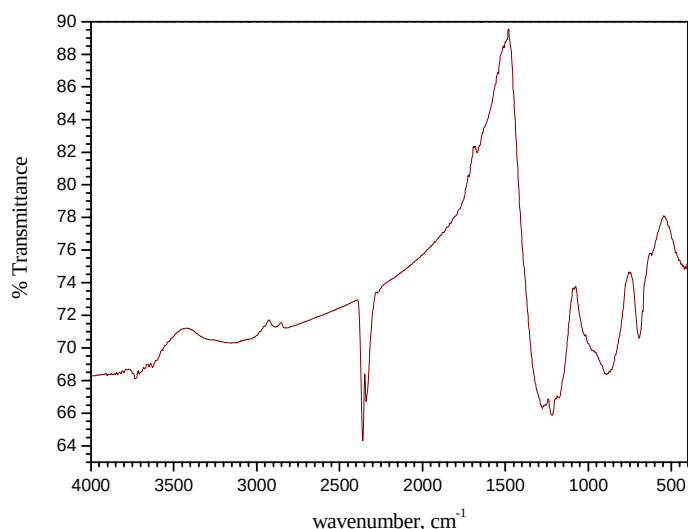


Фиг. 5д. Инфрачервен спектър на гел, третиран при 500°C за 2 дни.

Ивиците под 620cm^{-1} се свързват с вибрациите на PbO . Наличието на тези ивици показва, че PbO е един добър мрежообразувател в това стъкло. Тъй като съдържанието на PbO е високо, може да се приеме, че това води до увеличаване на поляризацията на Pb^{2+} и допринася за модифициране на бор-кислородните пръстени и вериги и за образуване на Pb-O-B ковалентни връзки. Наличието на тези връзки се потвърждава и от присъствието на ивици при 480cm^{-1} и при 690cm^{-1} , които се асоциират с деформационното им колебание (фиг. 5г, д). Ивиците в областта $500\text{-}400\text{cm}^{-1}$ се свързват и с вибрациите на ковалентната връзка Pb-O . С вибрациите на връзката Pb-O се свързват и слабоинтензивните ивици в областите $750\text{-}700\text{cm}^{-1}$ и $1150\text{-}1050\text{cm}^{-1}$. Появява се и една ивица при около 670cm^{-1} , която се свързва с вибрациите на Pb-O връзката.

При анализа на спектъра на стъклото, получено при стапянето на праха от гела при 800°C за 2 часа (фиг. 6), се наблюдават три добре оформени ивици: една тясна при 700cm^{-1} , едно широко плато в областта $1100\text{-}800\text{cm}^{-1}$ и един триплет в областта $1350\text{-}1150\text{cm}^{-1}$. Тези ивици са напълно съпоставими с наблюдаваните в гела при 350°C , от което става ясно, че структурата на стъклото е изградена също от сложни единици, в чиято мрежа присъстват както BO_3 , така и BO_4 -групи.

След направения анализ на ИЧ-спектрите може да се заключи, че гелът, получен при 350°C може да се разглежда като гелно стъкло.

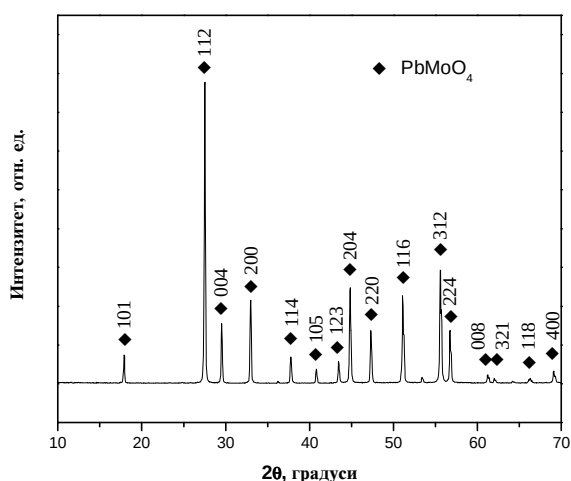


Фиг. 6. Инфрачервен спектър на стъкло, стопено от гела при 800°C за 2 часа.

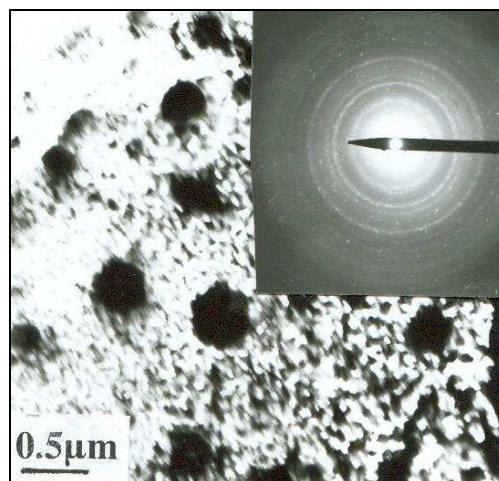
2.1.3. Синтез на поликристален PbMoO_4

Поликристален PbMoO_4 е получен чрез твърдофазен синтез на стехиометрична смес от 50мол. % PbO и 50мол. % MoO_3 (Alfa Aesar) или 1,55:1 масови съотношения. Приготвени са 50g шихта, а предварително се наляват 30,4g PbO за 2 часа при температура 450°C и 19,6g MoO_3 за 3 часа при 650°C. Хомогенизираната смес се нагрява в порцеланов тигел до температура 800°C и се прави задръжка 2,5 часа.

Полученият бял прах е изследван чрез РФА (фигура 7), данните от който показват, че е получен PbMoO_4 , (PDF 74-1075).



Фиг. 7. Прахова дифрактограма на получения PbMoO_4 .



Фиг. 8. ТЕМ микрофотография и електронограма на получения PbMoO_4 .

Морфологията на получения прахообразен поликристален PbMoO_4 е наблюдавана с помощта на ТЕМ, Philips EM-400 (фигура 8).

2.2. Синтез на стъклокристални материали

С цел да се изследва влиянието на методите на синтез върху структурата са синтезирани стъклокристални материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ със състав в мол. %, идентичен с този на композитите – Таблица 7.

Таблица 7. Състав на синтезираните стъклокристални материали.

Състав	Мол. %			Мас. %			
	MoO_3	PbO	B_2O_3	MoO_3	PbO	Pb_3O_4	B_2O_3
1.	2,3	65,9	31,8	1,9	85,2	87,3	12,8
2.	4,7	65,1	30,2	3,9	83,9	85,9	12,1
3.	9,5	63,5	27,0	7,8	81,4	83,3	10,8
4.	14,3	61,9	23,8	11,7	78,8	80,7	9,4
5.	19,2	60,3	20,5	15,7	76,2	78,1	8,1

За синтеза са използвани като прекурсори същите химически чисти безводен B_2O_3 и Pb_3O_4 както при синтеза на матрицата чрез топене и MoO_3 . Приготвени са щихти по 20g. След хомогенизирането им, топенето е извършено в платинов тигел при температури в интервала $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ за 1 час. За по-добро хомогенизиране, стопилката е разклатена чрез въртене два пъти по време на топенето и преди изливане. Приложени са и различни скорости на охлаждане на стопилките:

- изливане на стопилката върху медна плоча без притискане – по-бавно охлаждане;
- изливане на стопилката върху медна плоча и притискане с втора медна плоча – по-бързо охлаждане.

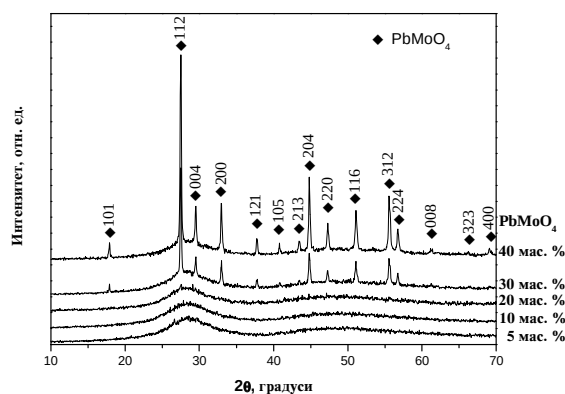
От състав 1 и по двата начина на охлаждане се получава прозрачно, хомогенно стъкло. При състав 2 след по-бавно охлаждане се наблюдава макроразслояване, а след по-бързо – хомогенно, прозрачно стъкло. При състави 3 и 4 се наблюдава макроразслояване при по-бързото охлаждане, а при по-бавното охлаждане те са непрозрачни и хомогенни. Състав 5 и при двете скорости на охлаждане е непрозрачен, но хомогенен.

При евентуално приложение на тези материали в акустооптиката изискването е те да са прозрачни, затова по-нататък ще се изследват стъклокристалните материали, получени чрез по-бързо охлаждане при притискане на стопилката между медни плочи.

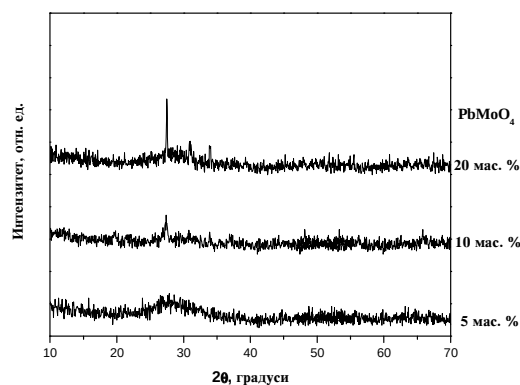
3. Рентгенова дифракция

За изучаване фазовия състав на всички синтезирани материали е използван методът на рентгеновата дифракция.

На фигура 9 са представени рентгенограмите на синтезираните композити на основата на матрица от топено стъкло.



Фиг. 9. Рентгенограми на композити на основата на матрица, получена чрез топене.



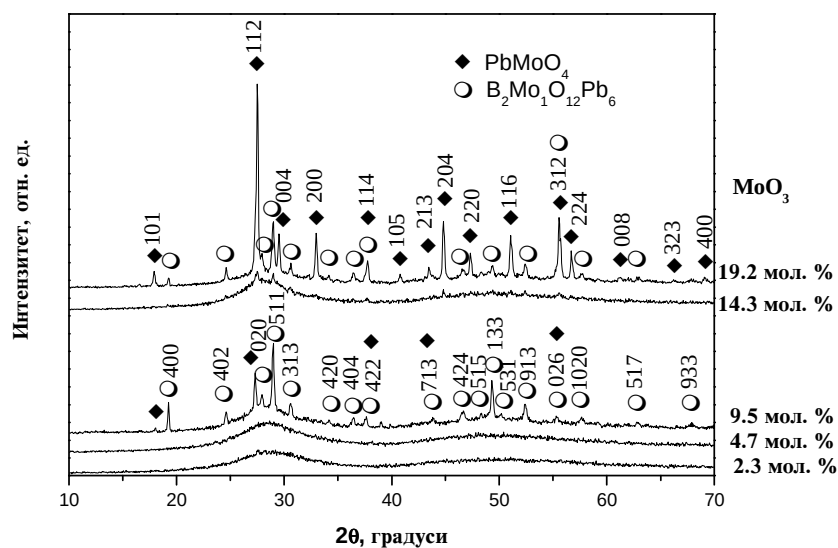
Фиг. 10. Рентгенограми на композити на основата на гелна матрица.

Резултатите показват, че съставите с участие на 5мас. %, 10мас. % и 20мас. % PbMoO_4 са рентгеноаморфни. На дифрактограмите се наблюдава само широко аморфно хало при малките ъгли. При съставите с участие на 30мас. % и 40мас. % PbMoO_4 се наблюдават ясно изразени дифракционни максимуми върху халото. Идентификацията на кристалната фаза PbMoO_4 е направена по PDF 85-0853 и PDF 77-0431. От рентгенограмите се вижда също, че интензитетът на пиковите се увеличава при състав с 40мас. % PbMoO_4 , което е указание за нарастване на съдържанието на кристалната фаза.

В случаи, когато композитът е получен на основата на матрица, синтезирана по зол-гелен метод, на рентгенограмите се забелязват няколко по-интензивни пика още при състава със съдържание от 10мас. % PbMoO_4 . При състав, съдържащ 20мас. % PbMoO_4 , пиковите са по-интензивни и повече на брой, което е указание за кристалната структура на материала. Получените рентгенограми са показани на фигура 10.

Рентгенограмите на синтезираните стъклокристални материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ са представени на фигура 11. Образците с 2,3мол. % и 4,7мол. % съдържание на MoO_3 , които отговарят по състав на композити с 5мас. % и 10мас. % съдържание на PbMoO_4 , са рентгеноаморфни, както и съответните композити.

Кристализация се наблюдава още при образец, съдържащ 9,5мол. % MoO_3 , който отговаря по състав на композит с 20мас. % съдържание на PbMoO_4 . Кристалните фази, които се получават, са PbMoO_4 и $\text{B}_2\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ (PDF 98-042-0558).



Фиг. 11. Рентгенограми на стъклокристални материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$.

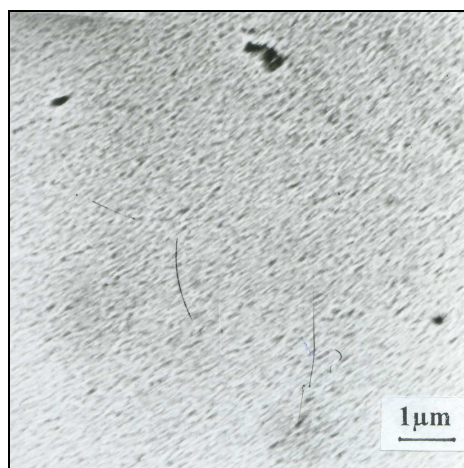
Идентифицирането на втората кристална фаза, молибденов оксоборат $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{BO}_3)_2\text{MoO}_4$, премина през няколко етапа. Първоначално като втора кристална фаза търсихме някоя от останалите четири – Pb_2MoO_5 , Pb_5MoO_8 , PbMo_5O_8 , $\text{Pb}_{0.77}\text{Mo}_4\text{O}_6$, открити в бинарната фазова диаграма на системата PbO-MoO_3 и, поради високото съдържание на Pb, някоя фаза на оловния оксид. След внимателно сравняване на наличните кристалографски данни за тези фази с наблюдаваните дифракционни максимуми на рентгенограмите на изследваните образци имаше максимуми, които оставаха неидентифицирани. Затова потърсихме данни за съществуването на трикомпонентна фаза в системата $\text{PbO-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Първите данни, които намерихме и, които точно отговаряха на регистрираните дифракционни максимуми, бяха за фаза с номинален състав $\text{Pb}_{15}\text{Mo}_2\text{B}_6\text{O}_{30}$ (моларно съотношение на $\text{PbO/MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3 = 15:2:3$), предложена въз основа на данни от прахова рентгенова дифракция, но без да са предложени данни за кристалната структура (PDF 27-0710). Липсата на тези данни се оказва проблем при идентифициране на данните от електронната микродифракция. Направената допълнителна справка ни доведе до данни за молибденов оксоборат с номинален състав $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ (моларно съотношение на $\text{PbO/MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3 = 6:1:1$). Той кристализира в орторомбична групата Cmcm с $a = 18,446(4)\text{\AA}$, $b = 6,3557(13)\text{\AA}$, $c = 11,657(2)\text{\AA}$ и $Z=4$. Съединението се характеризира с едномерни $[\text{Pb}_3\text{O}]^{4+}$ вериги, образувани от OPb_4 тетраедри, свързани с общ връх. BO_3 и MoO_4 групи са разположени около веригите, за да ги държат заедно чрез Pb-O връзки.

Посочената фаза преобладава при този състав – пиковите ѝ са по-интензивни от тези на PbMoO_4 .

При образеца, съдържащ 19,2 мол. % MoO_3 , който отговаря по състав на композит с 40 мас. % PbMoO_4 , по-интензивни са пиковите на PbMoO_4 , т.е. в случая тази кристална фаза преобладава.

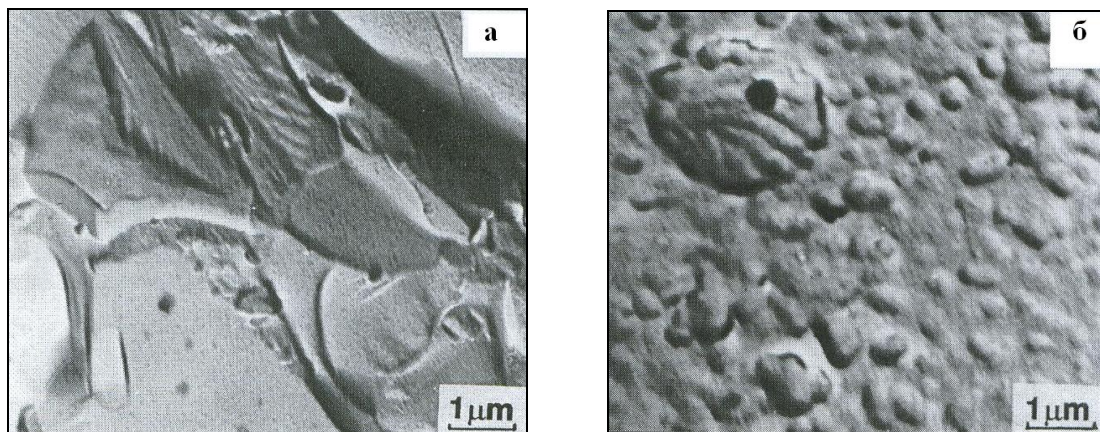
4. Трансмисионна електронна микроскопия

Микроструктурата на композитите, на базата на матрица от стопено стъкло, е изследвана с помощта на трансмисионен електронен микроскоп, използвайки техниката на едностъпална $\text{C}+\text{Pt}$ реплика. Резултатите показват, че бързо охладените стъкловидни образци, съдържащи 5 мас. % и 10 мас. % PbMoO_4 , имат фонова аморфна структура с размер около 100 nm (фигура 12). Тази стойност е много по-висока отколкото в чисто оловно-боратно стъкло. Тези резултати са в съгласие с резултатите от рентгеновата дифракция – образците са рентгеноаморфни.



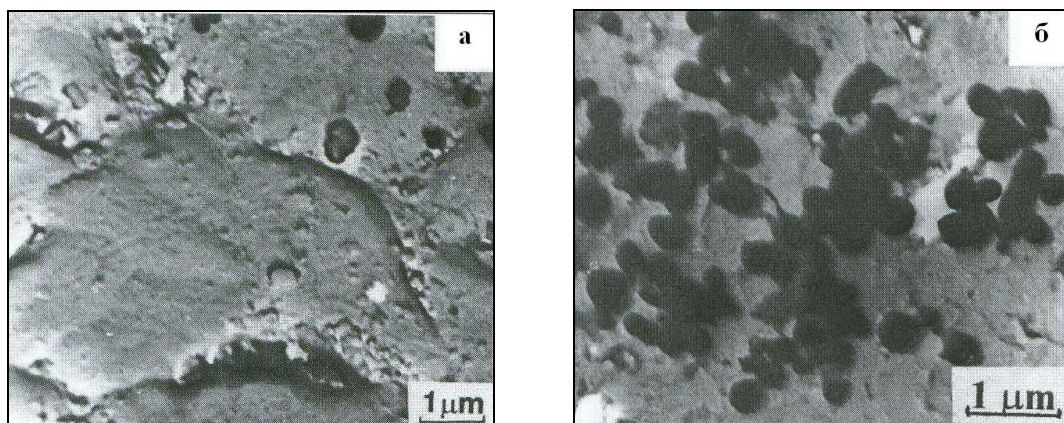
Фиг. 12. ТЕМ микрофотография на образец със състав: 90 мас. % ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 10 мас. % PbMoO_4 , бързо охладен образец

Присъствието на PbMoO_4 предизвиква структурни промени като нарастването на съдържанието му стимулира склонността към агрегация. Когато съдържанието му достигне 20 мас. % PbMoO_4 , бавното охлаждане води до развитие на процес на кристализация (фигура 13а), докато при бързо охлаждане на стопилката се наблюдава смесена структура от ликвационни капки и микрокристали, като започва и извличане на отделни кристали с репликите (фигура 13б).



Фиг. 13. ТЕМ микрофотография на образец със състав: 80мас.% (2PbO.B₂O₃), 20мас. % PbMoO₄, термично третиран 5 минути
а) бавно охладен образец, б) бързо охладен образец

При увеличаване съдържанието на PbMoO₄ на 40мас. % нараства тенденцията на образуване на кристали в стъкловидната матрица, при бързо охлаждане (фигура 14б). Кристалите имат размери от 100nm до 300nm и според данните от РФА са PbMoO₄.



Фиг. 14. ТЕМ микрофотография на образец със състав: 60мас. % (2PbO.B₂O₃), 40мас. % PbMoO₄, термично третиран 2 часа
а) бавно охладен образец, б) бързо охладен образец

В търсене на подходящ метод за синтез на композитни наноматериали са приложени други две различни схеми на получаване на композитите – Таблица 8. Първата включва пресоване и спичане на образците при 400°C за 30 минути, а при втората е извършено и топене при 800°C за 10 минути.

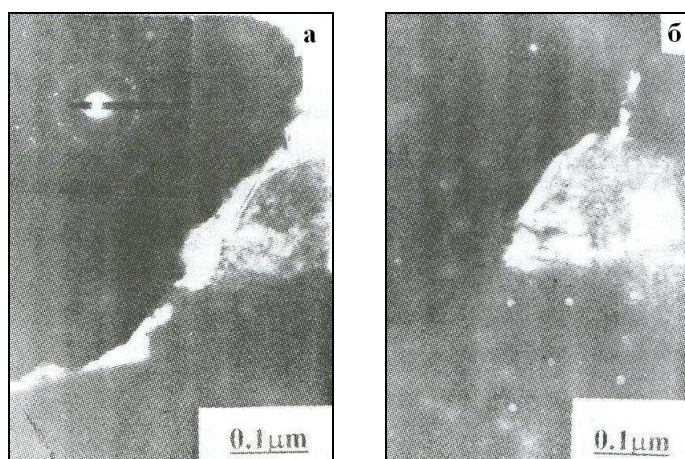
Получените образци са хомогенни, но непрозрачни.

Директното ТЕМ наблюдение на прахове от състави, съдържащи 5мас. % PbMoO₄ и 10мас. % PbMoO₄ (фигури 15 и 16) в режим на светло и тъмно поле показва наличие на наноразмерни кристали с размер между 5 и 20nm. Това ги различава силно от образци със същия състав, но получени чрез топене при 850°C. Анализът чрез електронна

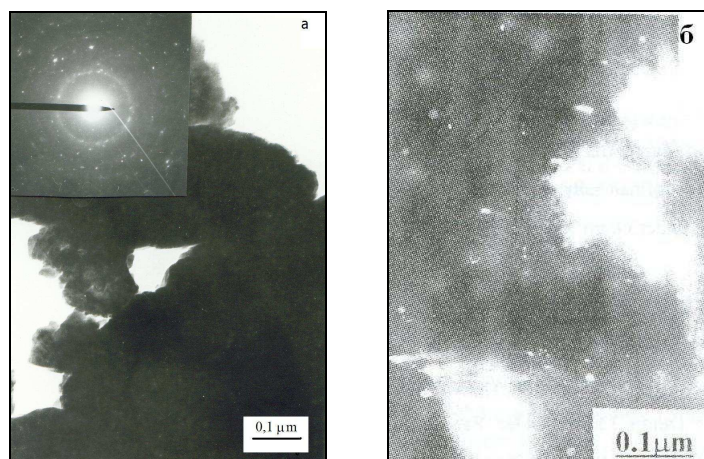
микродифракция на образците потвърждава наличието на кристална фаза, наблюдавана в режим на тъмно поле.

Таблица 8. Нови схеми на синтез на композити на базата на матрица от стопено стъкло.

Състав, мас. %	Начин на получаване
95% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.)
90% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 10% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.)
80% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 20% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.) топене (800°C , 10 мин.)
60% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 40% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.) топене (800°C , 10 мин.)

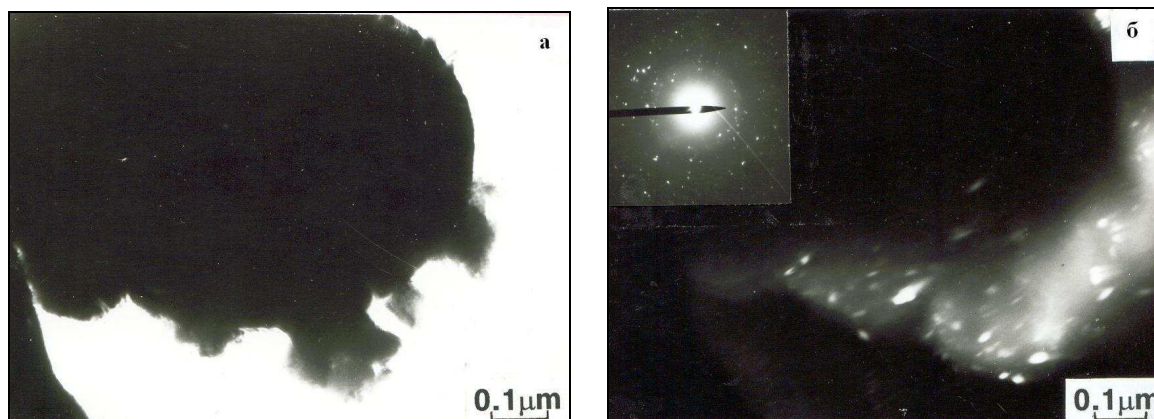


Фиг. 15. ТЕМ микрофотография и електронна микродифракция на образец, съдържащ 5мас. % PbMoO_4 : а) светло поле и електронограма, б) тъмно поле



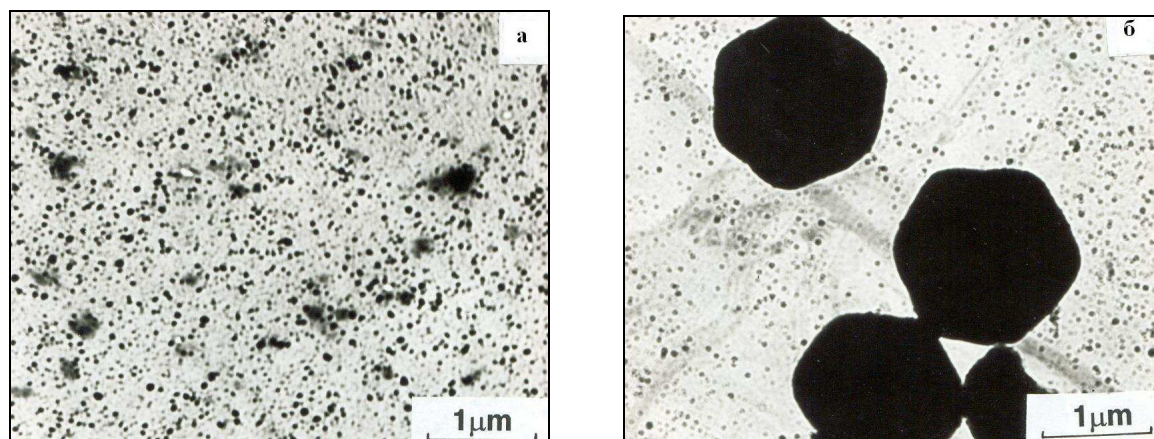
Фиг. 16. ТЕМ микрофотография и електронна микродифракция на образец, съдържащ 10мас. % PbMoO_4 : а) светло поле и електронограма, б) тъмно поле

Директното ТЕМ наблюдение на прах от състав, съдържащ 20мас. % PbMoO_4 , също показва наличие на микрокристали с малко по-големи размери – между 10 и 50nm (фигура 17).



Фиг. 17. ТЕМ микрофотография и електронна микродифракция на образец, съдържащ 20мас. % PbMoO_4 : а) светло поле, б) тъмно поле и електронограма

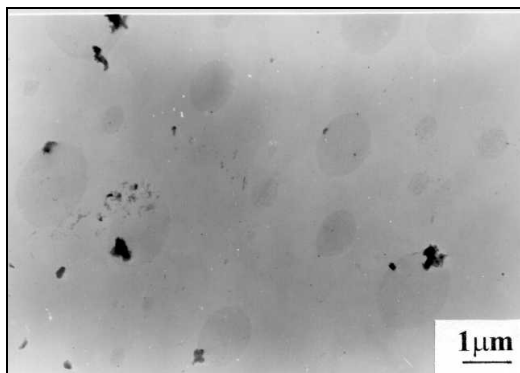
В състави, съдържащи 20мас. % PbMoO_4 и 40мас. % PbMoO_4 (фигура 18), чрез метода на двустъпалната реплика се наблюдават кристали с размери, вариращи между 20nm и 50nm. Те са равномерно разпределени в матрицата. В състава, който съдържа 40 мас. % PbMoO_4 , се наблюдават и втори вид кристали с размери 1 – 1,5μm, които обаче са неравномерно разпръснати в матрицата.



Фиг. 18. ТЕМ микрофотографии на двустъпална екстракционна реплика на образец, съдържащ: а) 20мас. % PbMoO_4 , б) 40мас. % PbMoO_4

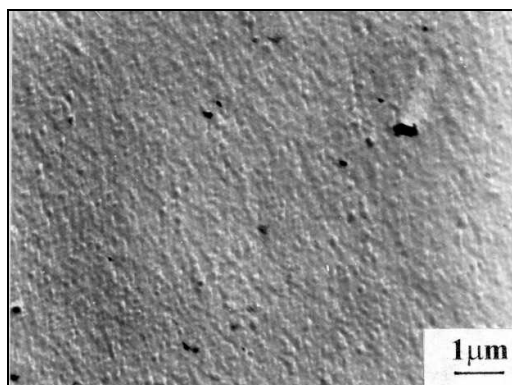
Сравнението със структурата на образец със същия състав (40мас. % PbMoO_4), но получен по метода на топене при 850°C (фигура 14б), показва, че при него се наблюдават само един вид кристали с по-голяма плътност и със среден размер около 5 пъти по-голям от този на малките кристали и толкова по-малък от големите.

ТЕМ наблюденията на структурата на композити на основата на матрица, получена по зол-гелен метод показват, че съставът с 5мас. % PbMoO_4 , който е визуално прозрачен, е с хомогенна аморфна микроструктура (фигура 19). В сравнение със същия състав, но получен от матрица от топено стъкло, в случая се наблюдава много по-гладка структура.



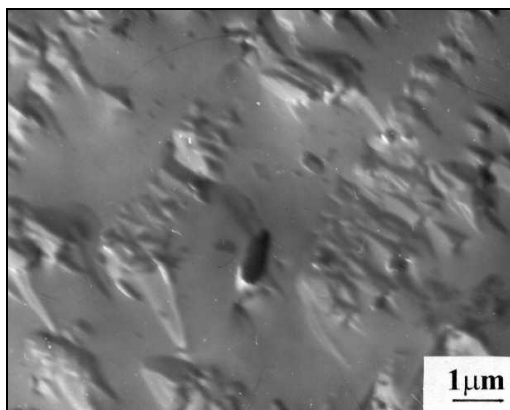
Фиг. 19. ТЕМ микрофотография на стопен образец със състав: 95мас. % гелно стъкло ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5мас. % PbMoO_4 .

Увеличаването на съдържанието на PbMoO_4 до 10мас. % води до появата на фонова структура с размер около 100nm (фигура 20). Тази структура е идентична със структурата на същия състав, но получен на основата на матрица от топено стъкло, като образецът е прозрачен.



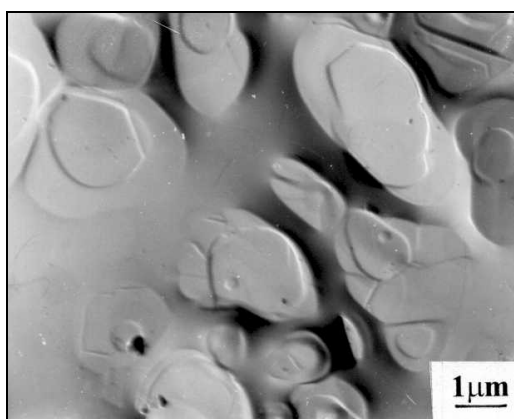
Фиг. 20. ТЕМ микрофотография на стопен образец със състав: 90мас. % гелно стъкло ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 10мас. % PbMoO_4 .

Когато съдържанието на PbMoO_4 нарастне до 20мас. %, появилите се в предишния състав нехомогенности се превръщат в добре изразени кристали, равномерно разпръснати в аморфната матрица (фигура 21). Това е потвърждение на резултатите от РФА (фигура 10). Образецът запазва жълтия цвят на предишните два образца, но е непрозрачен.



Фиг. 21. ТЕМ микрофотография на стопен образец със състав: 80мас. % гелно стъкло ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 20мас. % PbMoO_4 .

При композитите на основата на матрица, получена по зол-гелен метод, също е приложен втори метод на инкорпориране на частиците PbMoO_4 – спичане при температури $500\text{--}650^\circ\text{C}$. Визуално всички състави са непрозрачни и кристални. Чрез РФА е идентифицирана фазата PbMoO_4 . ТЕМ наблюдението показва още при състав със съдържание на 5мас. % PbMoO_4 добре оформени плоски кристали (фигура 22).



Фиг. 22. ТЕМ микрофотография на спечен образец със състав: 95мас. % гелно стъкло ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5мас. % PbMoO_4 .

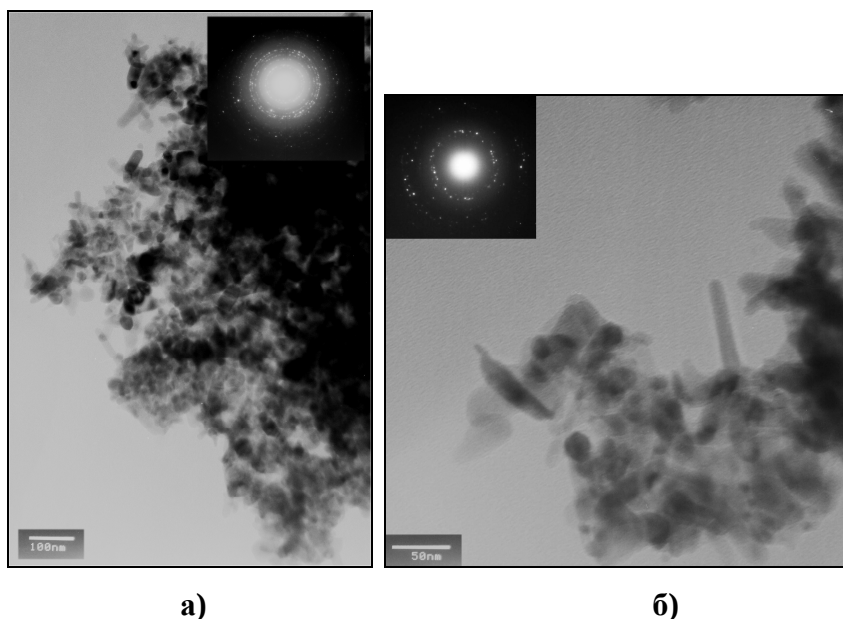
При състава, съдържащ 20мас. % PbMoO_4 се наблюдават същите по форма, но по-големи по размер кристали както при същия състав, но получен чрез топене (фигура 23).



Фиг. 23. ТЕМ микрофотография на спечен образец със състав: 80мас. % гелно стъкло ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 20мас. % PbMoO_4 .

Същата техника на едностъпална C+Pt реплика е приложена и за да се проследи еволюцията на кристализацията при увеличаване на съдържанието на MoO_3 в стъклокристалните материали от системата $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. Разтварянето на всички образци с цел отделяне на едностъпалните реплики от повърхността им беше силно затруднено, което послужи като индикация, че дори прозрачните и рентгеноаморфни материали имат кристална микроструктура.

Образецът, съдържащ 2,3мол. % MoO_3 , който отговаря по състав на композит с 5мас. % съдържание на PbMoO_4 , съдържа кристали с размер от 5 до 25nm (фигура 24).



Фиг. 24. ТЕМ микрофотография и електронна микродифракция на образец със състав $2,3\text{MoO}_3 \cdot 65,9\text{PbO} \cdot 31,8\text{B}_2\text{O}_3$.

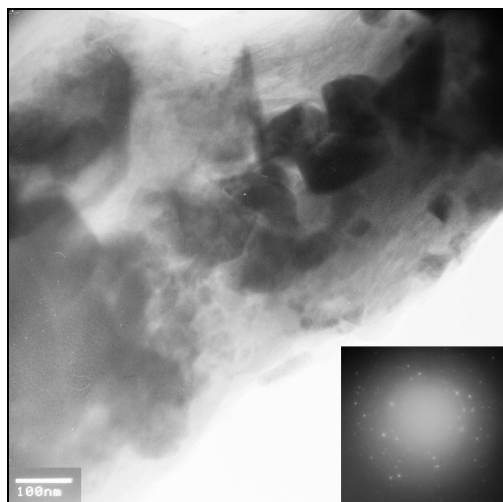
Данните от електронната микродифракция са представени в Таблица 9. Идентифицирана е фазата $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$.

Таблица 9. Данни от електронна микродифракция на образец със състав $2,3\text{MoO}_3.65,9\text{PbO}.31,8\text{B}_2\text{O}_3$.

№	d [Å]	Относителен интензитет	$\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ PDF 98-042-0558 hkl
1.	2.868	s	$(104)_f$
2.	2.677	m	222
3.	2.563	vs	421
4.	1.975	m-s	331
5.	1.673	m-s	$(632)_f, (525)_f$
6.	1.525	s	$(341)_f, 733$
7.	1.417	vs	11 1 4

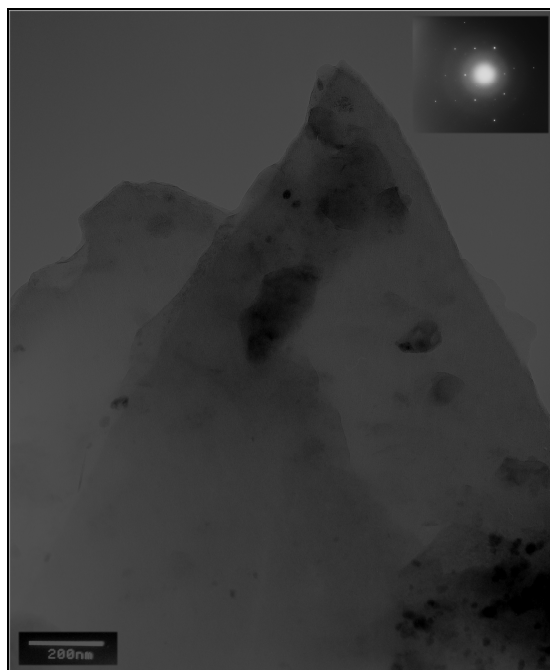
vs – много силен; s – силен; m – среден; m-s – средно силен

Когато съдържанието на MoO_3 нарастне до 4,7мол. %, в структурата на образца се наблюдават и по-големи кристали с размер 50-100nm (фигура 25), които не бяха идентифицирани, поради качеството на получената електронограма.



Фиг. 25. TEM микрофотография и електронна микродифракция на образец със състав $4,7\text{MoO}_3.65,1\text{PbO}.30,2\text{B}_2\text{O}_3$.

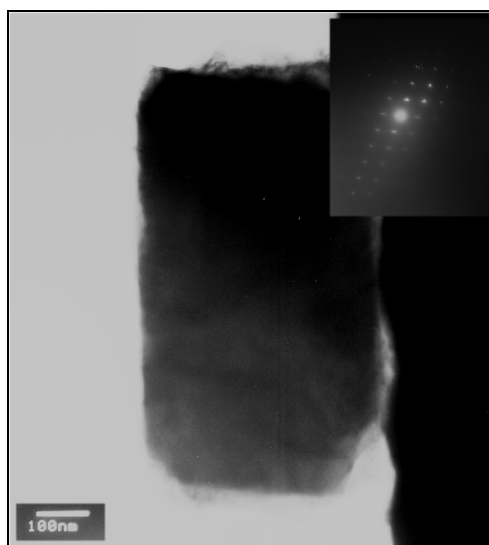
В образца, съдържащ 9,5мол. % MoO_3 , по-големите кристали са с размер от 200nm (фигура 26) до около 1 μm (фигура 27). Получени са електронограми от монокристали. Те са обработени с помощта на програмата “TEMbase”, която генерира теоретични електронограми, като се зададат параметрите на елементарната клетка и пространствената група. Разликата между експерименталните и изчислените данни за междуплоскостните разстояния е 1%. Данните показват, че са регистрирани монокристали от $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ в ориентация [795] (фигура 26 и Таблица 10) и ориентация [324] (фигура 27 и Таблица 11).



Фиг. 26. ТЕМ микрофотография на образец със състав $9.5\text{MoO}_3.63.5\text{PbO}.27.0\text{B}_2\text{O}_3$ и електронна микродифракция на монокристал от $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ в ориентация [795].

Таблица 10. Данни от електронна микродифракция на монокристал от $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ в ориентация [795] от образец със състав $9.5\text{MoO}_3.63.5\text{PbO}.27.0\text{B}_2\text{O}_3$.

$\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$	hkl	d [Å]
[795]	(4 $\bar{2}2$)	2.387
71.67°	(31 $\bar{6}$)	1.779
a = 18.4460 Å	($\bar{1}$ 34)	1.706
b = 6.3560 Å	(7 $\bar{1}$ 8)	1.250
c = 11.6570 Å		

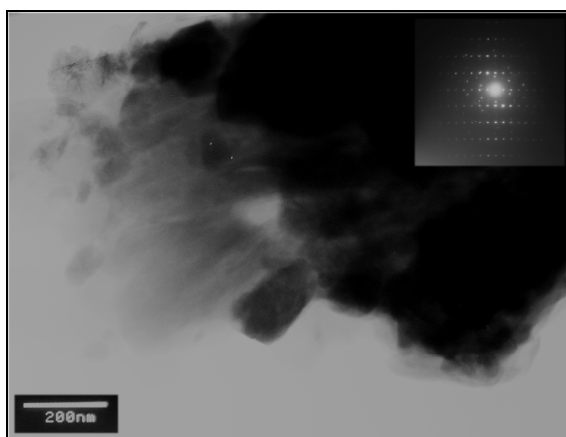


Фиг. 27. ТЕМ микрофотография на образец със състав $9.5\text{MoO}_3.63.5\text{PbO}.27.0\text{B}_2\text{O}_3$ и електронна микродифракция на монокристал от $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ в ориентация [324].

Таблица 11. Данни от електронна микродифракция на монокристал от $B_2Mo_1O_{12}Pb_6$ в ориентация [324] от образец със състав $9,5MoO_3.63,5PbO.27,0B_2O_3$.

$B_2Mo_1O_{12}Pb_6$	hkl	d [Å]
[324]	(0 $\bar{2}$ 1)	3.066
78.40°	($\bar{4}$ 03) _f	2.971
a = 18.4460Å	($\bar{4}$ 22)	2.837
b = 6.3560Å	($\bar{4}$ 24)	1.947
c = 11.6570Å		

В образеца, съдържащ 14,3мол. % MoO_3 , също са идентифицирани монокристали от $B_2Mo_1O_{12}Pb_6$, (фигура 28), но в ориентация [172] (Таблица 12) и със сходни размери като тези в образец, съдържащ 9,5мол. % MoO_3 .

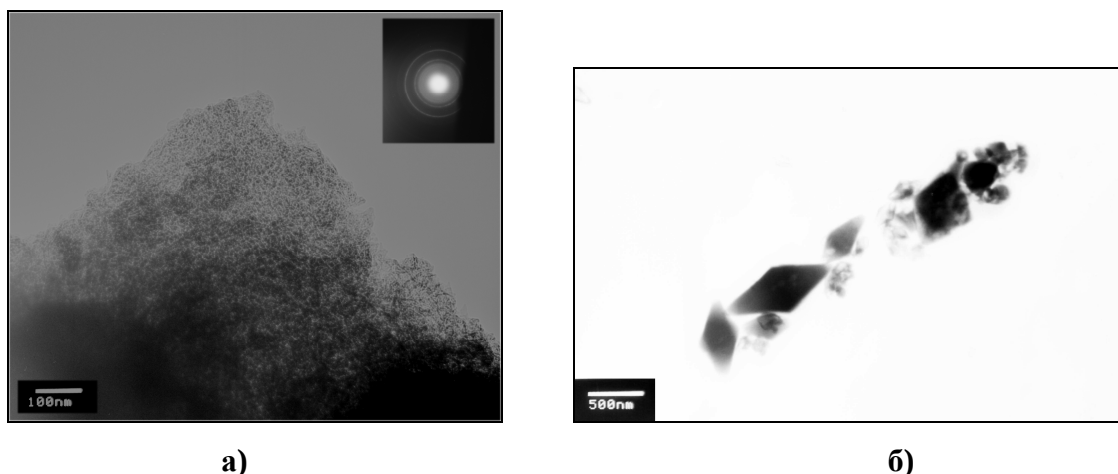


Фиг. 28. ТЕМ микрофотография на образец със състав $14,3MoO_3.61,9PbO.23,8B_2O_3$ и електронна микродифракция на монокристал от $B_2Mo_1O_{12}Pb_6$ в ориентация [172].

Таблица 12. Данни от електронна микродифракция на монокристал от $B_2Mo_1O_{12}Pb_6$ в ориентация [172] от образец със състав $14,3MoO_3.61,9PbO.23,8B_2O_3$.

$B_2Mo_1O_{12}Pb_6$	hkl	d [Å]
[172]	(20 $\bar{1}$) _f	7.233
85.74°	(3 $\bar{1}$ 2)	3.521
a = 18.4460Å	(1 $\bar{1}$ 3)	3.263
b = 6.3560Å	(5 $\bar{1}$ 1)	3.077
c = 11.6570Å		

В последния синтезиран и изследван образец от тройната система, съдържащ 19,2мол. % MoO_3 , също се наблюдават нанокристали (фигура 29а) и микрокристали с размер около 1µm (фигура 29б). Данните от електронната микродифракция (Таблица 13) показват, че това са $B_2Mo_1O_{12}Pb_6$ и $PbMoO_4$.



Фиг. 29. ТЕМ микрофотография и електронна микродифракция на образец със състав $19,2\text{MoO}_3 \cdot 60,3\text{PbO} \cdot 20,5\text{B}_2\text{O}_3$.

Таблица 13. Данни от електронна микродифракция на образец със състав $19,2\text{MoO}_3 \cdot 60,3\text{PbO} \cdot 20,5\text{B}_2\text{O}_3$.

№	d [Å]	Относителен интензитет	$\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ PDF 98-042-0558 hkl	PbMoO_4 PDF 74-1075 hkl
1.	2.362	m	223	114
2.	1,982	s	132	-
3.	1.407	s	427	127, 118
4.	1.147	w	553	237, 318

s – силен
m – среден
w – слаб

Резултатите от ТЕМ анализа на синтезираните стъклокристални материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ потвърждават данните от РФА. При съдържание на MoO_3 до 14,3мол. % преобладаващата кристална фаза е $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$, като ТЕМ анализът показва присъствие на отделни монокристали. При съдържание от 19,2мол. % MoO_3 електронографски също се идентифицира кристалната фаза PbMoO_4 .

5. Инфрачервена спектроскопия

Предмет на изследване са абсорбционните молекулни спектри на всички композити на основата на матрица, получена чрез топене и на стъклокристалните материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$.

За да се интерпретира възможно най-точно структурата на изследваните образци, получените резултати са сравнени с известните до момента данни за ИЧ спектрите на

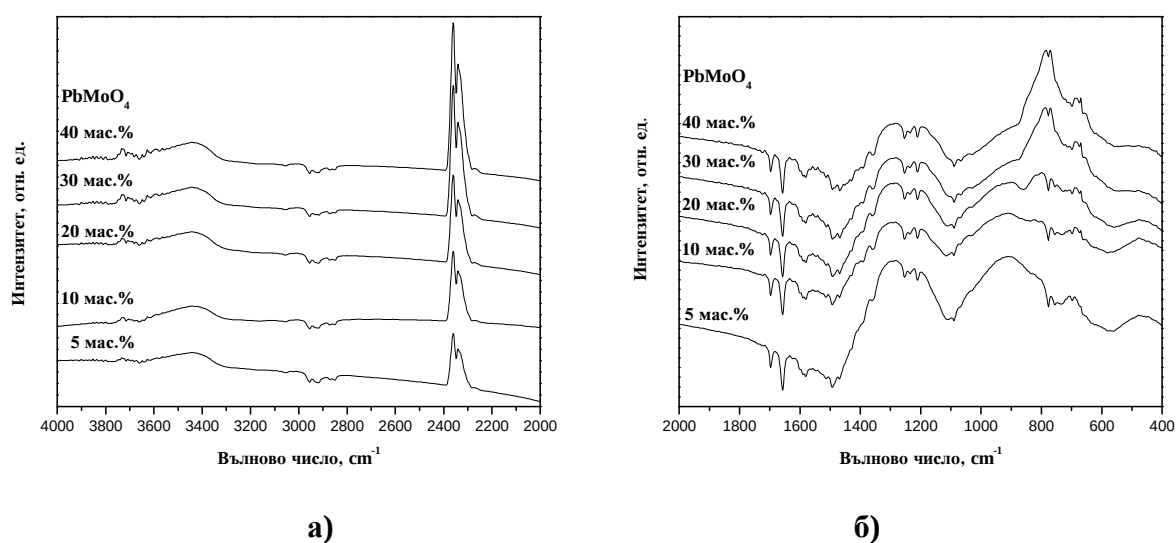
образци от системата $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, от други бинарни боратни системи, от системата $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ и от други системи с участието на B_2O_3 и MoO_3 .

Отново, както и при гела, е изследвана средната инфрачервена област от 400 до 4000cm^{-1} , като спектрите са разделени на две основни области – първата от 400 до около 2000cm^{-1} (фигури 30б и 31б) и втората от 2000 до 4000cm^{-1} (фигури 30а и 31а).

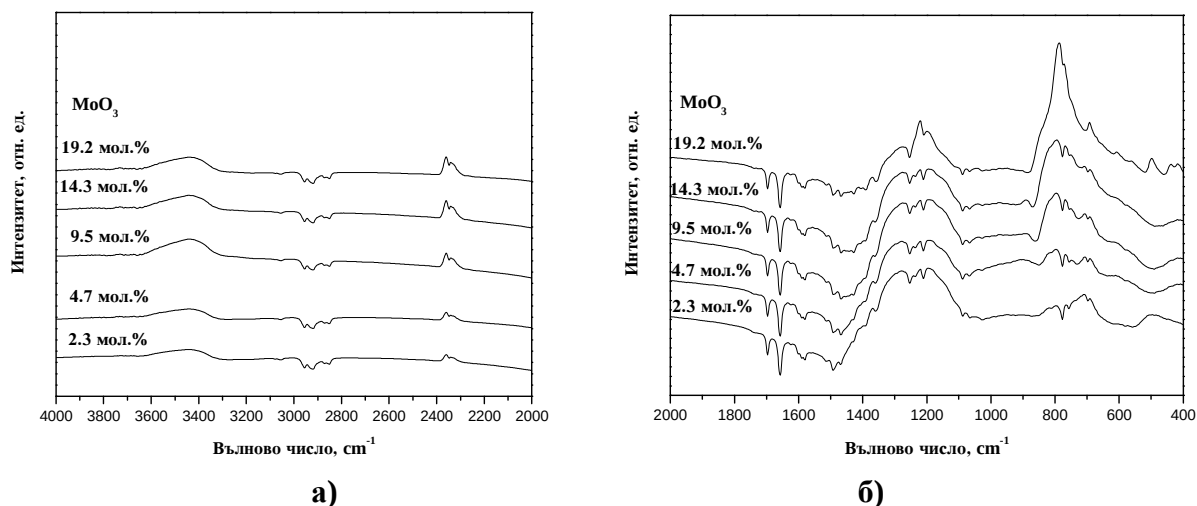
При анализа на втората област от вибрационните спектри се вижда, че те много си приличат. В областта, обхващаща $3600\text{-}3300\text{cm}^{-1}$, е разположено широко плато с максимум при около 3440cm^{-1} , свързано с присъствието на ОН-групи. С промяна на състава на образците не се наблюдава промяна на интензитета на тази ивица.

Наблюдаваният дублет при около 2350cm^{-1} се свързва с CO_2 от атмосферата. При композитите той има по-голям интензитет отколкото при стъклокристалните материали от тройната система. Освен това се забелязва нарастване на интензитета с увеличаване съдържанието на PbMoO_4 в композитите и на MoO_3 в тройната система.

Спектрите в интервала $1700\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ в първата област също много си приличат и се дължат на неизбежната влага при приложения метод на таблетки с KBr при ИЧ анализа.



Фиг. 30. ИЧ абсорбционни спектри на композити на основата на матрица, получена чрез топене.

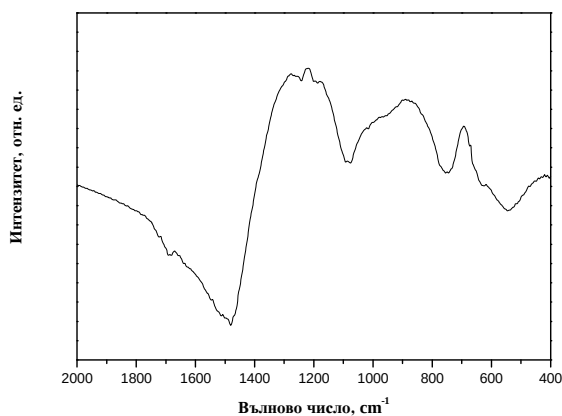


Фиг. 31. ИЧ абсорбционни спектри на стъклокристални материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$.

За по-лесно интерпретиране на получените спектри, особено на композитните материали, ще ги сравним със спектъра на матрицата от $2\text{PbO.B}_2\text{O}_3$ получена чрез топене – фигура 32.

Първата прилика е свързана с трите обособени области:

- $750\text{-}600\text{cm}^{-1}$;
- $1100\text{-}800\text{cm}^{-1}$;
- $1350\text{-}1150\text{cm}^{-1}$.



Фиг. 32. ИЧ абсорбционен спектър на матрица, получена чрез топене.

В първата област се откроява ивицата при 690cm^{-1} , която се приписва на деформационни колебания на мостовите връзки В-О-В на VO_3 -групи. Тя запазва интензитета си с добавяне и увеличаване на съдържанието на PbMoO_4 .

В третата област $1350-1150\text{ cm}^{-1}$, ивиците, които се дължат на различни валентни колебания на VO_3 -групи (от мостови и немостови тип), също запазват интензитета си. Ивицата при 1198 cm^{-1} се получава от асиметричните валентни колебания на B-O и/или VO^- връзки в боратни триъгълници (BO_3 и $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) от пиро- и ортоборатни групи (O : кислороден атом, свързващ два борни атома; O^- : немостови кислороден атом). Ивицата при 1220 cm^{-1} се приписва също на асиметричните валентни колебания на VO^- връзки в VO_3 единици от пиро- и ортоборатни групи, а тази при 1240 cm^{-1} – на немостови VO_3 триъгълници. Най-интензивната ивица при 1296 cm^{-1} се асоциира с вибрациите на B-O пръстени, съставени от свързани с мостови кислороден атом VO_3 - и VO_4 -групи.

За разлика от тях, във втората област, свързана с валентните колебания на VO_4 -групи, рамото при около 910 cm^{-1} намалява интензитета си с увеличаване на съдържанието на PbMoO_4 , което е свързано с намаляване количеството на суперструктурните единици (VO_3+VO_4), съответно на VO_4 -групите. Това може да се дължи на увеличаване на съдържанието на PbO спрямо B_2O_3 , поради разтваряне на част от PbMoO_4 .

В потвърждение на това е и увеличаване на интензитета на ивицата при 670 cm^{-1} , която съответства на вибрациите на Pb-O връзките от PbO_4 -пирамидални единици. В комбинация с предходната ивица, за разтваряне на оловния молибдат говори и наличието на рамо в интервала $820-800\text{ cm}^{-1}$, което е показателно за участието на молибдена в стъклената матрица като деформирани изолирани MoO_4 тетраедри. Също така, слабоинтензивните ивици при 418 cm^{-1} и 623 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към симетричните колебания на връзката Mo-O-Mo .

Във връзка с това прави впечатление и намаляването на интензитета на ивицата при 706 cm^{-1} , която отговаря на деформационните колебания на B-O-B връзките. Друга ивица, която се наблюдава в тази област е при 650 cm^{-1} . Тя се дължи на Pb-O-B деформационни колебания. Наличието на тези връзки се потвърждава и от присъствието на ивици при 480 cm^{-1} , която също намалява интензитета си. Следователно, в този случай PbO може да се разглежда като мрежообразувател, заемащ междинните пространства на $[\text{VO}_3]$ единиците под формата на Pb^{2+} йони.

Абсорбционните ивици при по-висока честота $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ се приписват на Pb-O асиметричните деформационни колебания в $[\text{PbO}_n]$ тетраедрични структурни единици.

Наблюдават се и няколко ивици, които отличават спектрите на композитните материали от спектъра на матрицата. Най-открояващ се е дублета при 790 cm^{-1} и 770 cm^{-1} , чийто интензитет нараства с увеличаване на съдържанието на PbMoO_4 . Той се дължи на Mo-O антисиметрични деформационни колебания (ν_3) на MoO_4^{2-} тетраедри от PbMoO_4 .

Изследванията на ИЧ абсорбционните спектри на стъклокристалните материали от тройната система $\text{MoO}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ показват, че при увеличение на съдържанието на MoO_3 се променят ивиците в ИЧ-спектъра, както следва:

Интензивността на ивиците, разположени в областта между 580 и 400cm^{-1} , може да се обясни като се има предвид, че има припокриване на вибрациите на Pb-O връзките в $[\text{PbO}_4]$ структурните единици с ивиците на Mo-O връзки в деформирани $[\text{MoO}_4]$ структурни единици. Трябва да се отбележи, че тъй като съдържанието на MoO_3 е по-малко от 50 мол. %, няма възможност за образуване на MoO_6 октаедри.

Интензитетът на ивицата при 418cm^{-1} , която се асоциира със симетричните вибрации на Mo-O-Mo връзките, нараства.

В образеца с 19,2 мол. % MoO_3 се появява нов пик при $\sim 500\text{cm}^{-1}$, който се свързва с B-O-B (и Pb-O-B) огъвания и деформации на боратните пръстени. Силно нараства пика при 690cm^{-1} , който се приписва на Pb-O-B деформационни колебания, докато пика при 706cm^{-1} , който се асоциира с деформационни колебания на B-O-B връзките в BO_3 -триъгълниците от пентаборатни групи, изчезва. Също така силно изразена става ивицата при $\sim 790\text{cm}^{-1}$, която се определя от валентните колебания на $[\text{MoO}_4]^{2-}$ аниони. Това показва, че не се запазват връзките в матрицата и се налага компенсация. Такива $[\text{MoO}_4]^{2-}$ аниони са лесно достъпни за компенсация на заряда от оловни йони в сравнение с $[\text{BO}_3]$ структурни единици и водят до образуването на кристалната фаза PbMoO_4 , защото $[\text{MoO}_4]^{2-}$ анионите (2.35) имат по-висока електроотрицателност отколкото $[\text{BO}_4]^{1-}$ анионите (2.10). Този резултат е свързан с увеличаване на интензитета на рентгеновите дифракционни пикове, съответстващи на кристалната фаза PbMoO_4 . Въз основа на тези експериментални резултати, ние предлагаме следната възможна реакция:



Липсва рамото около 910cm^{-1} свързано с валентните колебания на BO_4 групи.

С увеличаване на съдържанието на MoO_3 ивицата при 1220cm^{-1} , приписвана на асиметрично валентно колебание на BO_3^{3-} в мета- и ортоборатни единици, се увеличава постепенно.

Сравнение между относителните интензитети на ивици, принадлежащи на BO_3 и BO_4 единици могат да доведат до предположението, че MoO_3 запазва преимуществото на BO_3 единици в стъклената мрежа на всички изследвани състави. Това е в добро съгласие с резултатите от други изследвания, в които е установено, че в трикомпонентни боромолибдатни системи, съдържащи йони на преходни метали (W^{6+} , V^{5+} , Mo^{6+}), те не

стимулират образуването на VO_4 единици, а също така не са налице силни връзки Mo-O-V . Липсата на връзка между MoO_n и VO_n полиедри в аморфната мрежа е причината за високата тенденция за течно фазово разслояване в състави, съдържащи едновременно V_2O_5 и MoO_3 . Очевидно Pb^{2+} йоните реализират връзката между несъвместимите боратни и молибдатни структурни единици и те са отговорни за образуване на хомогенни прозрачни стъкла.

Анализът на инфрачервените спектри показва, че MoO_3 предизвиква структурните промени, които се състоят в преход от непрекъсната оловно-боратна мрежа към непрекъсната молибден-оловно-боратна мрежа с взаимносвързани чрез Pb-O-V , Pb-O-Mo и V-O-V мостови връзки.

Ивиците при 418, 438, 500, 560, 608, 690, 800 и 1220cm^{-1} могат също така да се дължат на вибрациите на решетката на $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{VO}_3)_2\text{MoO}_4$.

Друго, което прави впечатление е, че за състави със съдържание на 4,7 мол. %, 9,5 мол. % и 14,3 мол. % MoO_3 ИЧ абсорбционните спектри се различават от тези на състави с 2,3 мол. % и 19,2 мол. % MoO_3 и от тези на композитните материали по това, че липсва ивицата около 500cm^{-1} . Тя се асоциира с деформационните колебания на Pb-O-V . Това може да означава, че броят на тези връзки намалява значително.

6. Изследване на някои физикохимични свойства

Определени са някои физикохимични свойства като плътност и моларен обем и е изследвана тяхната зависимост от състава.

Плътността на образците е определена по пикнометричен метод. Тъй като съставите съдържат V_2O_5 , който е хигроскопичен, като еталонна имерсионна течност е използвана органична течност – толуол, чиято плътност при температура 25°C е $0,8623\text{g/cm}^3$. Плътността е пресметната по формулата:

$$\rho = \frac{m}{m + m_1 - m_2} \rho_1, \quad (3)$$

където ρ е плътността на образеца;

m – масата на образеца;

m_1 – масата на пикнометъра, пълен с течност;

m_2 – масата на пикнометъра, пълен с течност и потопеният образец;

ρ_1 – плътността на течността при температурата, при която се извършват измерванията.

Относителната грешка при измерването на плътността е $\pm 2\%$.

На базата на плътността са пресметнати стойностите на моларния обем на образците по формулата:

$$V_m = \frac{1}{\rho} \sum_i c_i M_i, \quad (4)$$

където V_m е моларният обем на образца;

ρ – плътността на образца;

c_i – молната част на i -тия компонент;

M_i – моларната маса на i -тия компонент.

Стойностите на плътността и моларния обем на композитните образците са представени в Таблица 14.

Зависимостите на плътността и моларния обем на композитните материали от съдържанието на $PbMoO_4$ са представени на фигури 33 и 34.

От получените резултати се вижда, че при образца със съдържание на 10мас. % $PbMoO_4$ плътността намалява, а след това с увеличаване на съдържанието на $PbMoO_4$

Таблица 14. Плътност (ρ) и моларен обем (V_m) на композитните материали.

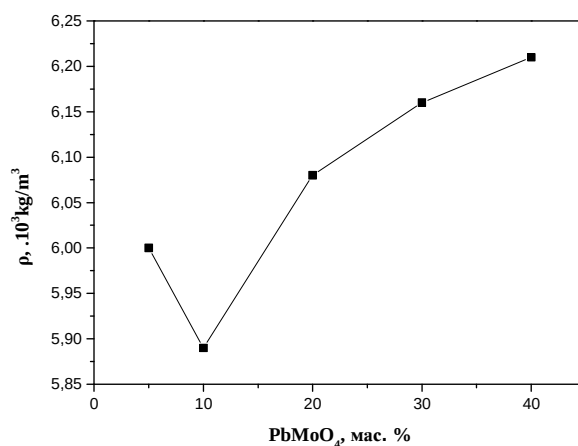
Състав, мас. %	Плътност ρ , $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	Моларен обем V_m , $\cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
95% ($2PbO \cdot B_2O_3$), 5% $PbMoO_4$	6,00	2,876
90% ($2PbO \cdot B_2O_3$), 10% $PbMoO_4$	5,89	2,939
80% ($2PbO \cdot B_2O_3$), 20% $PbMoO_4$	6,08	2,865
70% ($2PbO \cdot B_2O_3$), 30% $PbMoO_4$	6,16	2,846
60% ($2PbO \cdot B_2O_3$), 40% $PbMoO_4$	6,21	2,842

стойностите на плътността постепенно се увеличават. Този резултат е в съответствие с резултатите от ИЧ-спектроскопията, които показват, че при съдържание на 10мас. % $PbMoO_4$ става промяна в структурата на матрицата – рамото при около 910cm^{-1} намалява интензитета си, което е свързано с намаляване количеството на BO_4 -групите. Самите стойности са по-ниски от тези на изходните материали:

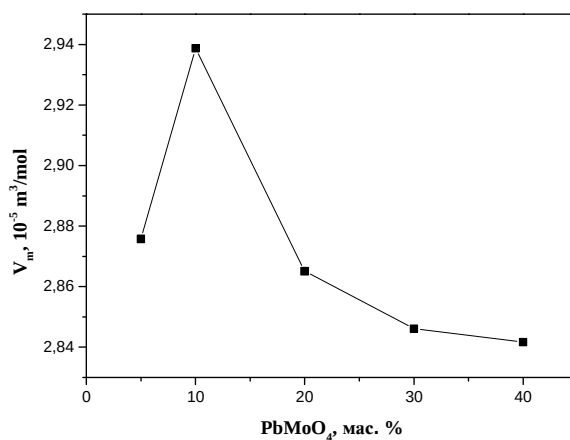
$$\rho = 6,61 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \text{на стъкло със състав } 67\text{mol}\%PbO - 33\text{mol}\%B_2O_3,$$

$\rho = 6,92 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ на кристален PbMoO_4 ,

което може да се обясни със съществуването на дефекти в стъкловидната матрица. Както беше установено чрез ИЧ-спектроскопията част от PbMoO_4 се разтваря и молибденът участва в мрежата на стъкловидната матрица под формата на деформирани, изолирани MoO_4 тетраедри, а Pb^{2+} йоните заемат междинните пространства на $[\text{VO}_3]$ единиците.



Фиг. 33. Зависимост на плътността на композитните материали от съдържанието на PbMoO_4 .



Фиг. 34. Зависимост на моларния обем на композитните материали от съдържанието на PbMoO_4 .

При измерване на плътността на композитни материали, получени чрез пресоване, спичане и топене е установено, че стойностите ѝ намаляват с нарастване на съдържанието на PbMoO_4 (Таблица 15).

Таблица 15. Плътност (ρ) на композитни материали, получени по друга схема.

Състав, мас. %	Начин на получаване	Плътност ρ , $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
95% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.)	5,93
90% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 10% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.)	4,85
80% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 20% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.) топене (800°C , 10 мин.)	5,91
60% ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 40% PbMoO_4	пресоване, спичане (400°C , 30 мин.) топене (800°C , 10 мин.)	5,64

Това се дължи на образуването на микропори в обема им по време на спичането, когато между частиците остава газовата фаза. Така те съдържат три фази: стъкло като матрица, газ в шуплите и нано- и микроразмерни кристали.

Сравнявайки тези резултати със стойностите за плътността на образците, получени чрез топене, може да се заключи, че при прилагане на метода на топене са намалени газовите включения и образуването на микропори в крайните материали.

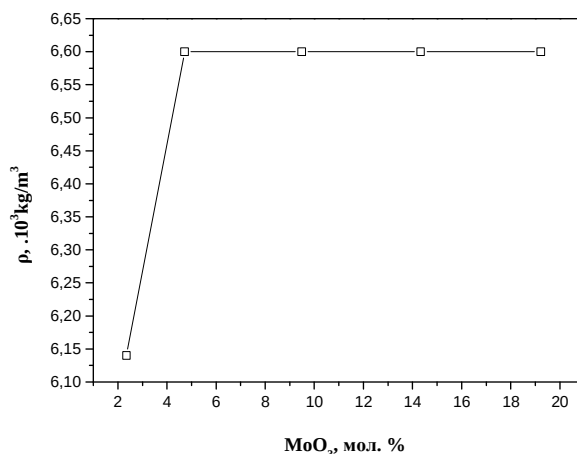
Моларният обем на изследваните образци намалява с увеличаване на плътността.

Получените стойности на плътността и моларния обем на стъклокристалните материали са представени в Таблица 16.

Таблица 16. Плътност (ρ) и моларен обем (V_m) на стъклокристалните материали.

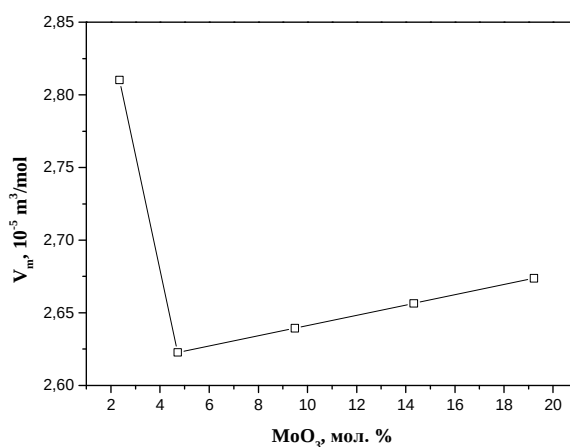
Състав, мол. %	Плътност ρ , $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	Моларен обем V_m , $\cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
$2,3\text{MoO}_3 \cdot 65,9\text{PbO} \cdot 31,8\text{B}_2\text{O}_3$	6,14	2,810
$4,7\text{MoO}_3 \cdot 65,1\text{PbO} \cdot 30,2\text{B}_2\text{O}_3$	6,60	2,623
$9,5\text{MoO}_3 \cdot 63,5\text{PbO} \cdot 27,0\text{B}_2\text{O}_3$	6,60	2,639
$14,3\text{MoO}_3 \cdot 61,9\text{PbO} \cdot 23,8\text{B}_2\text{O}_3$	6,60	2,656
$19,2\text{MoO}_3 \cdot 60,3\text{PbO} \cdot 20,5\text{B}_2\text{O}_3$	6,60	2,674

Зависимостта на плътността и моларния обем на стъклокристалните материали от съдържанието на MoO_3 са представени на фигури 35 и 36.



Фиг. 35. Зависимост на плътността на стъклокристалните материали от съдържанието на MoO₃.

Установено е, че плътността на получените стъклокристални материали не се влияе силно от нарастването на съдържанието на MoO₃. Стойностите ѝ варират от 6,14.10³kg/m³ за образец със съдържание от 2,3мол. % MoO₃ до 6,60.10³kg/m³ за останалите образци. Тези стойности са по-високи от стойностите на плътността на композитните материали с идентичен състав. Това може да се обясни с факта, че в тези състави, чрез РФА и електронна микродифракция са идентифицирани две кристални фази – V₂Mo₁₀O₁₂Pb₆ и PbMoO₄ (ρ=7,546.10³kg/m³ на кристален (Pb₃O)₂(VO₃)₂MoO₄,[225]). Освен това, запазването на плътността с увеличаване на съдържанието на MoO₃ от 4,7мол. % до 19,2мол. %, може да се дължи на няколко причини.



Фиг. 36. Зависимост на моларния обем на стъклокристалните материали от съдържанието на MoO₃.

Според данните от ИЧ-спектрите на тези материали, настъпва промяна в структурата на матрицата от състав с 2,3мол.% MoO₃ към следващите състави. При

замяната на оловни йони от молибденови йони, молибденовите йони ще заемат междини в мрежата на стъклото. Размерите на междините ще имат близки стойности, защото оловните и молибденовите йони имат близки стойности на йонните радиуси. Комбинирайки резултатите от РФА, електронната микродифракция и ИЧ-спектроскопия се вижда, че с увеличаване на съдържанието на MoO_3 се увеличава количеството на кристали PbMoO_4 , които имат по-малка плътност от кристалите $\text{B}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$.

Изводи и приноси

1. За пръв път чрез техниката на инкорпориране на прахообразен кристален PbMoO_4 в стъкловидна матрица със състав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, получена чрез топене и зол-гелен метод, са получени композити.
2. Доказано е, че по време на термичната обработка на гела при 350°C се отделят органичните компоненти и се получава гелно стъкло. Над 500°C започва процес на кристализация. Рентгенографски е доказано образуването на кристалната фаза $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. С помощта на ИЧ спектроскопия са определени основните структурни единици, които участват в изграждането на аморфната мрежа – BO_3 и BO_4 в суперструктурни единици и PbO_n полиедри.
3. Проведените ТЕМ изследвания показват някои разлики в структурната еволюция на композитни материали на основата на топена и зол-гелна матрица. Тези на основата на гелна матрица се характеризират с по-добра микроеднородност и по-слаба тенденция към кристализация на матрицата и водят до образуване на добре развити микрокристали PbMoO_4 . При използване на топена матрица се образуват равномерно разпределени нанокристали.
4. ИЧ спектроскопските изследвания на композитни материали на основата на топена матрица показват, че в резултат на разтваряне на част от PbMoO_4 , намалява количеството на BO_4 -групите, съответно на суперструктурните единици ($\text{BO}_3 + \text{BO}_4$), и молибденът участва в стъклената матрица като деформирани изолирани MoO_4 тетраедри, което улеснява склонността ѝ към кристализация.
5. Установяно е, че в стъклокристалните материали от системата MoO_3 - PbO - B_2O_3 с висока концентрация на PbO и съдържание на MoO_3 до 20 мол. % MoO_3 играе двойна роля: 1) молибденовите йони в Mo^{6+} състояние участват в стъклената мрежа с изолирани MoO_4^{2-} структурни единици в ниски концентрации; 2) MoO_3 като модификатор намалява образуването на $[\text{BO}_4]$ структурни единици, тъй като модифицираните $[\text{BO}_3]$ единици, съдържащи една или повече В-О-Рb връзки, не са

в състояние да приемат четвърти кислороден атом и води до образуването на кристалните фази $\text{V}_2\text{Mo}_1\text{O}_{12}\text{Pb}_6$ и PbMoO_4 .

6. За пръв път са синтезирани стъклокристални материали, които съдържат наноразмерни поликристали $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{BO}_3)_2\text{MoO}_4$ и микроразмерни монокристали $(\text{Pb}_3\text{O})_2(\text{BO}_3)_2\text{MoO}_4$ чрез топене. Съкратено е времето на синтез спрямо класическите методи от един месец за поликристален образец и една седмица за монокристален образец на 1 час.

I. Научни публикации по темата на дисертацията

1. **V. Lilova**, E. Kashchieva, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, „TEM investigations of lead-borate composites containing PbMoO_4 nanocrystals”, Adv. in Nat. Sc.: Theory and Applications, 2 (2) (2013) 21.
2. **V. Lilova**, E. Kashchieva, S. Vasilev, Y. Dimitriev, “Microstructural evolution in glass-crystalline materials containing lead molybdate crystals”, Adv. in Nat. Sc.: Theory and Applications, 3 (1) (2014) 1.

II. Участия в научни форуми с постери

1. **Vanya Ivanova**, Elena Kashchieva, Plamen Petkov, Yanko Dimitriev, “Preparation and structural investigation of gel glasses in the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ”, International Workshop on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics, 21-22 December 2011, Sofia, Bulgaria.
2. **V. Ivanova**, E. Kashchieva, S. Vasilev, Yanko Dimitriev, “Glass-crystalline and composite materials containing lead molybdate crystals”, Fourth National Crystallographic Symposium with International Participation, (NCS2012), November 1-3, 2012, Sofia, Bulgaria.
3. **V. Lilova**, E. Kashchieva, S. Vasilev, Y. Dimitriev, “Microstructural evolution in glass-crystalline materials containing lead molybdate crystals”, 2nd International conference on oxide and non-oxide materials for optoelectronics, Borovetz – Bulgaria, 19-22 December 2013.