

ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“

**ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА ХИМИЧНА ТЕХНОЛОГИЯ**

Ирена Петрова Костова

*Синтез и изследване на модифицирани цинк борофосфати,
дотирани със самарий*

АВТОРЕФЕРАТ

*на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен
„доктор“, област на висшето образование: 4. Природни науки, математика и
информатика; професионално направление 4.2. Химически науки;
докторска програма Технология на неорганичните вещества*

Научни ръководители:

Доц. д-р Данчо Тончев

Доц. д-р Георги Патронов

ПЛОВДИВ 2016

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет на катедра Химична технология при ПУ „Паисий Хилендарски“ (протокол № 99 от 13.04.2016).

Дисертацията е написана на 138 страници и съдържа 116 страници основен текст, 80 фигури, 8 таблици и 179 литературни източника.

Научно жури:

Проф. д.х.н. Владимир Стоянов Кожухаров

Проф. д.ф.н. Дориана Иванова Димова-Малиновска

Проф. д.х.н. Веселин Василев Димитров

Проф. д.ф.н. Тинко Александров Ефтимов

Доц. д-р Данчо Тончев Тончев

Заклучителното заседание ще се състои на **29.06.2016 год.** от часа в зала „Компас“ на ПУ „Паисий Хилендарски“. Материалите по защитата са на разположение в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

I. Въведение

Съвременният технологичен прогрес налага разработването на нови материали, особено в направления като медицина, енергетика, оптика и електроника. В тази връзка интересът е осезаем и дава предпоставки за висок технологичен напредък. Това е свързано най-вече с разработването на наноструктурни композиции със строго определени характеристики, високо качество, химически устойчиви, безопасни за околната среда и човека и рентабилни в икономически и технологичен аспект. Особено подходящи от гледна точка на изброените изисквания са кристалните, стъклокристалните и стъклените материали. В инфрачервената и лазерна оптика се използват кристали, които притежават изискуемите в тази област оптични показатели, но често самите те не са химически устойчиви и имат ограничено приложение. В електрониката и оптиката се използват стъкла, съдържащи токсични оксиди (оловен оксид например). Тези и редица други примери дават основание за проучване на нови стъклени и поликристални материали с по-широко практическо приложение, съдържащи предимно цинков оксид – сравнително евтин и достъпен материал, притежаващ уникални свойства (фотопроводимост, сензорен ефект и др.). Стъклата и поликристалните материали, дотирани с редкоземни метали притежават луминесцентни оптични свойства, което ги прави атрактивни в областта на оптиката, енергетиката и медицината. Този тип материали могат да намерят приложение като сцинтилатори, рентгенови детектори, слънчеви клетки, оптични материали.

Изложените предпоставки дават основание за фокусиране на дисертационния труд върху структурата, свойствата и приложението на многокомпонентни фосфатни системи с високо съдържание на цинк (ZnO и/или ZnF_2). Съставът на изучаваните системи е съобразен по множество показатели, които трябва да удовлетворят високите практически изисквания – механични, физични и оптични свойства, химическа устойчивост.

Съществуват данни за получаване на стъкло при максимална концентрация на ZnO 60mol% във фосфатни и борофосфатни материали, но не се открива информация за структурните промени, които настъпват над тази граница. Добавянето на редкоземни метали в тези матрици, както и влиянието им върху структурата и луминесцентните свойства, също е слабо изучено. Освен оптичните свойства са важни здравината, прозрачността, хомогенността и стабилността на изследваните материали в технически аспект. Липсва информация по отношение на химическата устойчивост на цинк – фосфатни системи. В малко литературни източници се откриват изследвания относно образуването на наноразмерни кристали в стъклени матрици с цел повишаване на разрешителната способност на материалите при евентуалното им приложение за рентгенови сцинтилационни детектори. Изследването на материалите под действието на рентгенови лъчи е свързано и с възможността им за приложение като рентгенови дозиметри, което е известно, но не е достатъчно проучено.

II. Цел и задачи

Целта на настоящия труд е получаване на модифицирани стъклени и стъклокристални борофосфатни материали и охарактеризирането на структурата и оптичните им свойства във връзка с тяхното приложение.

За осъществяване на целта се формират следните основни задачи:

1. Синтез и охарактеризиране на цинк – фосфатни материали с високо съдържание на цинков оксид, дотирани със самарий.
2. Получаване на прозрачни стъклени образци чрез добавяне на B_2O_3 в състава на матрицата, изследване на влиянието на концентрацията на Sm_2O_3 в избран състав и образуването на нанокристали чрез контролирано отгряване.
3. Изследване на възможността за въвеждане на флуориди в оксидната матрица с цел подобряване на йонизацията на Sm и охарактеризирането им с подходящи анализи.
4. Получаване на стронциеви (бариеви) борофосфатни композиции, дотирани със Sm_2O_3 , с цел индуциране на конверсия на самариевите йони под действието на рентгенови лъчи.
5. Изследване на възможността за приложение на получените материали в енергийни преобразуватели за слънчеви клетки, в рентгенови дозиметри и за защита на ценни документи.

III. Резултати

1. Синтез и охарактеризиране на $ZnO - P_2O_5: Sm$

Изследванията на тази система са свързани с изясняване на структурата от гледна точка на високото съдържание на ZnO и с влиянието на редкоземни йони. В тази връзка синтезирането на богати на ZnO материали и изследването на структурните промени от една страна по отношение на ZnO и от друга с повишаващото се съдържание на Sm_2O_3 е целенасочено, като се имат предвид слабо изучените композиционни зависимости и структурата на тази система. Въз основа на литературния преглед, образците са получени чрез високотемпературно топене ($950^\circ C$) на шихти със състав даден в таблица 1.

Таблица 1

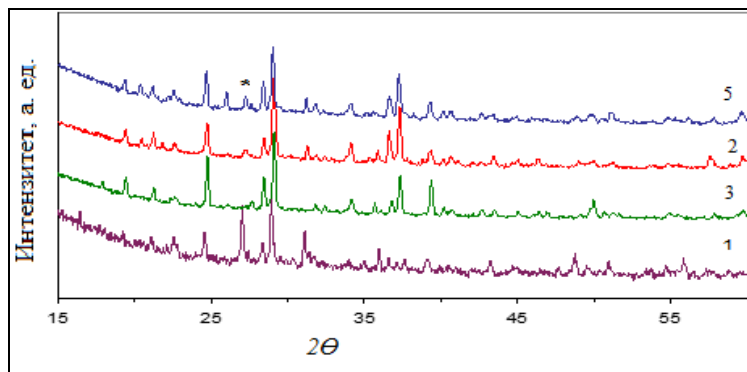
Състав и термофизични свойства на $ZnO - P_2O_5: Sm$ проби

Проба	ZnO, mol%	P_2O_5 , mol%	Sm_2O_3 , mol%	Tg, °C	Tc, °C	ρ , g/cm ³	Vm, cm ³
1	72,28	27,69	0,03	330,63	525,07	4,60	21,36
2	72,06	27,80	0,14	323,75	522,40	4,26	23,15
3	72,17	27,74	0,09	325,73	525,81	4,46	22,07
4	72,01	27,82	0,17	325,22	517,90	3,18	31,04
5	71,90	27,87	0,28	323,53	521,18	4,76	20,77

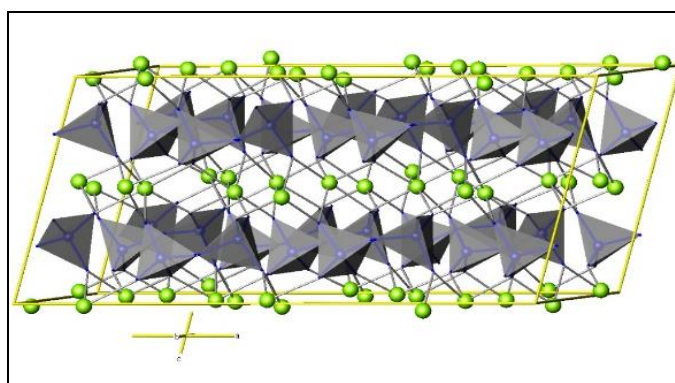
1.1. Изследване на структурата

Структурното охарактеризиране на получените образци е извършено с помощта на електронна микроскопия, рентгеноструктурен анализ и Раманова спектроскопия.

Рентгеноструктурният анализ е използван за идентифициране на фази, които присъстват в получените проби. Рентгеновата дифракция потвърждава, че всички те съдържат кристална фаза. Наблюдава се и наличие на силен фон, което се дължи на аморфна фаза, присъстваща в образците, което показва формиране на стъклокерамичен материал (фигура 1).



Фигура 1. Резултати от рентгеноструктурен анализ



Фигура 2. Структура на $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

На база на извършения рентгеноструктурен анализ е идентифицирана основната кристална фаза. Във всички проби тя е изоструктурна с $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (с $d = 3,61\text{\AA}$), софтуерно визуализирана и илюстрирана на фигура 2.

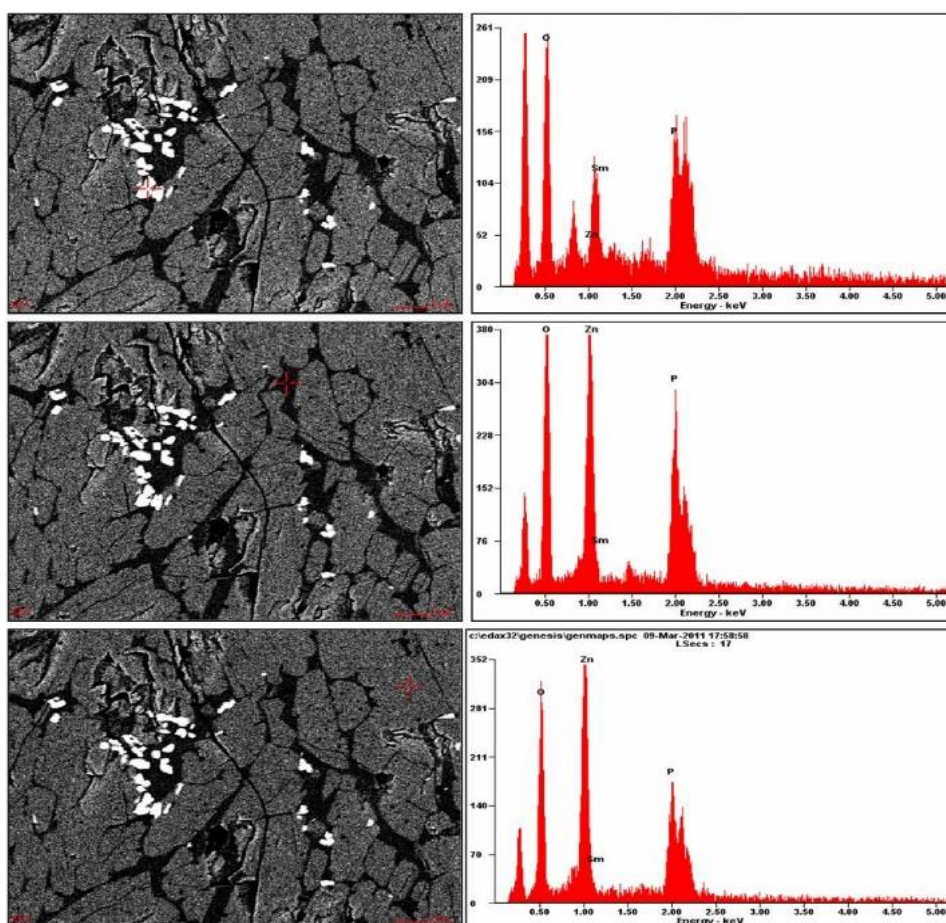
Фосфорните атоми, отбелязани с малки сини кръгове, се намират в PO_4 тетраедрите, показани в сиво. Цинковите атоми, представени като зелени кръгове, заемат две различни позиции в структурата. Едната е 5-координирана, а втората 6-координирана. Структурата се състои от слоеве на PO_4 тетраедри, редуващи се със слоеве на атомите на цинка.

Експериментално получените данни за параметрите на кристалната решетка на $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ са с максимално близки стойности с тези от литературата.

Известно е, че кристали от α -фаза на съединение на $\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в моларно отношение 2:1 (пирофосфат), израстват при бавното охлаждане на стопилка от точката на топене на пирофосфатът до 900°C . Следователно, въпреки промяната в съотношението на компонентите, при избраните условия на синтез, компонентите се преразпределят, образувайки кристална фаза в областта на пирофосфата, а остатъкът образува аморфна фаза.

Извършеният електронномикроскопски анализ (фигура 3) показва наличието на три различни фази.

Първата фаза, в бял цвят съдържа самарий, кислород и фосфор. Тази фаза най-вероятно произхожда от частично реагирал Sm_2O_3 . Другите две фази съдържат цинк, самарий, кислород и фосфор в различни съотношения. Тъмносивата фаза съдържа по-малко цинк и поради това може да се заключи, че това е бедна на ZnO стъкловидна фаза (открита в термограмата на диференциално-сканиращата калориметрия). Тя съдържа около 3,56% самарий, разтворен в нея. Светло сивата, богата на ZnO фаза има различна концентрация на самарий в отделните области. Елементният състав на тази фаза е близък до този, който се очаква за $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дотиран със Sm . Може да се заключи, че светлосивата фаза съответства на кристален $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дотиран със Sm .

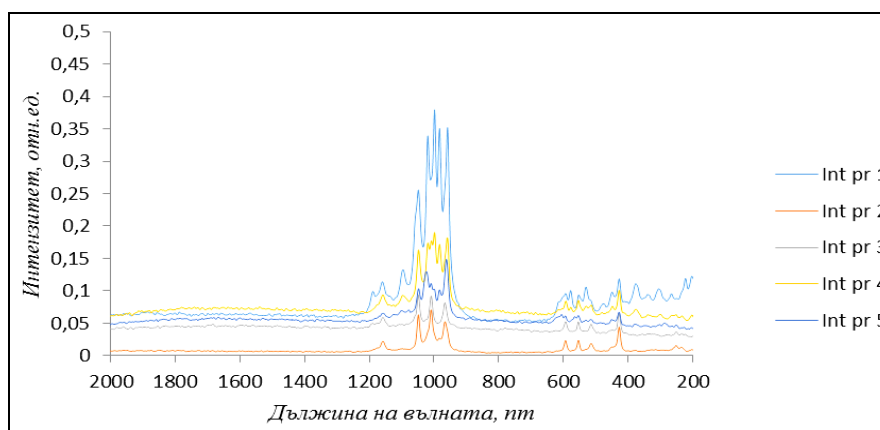


Фигура 3. Резултати от електронномикроскопския анализ за проба 5 (0,28 mol% Sm_2O_3)

Както се вижда от фигура 3 Sm_2O_3 – фаза (с разтворен P_2O_5) е напълно погълната от бедната на ZnO фосфатна фаза. Всъщност концентрацията на Sm намалява при преминаване от богатата на Sm_2O_3 фаза към богатата на ZnO – фосфатна фаза, докато концентрацията на Zn следва обратната тенденция. Тези наблюдения показват, че условията на синтез, използвани в извършените изследвания, фаворизират дотирането на Sm^{3+} в стъкловидната фаза. Аливалентната заместителна реакция, при която Sm^{3+} йони заместват Zn^{2+} в $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ е също очевидна, макар и по-малко ефективна.

Раман – спектрите на синтезираните проби (фигура 4), показват наличие на структурни звена на P_2O_5 и ZnO . Нискоинтензивните ивици от 350cm^{-1} до

600 cm^{-1} се дължат на свързване на фосфорните полиедри с цинкови единици (например тетраедъра ZnO_4). Ивиците при 950 – 970 cm^{-1} принадлежат на симетрични трептения на разтягане на немостовите кислородни атоми в PO_4 структурните единици. Ивицата при 1010 cm^{-1} се дължи на колебанията на разтягане на връзката P – O, а тази при около 1017 cm^{-1} се приписва на симетрични трептения на разтягане на P – O – P. При 1048 cm^{-1} се открива симетрично трептение на разтягане на немостовите кислородни атоми в PO_3 . Ивиците при 1170 – 1180 cm^{-1} са симетрични колебания на разтягане на O – P – O (средните PO_2 - структурни звена) във фосфатните вериги. Наблюдават се и слабоинтензивни ивици при 1158 cm^{-1} , които се дължат на симетрични трептения на разтягане на немостовите кислородни атоми в PO_2 .

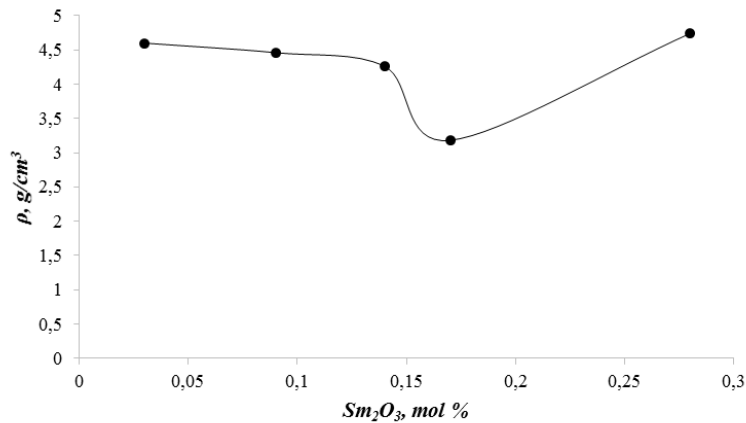


Фигура 4. Раман-спектри на проби 1 – 5

1.2. Определяне на плътност и молен обем

Промените в плътността (таблица 1 и фигура 5) могат да се обяснят с променящата се структура и състав на дотирания материал. Кристалната фаза $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, която присъства в стъклокерамиката има плътност 4,2 g/cm^3 , т.е. тя е много по-компактна от стъклената фаза. Измерванията за плътността сочат, че в малки концентрации, добавката Sm_2O_3 е разпределена в стъклената фаза в качеството на стъклен модификатор, който увеличава броя на немостовите кислородни атоми и увеличава поръзността на стъклото. Когато концентрацията на Sm_2O_3 нараства, броят на немостовите кислородни атоми се увеличава, което от своя страна улеснява образуването на много по-плътна кристална фаза на $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При концентрация на Sm_2O_3 0,28mol%, плътността на стъклокерамичния материал се увеличава рязко (фигура 5), което се дължи на увеличаване на кристалната фракция.

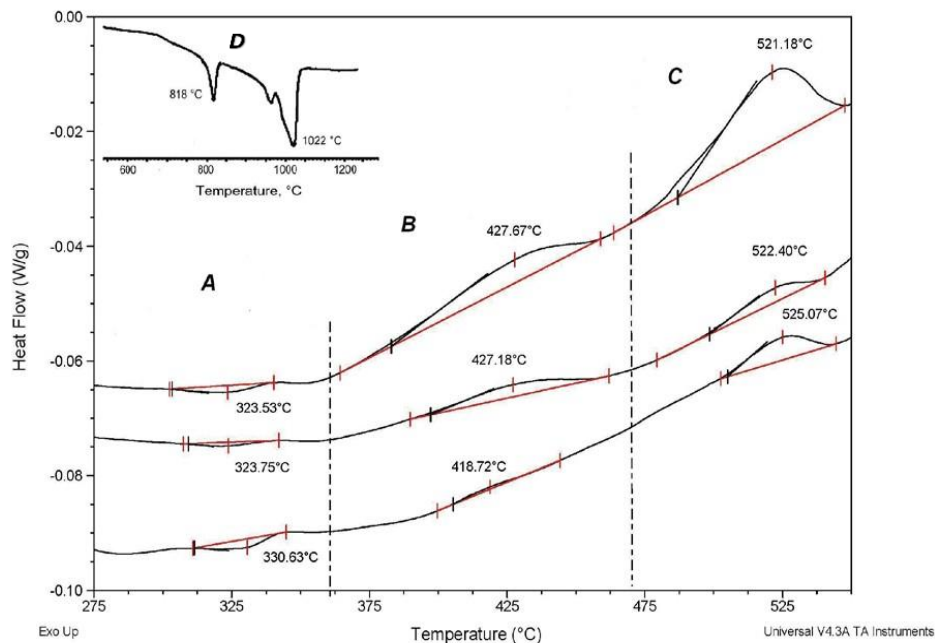
Стойностите за плътността на пробите са по-високи от тези съобщавани за цинк – фосфатни стъкла, дотирани със самарий по Егаiah и съавтори. Това може да се очаква, като се има предвид по-високата молна фракция на ZnO в синтезираните материали (> 70mol%), в сравнение със стъклата, проучени от Егаiah, където молната фракция на ZnO е до 60mol%.



Фигура 5. Зависимост на плътността от съдържанието на Sm_2O_3

1.3. ДСК на получените проби

На фигура 6 са представени термограмите на три от пробите (състав 1, 2 и 5). Всяка от тях показва ендотермичен пик при около $320^{\circ}C$ (област А), един екзотермичен при около $420^{\circ}C$ (област В), и втори при около $525^{\circ}C$ (област С). Ендотермичният пик се дължи на встъкляване на цинк – фосфатните композиции. Забележителното е, че температурите на встъкляване (T_g), които се наблюдават са по-ниски в сравнение с тези, наблюдавани в подобни композиции [73]. Например, T_g при около $460^{\circ}C$ се наблюдава при цинк – фосфатни стъкла, съдържащи 70mol% ZnO, а когато ZnO е намален до 35mol% T_g се понижава до около $360^{\circ}C$.



Фигура 6. ДСК на проби №1 ($0,03mol\% Sm_2O_3$ най-долу), 2 ($0,14mol\% Sm_2O_3$ по средата) и 5 ($0,28mol\% Sm_2O_3$ най-горе)

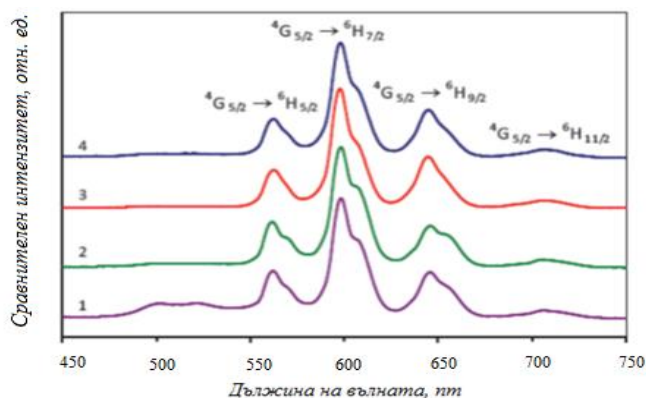
Резултатите получени от ДСК анализа на пробите, съдържащи Sm, показват, че стъклената фаза, която притежава T_g – ендоефект при около $324^{\circ}C$ (област А), е богата на P_2O_5 и е с ниско съдържание на ZnO.

Двата екзотермични ефекта са свързани с два кристализационни процеса. Всеки от тях е проведен в широк температурен диапазон, в някои случаи повече от 50°C. Това предполага отсъствието на ясно определени стехиометрични кристали по време на кристализацията. Най-вероятно, двата ефекта произлизат от две различни фракции на стъклената фаза. Реакцията при около 420°C показва зависимост от съдържанието на Sm₂O₃, а именно енталпията на кристализация се увеличава с нарастване на концентрацията му. Област D се отнася за областта на температурата на топене, която е близка до тази на α – Zn₂P₂O₇ (1014°C).

1.4. Фотолуминесцентен анализ

Активацията на Sm йон в цинк-фосфатната система може да бъде изследвана чрез възбуждане с източници на светлина в близката ултравиолетова област. Фотолуминесцентните спектри за проби 1 – 4 са измерени с две различни дължини на вълната на възбуждане 365nm и 405nm при стайна температура. Емисионните спектри при източник с $\lambda = 405\text{nm}$ са показани на фигура 7. Спектрите при 365nm показват широки ивици, центрирани около 600 nm без ясно определена форма (не са дадени).

На фигура 7 се наблюдават четири емисионни пика в областта 450 – 750 nm, които несъмнено се дължат на йоните Sm³⁺. Наличието на рамене на всяка емисионна ивица показва, че Sm³⁺ може да бъде в разтворен в различни среди, например в кристалната или в стъкловидната фаза. Въпреки това, както е обяснено по-горе, Sm³⁺ могат да заемат две различни места във фазата на кристала (една 5 – координирана и една 6 – координирана).



Фигура 7. Луминесцентни спектри на проби 1 – 4

Както се вижда на фигура 7, ивицата при 600nm, която съответства на оранжева емисия, е най-интензивна. В допълнение е измерена рентгенова луминесценция, когато пробите са поставени под рентгеново облъчване. В последния случай са записани същите спектри, дължащи се на емисии от Sm³⁺. Нито фотолуминесцентните, нито рентгенолуминесцентните спектри дават доказателства за наличието на Sm²⁺ йони, които излъчват в различни дължини на вълната. Следователно, бинарната ZnO-P₂O₅ система може да се счита за подходяща приемаща матрица за редкоземни йони, но в нея е невъзможно индуцирането на промяна на степента на окисление на самариевите йони под

въздействието на рентгенови лъчи. Този факт изключва възможността за приложение на материалите като рентгенови дозиметри. Освен това, получените образци не са прозрачни, което е необходимо условие за много приложения. Въпреки това, получените неорганични луминесцентни материали са ефективно средство за защита на ценни документи.

2. Получаване и изследване на $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3: Sm_2O_3$

2.1. Синтез на $71,81ZnO - 18-xP_2O_5 - xB_2O_3: 0,5Sm$

За получаване на прозрачни стъклокристални образци е необходимо да се промени матрицата чрез добавяне на добър стъклообразувател. Добавянето на B_2O_3 към цинк – фосфатната матрица увеличава възможността за получаване на материал с по-голяма част аморфна фаза. В тази връзка изследването е насочено към получаване на материали със същото високо съдържание на ZnO , като се проследява влиянието на B_2O_3 върху структурата и свойствата на системата. Освен това, с добавянето на B_2O_3 се цели увеличаване на прозрачността, химическата устойчивост, както и термична стабилизация на стъклата.

Шихтите са със състав даден в таблица 4.

Таблица 4

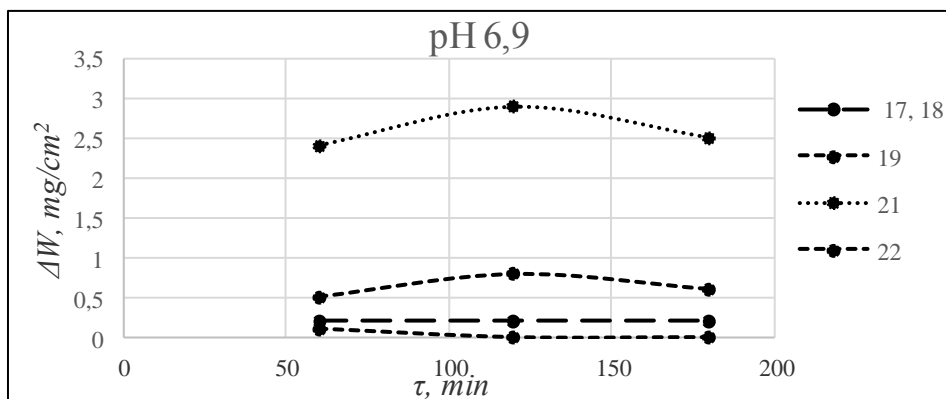
Състав на шихти и термофизични свойства на $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3$ проби

Проба	ZnO, mol%	B ₂ O ₃ , mol%	P ₂ O ₅ , mol%	Sm ₂ O ₃ , mol%	T _g , °C	ρ, g/cm ³	V _m , cm ³
17	72,31	13,86	13,84	–	543,00	2,157	40,87
18	72,31	9,69	18,00	–	524,94	2,035	43,98
19	72,31	18,00	9,69	–	558,19	2,023	42,09
20	71,81	13,86	13,84	0,50	551,94	1,888	47,40
21	71,81	9,69	18,00	0,50	533,30	1,861	49,65
22	71,81	18,00	9,69	0,50	532,60	1,887	45,83

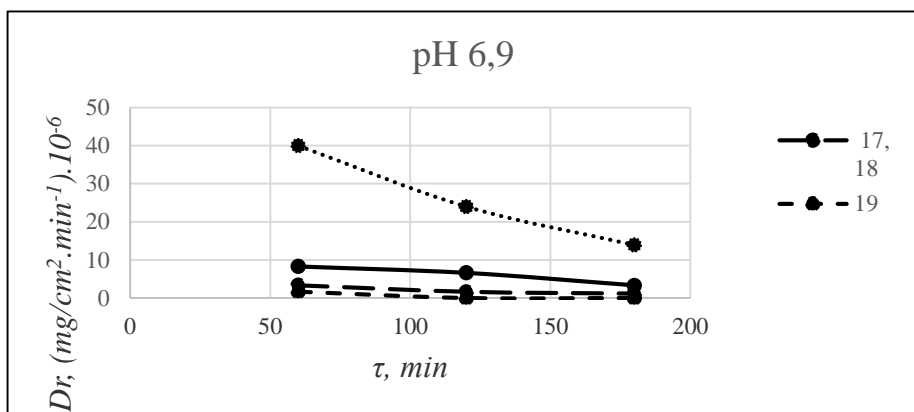
Изследването на плътността на пробите, получени по тройната $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3$ система (таблица 4) показва силно намаляване на стойностите в сравнение с тези, получени по двойната $ZnO - P_2O_5$ система (таблица 1). Когато се разглежда зависимостта от повишаващото се съдържание на B_2O_3 се наблюдава, че стойностите също нарастват, което се дължи на свиване на структурата и води до намаляване на молния обем (таблица 4).

2.2. Определяне на химическа устойчивост

За определяне на химическата устойчивост на образците в различни среди, се използват два показателя – промяната в масата (ΔW) и скоростта на разлагане (Dr). Промяната в масата ΔW при рН 6,9 е дадена на фигура 8. Както се вижда тя е незначителна, но се наблюдава еднаква тенденция за повечето проби – при 120 минути изменението е най-съществено. Анализирайки кривите от фигура 8 най-голяма промяна в масата се наблюдава при проба 21, а най-малка – при проба 19. Стойностите за проби 17 и 18 се припокриват и не се влияят от времето на престой в среда с рН 6,9.



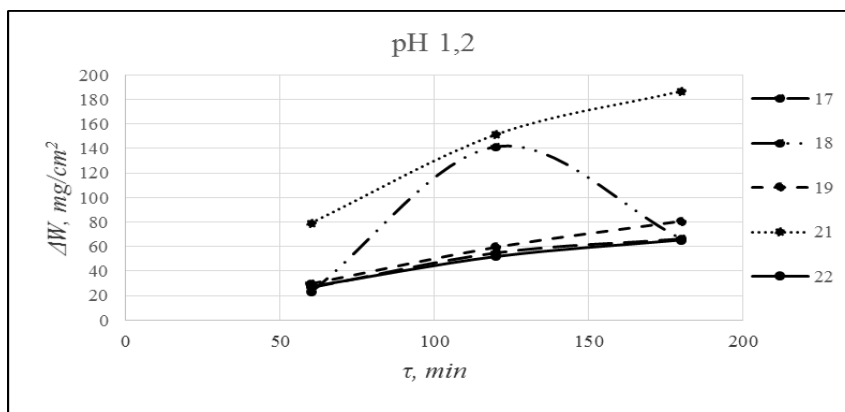
Фигура 8. Изменение на масата във времето при pH 6,9



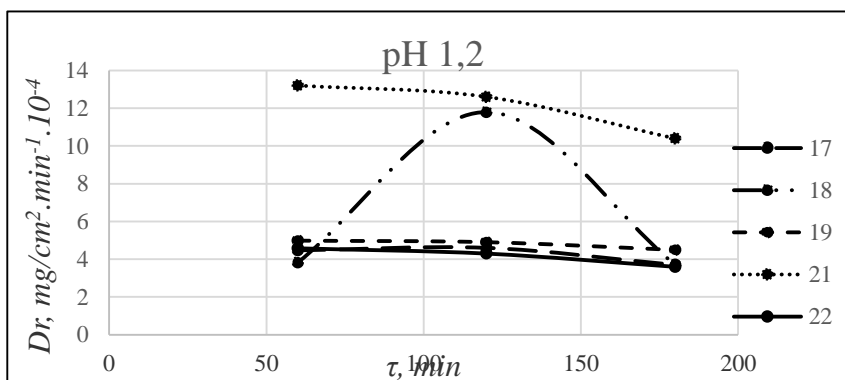
Фигура 9. Изменение на D_r във времето

Скоростта на разлагане (D_r) по-точно отразява устойчивостта на образците. На фигура 9 се наблюдава намаляване на D_r при всички проби с времето, като порядъка е 10^{-6} , което е съизмеримо с устойчивостта на фосфатните стъкла. Най-ниска скорост на разлагане, съответно най-висока устойчивост в неутрална среда, проявява проба със състав 19, т.е с най-високо съдържание на V_2O_3 от изследваните. По-висока устойчивост се открива при високо съдържание на V_2O_3 и в литературата.

В силно кисела среда (pH 1,2) стойностите на ΔW са значително по-високи в сравнение с тези, измерени в неутралната област, както може да се види на фигура 10. D_r също нараства, но стойностите остават в порядък от 10^{-4} за целия времеви диапазон (фигура 11). Проба 21, с най-ниско съдържание на V_2O_3 е с най-високи стойности за ΔW и D_r , което е ясна индикация за въздействието на V_2O_3 върху химическата устойчивост на образците.

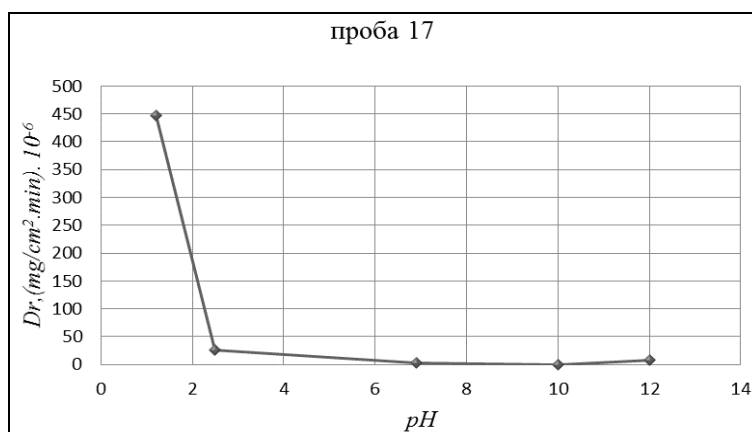


Фигура 10. Изменение на ΔW при pH 1,2



Фигура 11. Изменение на Dr при pH 1,2

На фигура 12 е дадена крива, проследяваща скоростта на разлагане на един образец при различно рН на средата. От изменението на скоростта може да се заключи, че в силно киселинна среда получените проби са слабо устойчиви, докато в неутралната и алкална области образците са устойчиви. За всички изследвани образци кривата следва същата тенденция като тази дадена на фигура 12.



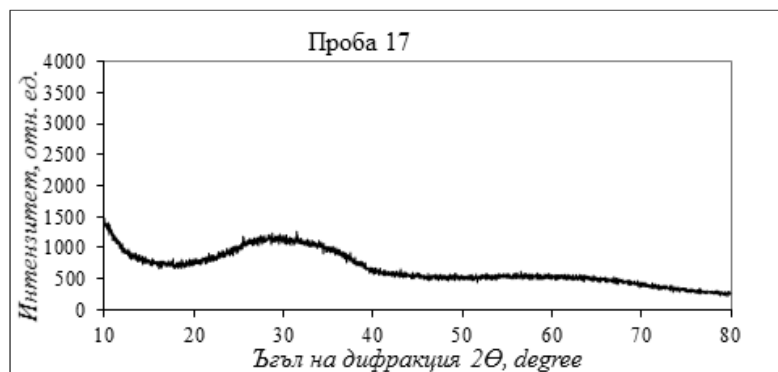
Фигура 12. Изменение на Dr при различно рН на средата

2.3. Рентгеноструктурен анализ

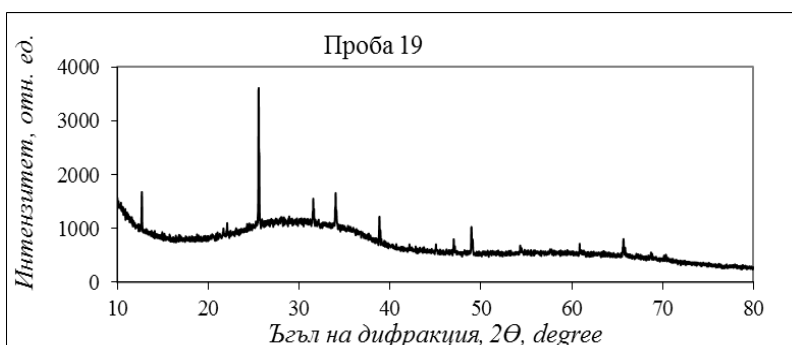
Структурно, влиянието на V_2O_3 е определено с помощта на рентгеноструктурен анализ. На фигура 13 е дадена рентгенограма на проба със състав 17, от която може да се забележи, че образецът е в предимно аморфно състояние с наличие на кристална фаза. При пробата с максимално съдържание на V_2O_3 от изследваните – 18mol% (състав 19) рентгенограмата на фигура 14 показва ясно израсналите кристали, които са едва забележими в проба със състав 17. Същите кристални фази се наблюдават и при състав 20 с наличие на самарий, които са идентифицирани от рентгенограмата на фигура 15 като: цинк-борат фосфат $Zn_3(VO_3)(PO_4)$ и цинков борат $\alpha-Zn_5V_4O_{11}$. Следователно, може да се отбележи, че съдържанието на V_2O_3 играе съществена роля в структурата на получените проби. Също така може да се твърди, че в определени граници на състава той участва като модификатор, а в други – като стъклообразувател.

2.4. ДСК

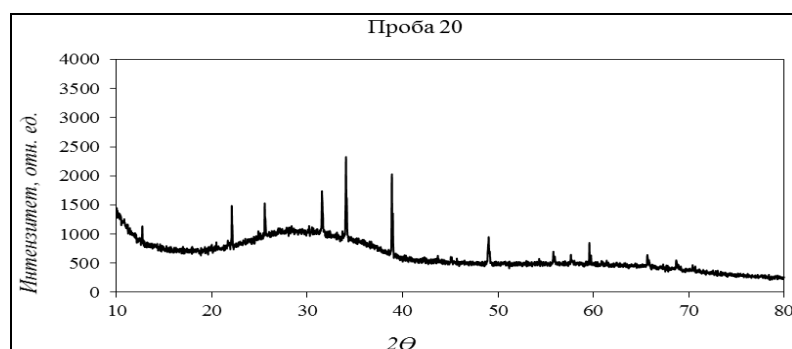
Изследвано е влиянието на V_2O_3 и върху термичните свойства на получените образци. Според термичния анализ, те първо, силно увеличават температурата на встъкляване (с около $200^\circ C$) с добавяне на V_2O_3 в системата; второ, при дотирането им със самарий, тази температура се покачва с още няколко градуса (таблица 4) и трето, съществува зависимост на температурата на встъкляване от съдържанието на V_2O_3 , както се вижда на фигура 16. Увеличаването на температурата на встъкляване на образците означава, че те се стабилизират, което явно е вследствие от добавянето на V_2O_3 в системата.



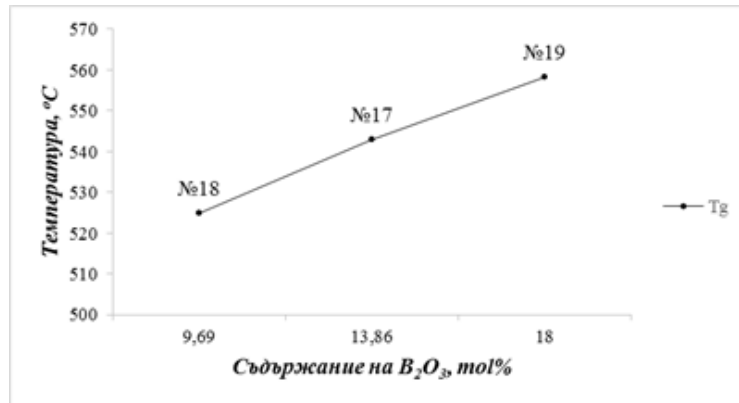
Фигура 13. Рентгенограма на проба 17 със състав $72,31ZnO-13,84P_2O_5-13,86V_2O_3$



Фигура 14. Рентгенограма на проба 19 със състав $72,31ZnO - 9,69P_2O_5 - 18V_2O_3$



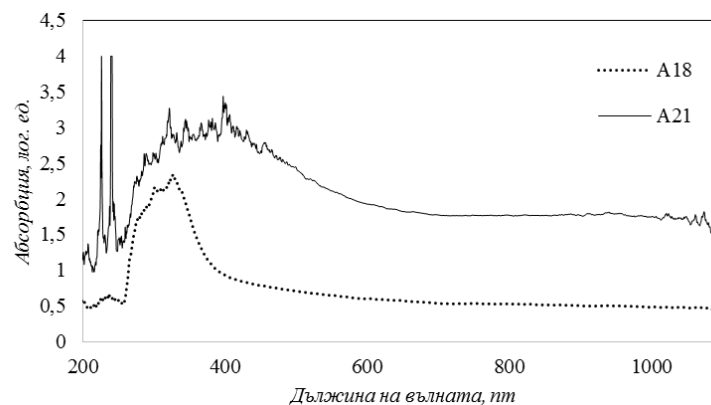
Фигура 15. Рентгенограма на проба 20 със състав $71,81ZnO - 13,84P_2O_5 - 13,85V_2O_3:0,5Sm_2O_3$



Фигура 16. Зависимост на T_g от съдържанието на B_2O_3

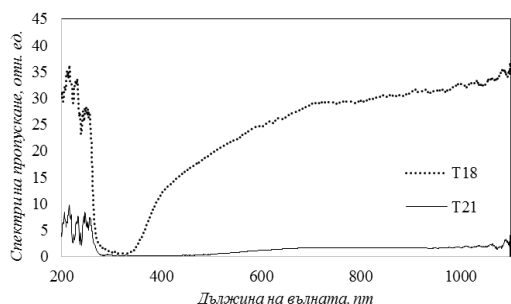
2.5. Измерване на оптични свойства на получените образци

Изследвано е поглъщането/преминаването на светлина през получените образци в областта от 200nm до 1100nm. За определяне на влиянието на самария в матрица с един и същи състав са представени сравнителните спектри на поглъщане (фигура 17) и на пропускане (фигура 18) за проба 18 (недотирана) и 21 (дотирана с 0,5mol% Sm_2O_3). Резултатите от фигура 17 показват повишаване на абсорбционния максимум и разширяване на интервала на абсорбция при дотираната проба в сравнение с недотираната. От друга страна проба 18 показва поглъщане в тесен интервал (255 – 365 nm), което е полезно при изготвяне на оптични компоненти, при които е необходима абсорбция в определени дължини на вълната.

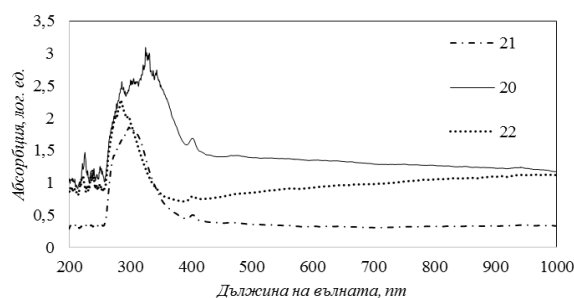


Фигура 17. Сравнителни абсорбционни спектри на проби със състав 18 и 21

Същия ефект се наблюдава в спектрите на поглъщане показани на фигура 18. Проба 18 поглъща само в областта от 264nm до 386nm, тоест в средната ултравиолетова област. На този принцип работят УВ абсорбционните филтри, които пропускат голяма част от видимата светлина и поглъщат част от ултравиолетовата. На фигура 18 се наблюдава също, че проба 21 пропуска под 3% в цялата област от 200nm до 1000nm.



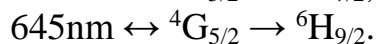
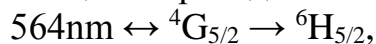
Фигура 18. Сравнителни спектри на пропускане на проби 18 и 21



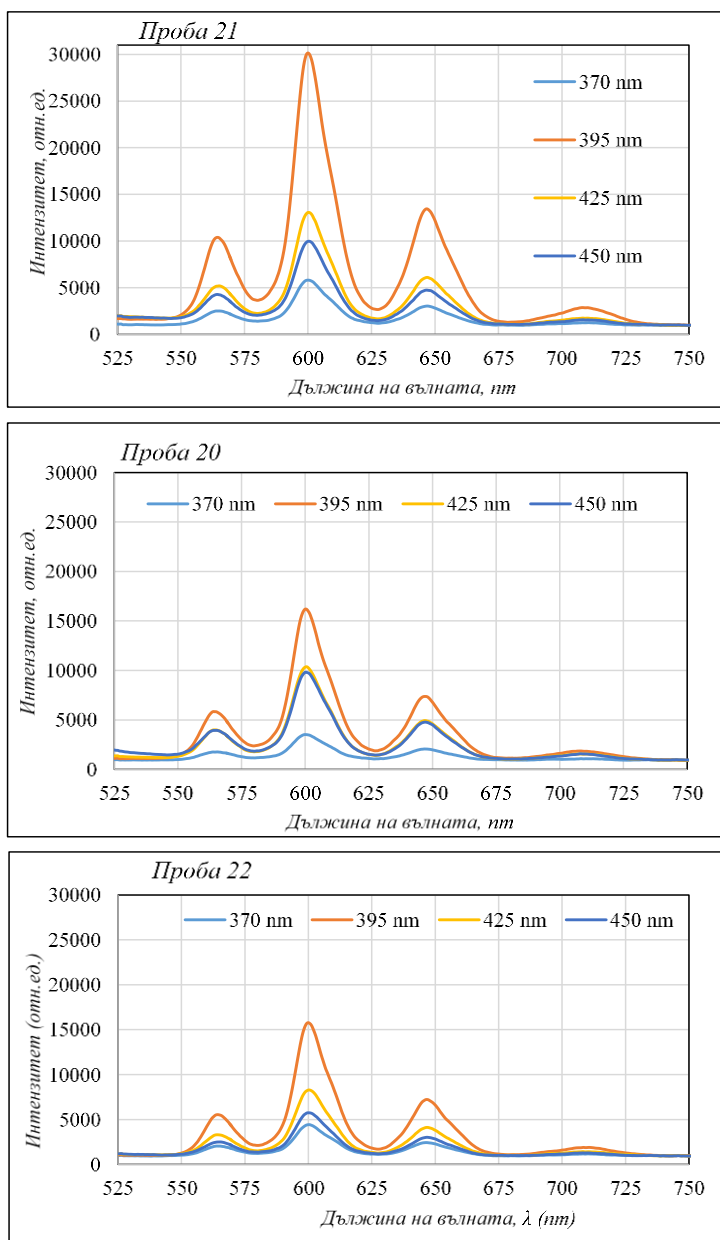
Фигура 19. Абсорбционни спектри на проби 20, 21 и 22

Абсорбционните спектри на всички дотирани проби са дадени на фигура 19. От нея се вижда, че имат добро оптично поглъщане на енергия в спектрална област 250 – 450 nm. С промяна съотношението на реактивите в стъклената матрица, се променя ефективността на поглъщане. Наблюдава се като изменение на амплитудата.

На фигура 20 са представени флуоресцентни спектри на ZnO – P₂O₅ – B₂O₃: Sm, при различно съотношение на P₂O₅ и B₂O₃ в състава на стъклената матрица. Наблюдава се флуоресценция, типична за Sm³⁺, с три силно изразени пика, съответстващи на преходите:



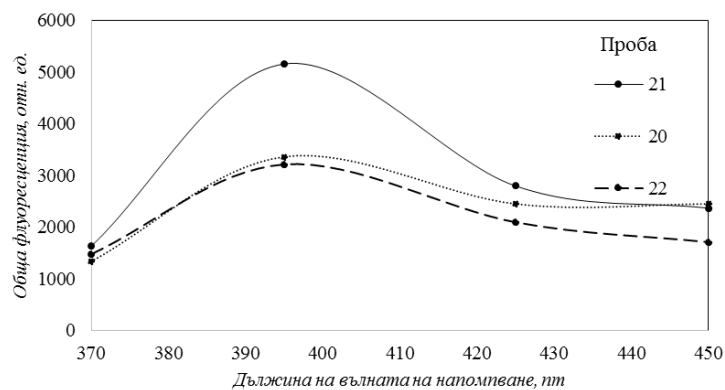
И за трите проби най-интензивен флуоресцентен спектър се получава при дължина на вълната на възбуждащия източник 395nm. От графиките се вижда, че при увеличаване дължината на вълната на възбуждане, се наблюдава спад в интензитета на флуоресценция.



Фигура 20. Флуоресцентни спектри на Sm³⁺:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ при различни дължини на възбуждане

Единствено изключение правят спектрите снети при възбуждане на 370nm. Това може да се обясни с различното количество оптична мощност внесена в пробата. Освен това намаляването на амплитудите на флуоресцентните спектри съвпада с увеличаване съдържанието на B_2O_3 в състава на стъклените композиции.

След интегриране по целия флуоресцентен спектър се получава отношение между пълната флуоресценция и дължините на вълната на възбуждащите източници, което е представено графично на фигура 21, за всички синтезирани проби от $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3:Sm$ стъкла.

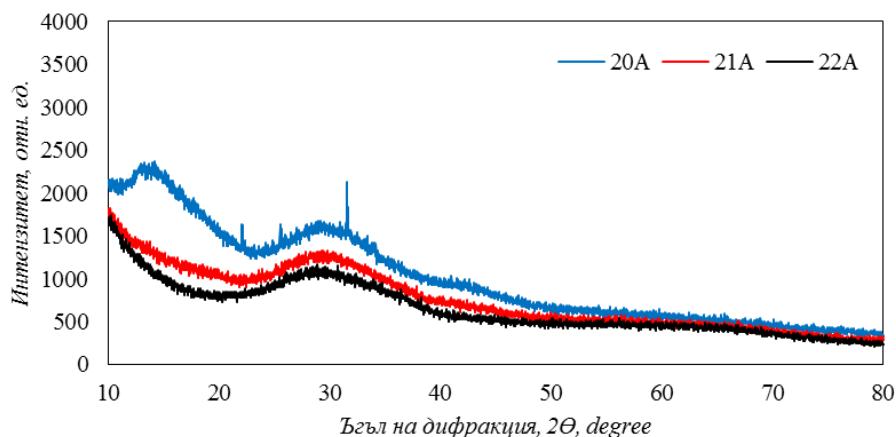


Фигура 21. Интегрално представяне на общата флуоресценция по дължини на вълната на възбуждане

От фигура 21 се вижда, че най-голяма флуоресцентна ефективност проявяват пробите при възбуждане със светодиод с дължина на вълната 395nm.

2.6. Рентгеноструктурен анализ на проби след отгряване

Проведено е термично третиране на синтезираните проби при температура близка до тази на встъкляване (от таблица 4) за 15min и 30min. Изследвани са промените, които настъпват по отношение на структурата на материала. Рентгеноструктурният анализ (фигура 22) на образците показва, че след отгряване те са в предимно аморфно състояние, с наличие на кристални фази, най-ясно изразени при проба 20.



Фигура 22. Рентгенограми на проби 20, 21 и 22 след отгряване

Добавянето на B_2O_3 в синтезираните проби води до увеличаване размерността на структурната мрежа, промяна на плътността, молния обем и термичната устойчивост. По тази причина за по-нататъшните изследвания на тази система е избран състав, съдържащ най-висок от изследваните процент B_2O_3 , а именно $72,31 ZnO - 9,69 P_2O_5 - 18 B_2O_3$, като съдържанието на Sm_2O_3 се преизчислява за сметка на ZnO .

Необходимостта от качествени оптични измервания налага получаването на чисти, прозрачни и хомогенни стъкла. За целта е необходимо, освен добрата подготовка на сместа, компонентите да са подбрани правилно. Суровините в изследваната матрица са заменени както следва: $NH_4H_2PO_4$ с P_2O_5 , а H_3BO_3 с B_2O_3 . Процесът на синтез е запазен в същия температурен режим.

2.7. Синтез на $72,81-xZnO - 9,69P_2O_5 - 18B_2O_3: xSm$

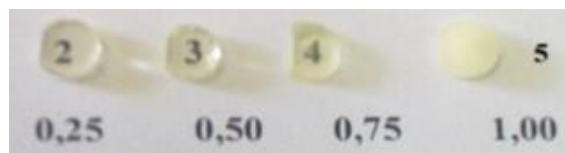
След определяне на съотношението на матрицата е проведено изследване на влиянието на Sm_2O_3 върху структурата и луминесцентния спектър. За целта концентрацията на Sm_2O_3 се повишава със стъпка 0,25 от 0,25 до 1 mol%, както е дадено в таблица 5.

Таблица 5

Състав на шихти и термични свойства на $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3: Sm_2O_3$ проби

Проба	ZnO, mol%	B_2O_3 , mol%	P_2O_5 , mol%	Sm_2O_3 , mol%	Tg, °C
43	72,06	18,00	9,69	0,25	526,28
44	71,56	18,00	9,69	0,75	525,36
45	71,81	18,00	9,69	0,50	522,30
46	71,31	18,00	9,69	1,00	539,17
47	72,31	18,00	9,69	–	–

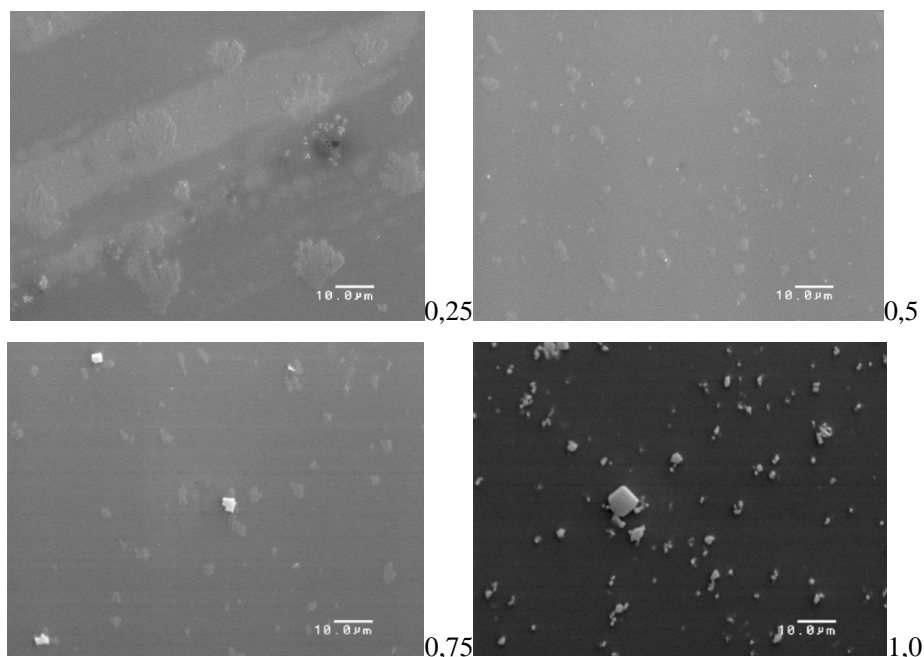
След изливане и охлаждане на стъкломасата са получени прозрачни и хомогенни образци с минимални газови включения. Снимката на фигура 23 показва изменението на прозрачността с повишаване на съдържанието на Sm_2O_3 . От нея се вижда, че високото съдържание на Sm_2O_3 променя външния вид на пробите, което се дължи на настъпили структурни промени в тях. Тези промени могат да се видят в резултатите от СЕМ, рентгеноструктурния анализ и от спектрите на поглъщане.



Фигура 23. Снимка на получените $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3: Sm_2O_3$ материали

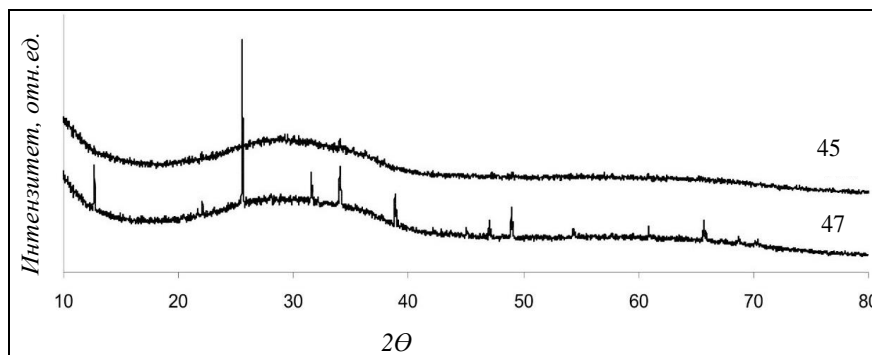
2.8. СЕМ и рентгеноструктурен анализ на $72,81-xZnO - 9,69P_2O_5 - 18B_2O_3: xSm$

Резултатите от СЕМ, представени на фигура 24 на изрязани и полирани проби показват равномерно разпределение на микрокристалите, което свидетелства за хомогенността на получените образци.

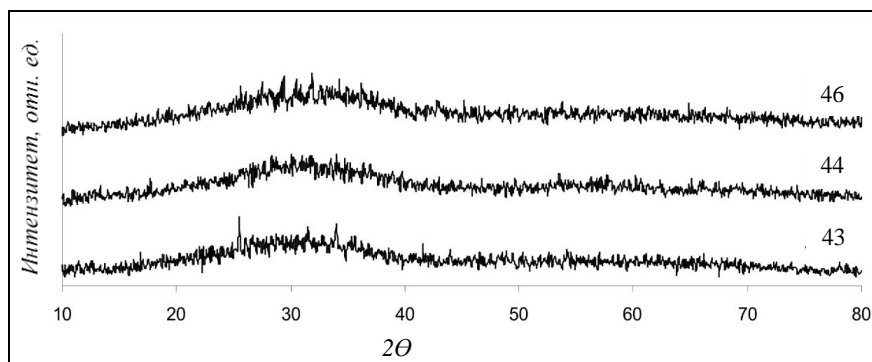


Фигура 24. Резултати от СЕМ на $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3: Sm_2O_3$ проби

Резултатите от рентгеноструктурния анализ са представени на следващите фигури. За сравнение на фигура 25 са дадени рентгенограмите на проба съдържаща 0,5mol% Sm_2O_3 (45) и на такава със същия състав на матрицата, но недотирана (47). Идентифицираните кристални фази в недотираната проба са $Zn_3(BO_3)(PO_4)$ и $\alpha-Zn_5B_4O_{11}$, характерни и за проба 20 (фигура 15).



Фигура 25. Рентгенограми на проби със състав 45 и 47 (таблица 5)

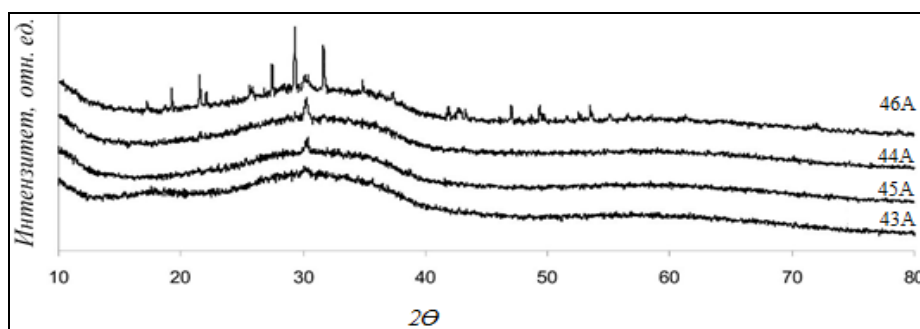


Фигура 26. Рентгенограми на $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3: Sm_2O_3$ проби

Пробите, съдържащи Sm_2O_3 също притежават кристални фази (фигура 26), но на този етап трудно могат да се идентифицират, поради ниският интензитет на пиковете.

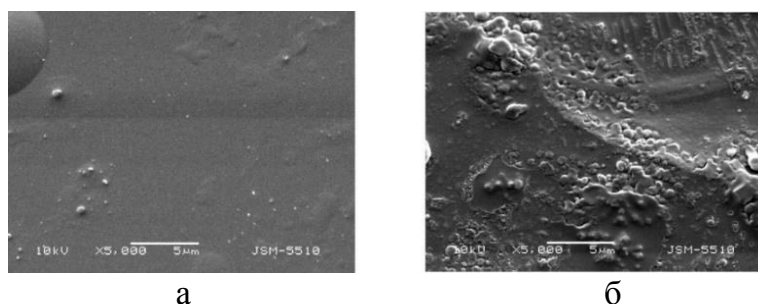
С цел контролираното израстване на кристали в структурата на образците, те са подложени на термично третиране. Процесът е проведен в областта на температурата на встъкляване, определена чрез термичен анализ (таблица 5).

Посредством рентгеноструктурен анализ се установява частична кристализация в предимно аморфните образци. Анализирайки рентгенограмите на фигура 27 на топлинно обработените проби (означени с индекс А) се установява нано кристализация в проби 43А, 45А, 44А (0,25, 0,50 и 0,75mol% Sm_2O_3). Проба 46А (1mol% Sm_2O_3) е доказателство за нано- поликристализация.

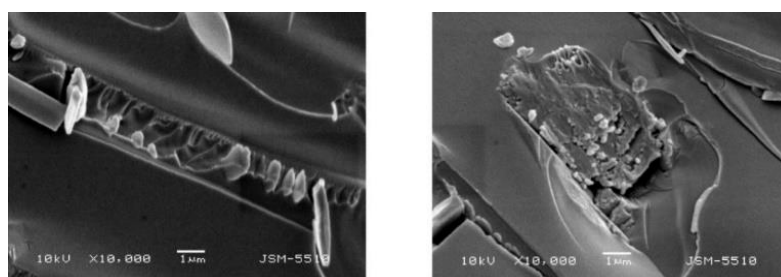


Фигура 27. Рентгенограми на $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3: \text{Sm}_2\text{O}_3$ образци след отгряване

Кристалната фаза, идентифицирана във всички отгreti проби се индексира като самариев фосфат SmPO_4 . Появата на фосфатна група в продуктите на кристализация показва важната роля на PO_4 структурни единици в структурната мрежа на борофосфатните стъкла. Установено е, че средният размер на SmPO_4 нанокристали е в порядъка 80 – 120 nm.



Фигура 28. Резултати от СЕМ на проба, съдържаща 0,25mol% Sm_2O_3 преди (а) и след (б) термично третиране



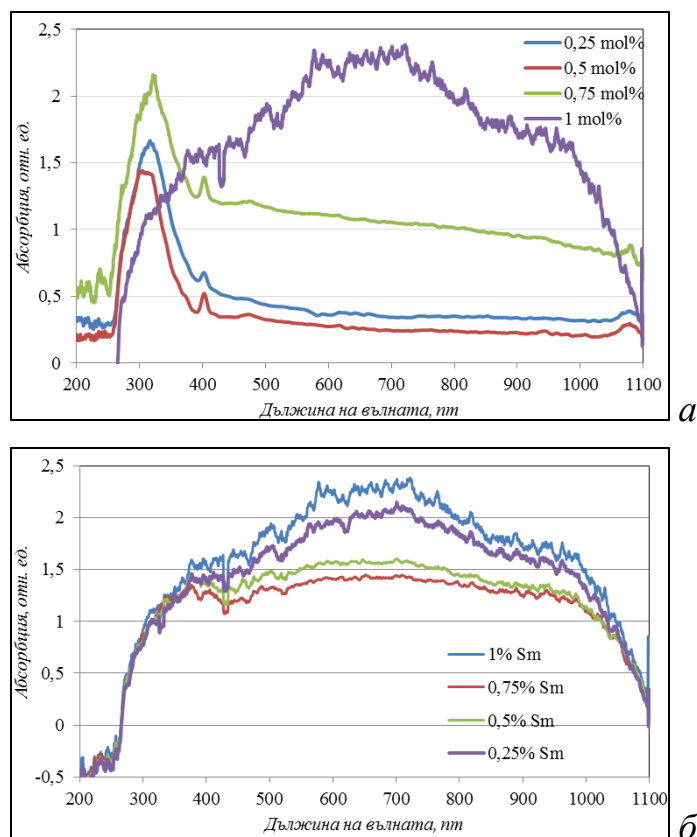
Фигура 29. Резултати от СЕМ на проба, съдържаща 1mol% Sm_2O_3 , след термично третиране

За изучаване на размера, формата и морфологията на частиците в Zn-B-фосфатни стъкла е извършена СЕМ. Изображения на повърхността на синтезираните и топлинно обработени проби са представени на фигура 28_{а,б} (проби 43 и 43А– 0,25mol% Sm₂O₃) и фигура 29 (проба 46А със съдържание на Sm₂O₃ 1mol%). На изображенията, ясно е отбелязано, че пробите не преминали термична обработка са хомогенни. Спонтанно формиране на определени кристали се извършва във всички топлинно обработени проби. Образуваните нанокристали са сферични по форма и съединени помежду си, като образуват клъстери. Размерът на клъстерите се увеличава с увеличаване на съдържанието самарий. Размерът на нанокристалите е над 100nm и съответства на резултатите, получени от данните на рентгенова дифракция, както е представено по-горе. В пробата с най-високо съдържание на Sm₂O₃ (фигура 29) е формиран поликристален материал.

От представените резултати е ясно, че самарият ефективно е дотиран в структурата, като образува кристали, които теоретично биха подпомогнали луминесценцията, тъй като се формират като активни центрове в стъклената матрица. Тези ефекти се наблюдават чрез анализиране на данните от оптичните измервания.

2.9. Абсорбционен и фотолуминесцентен анализ

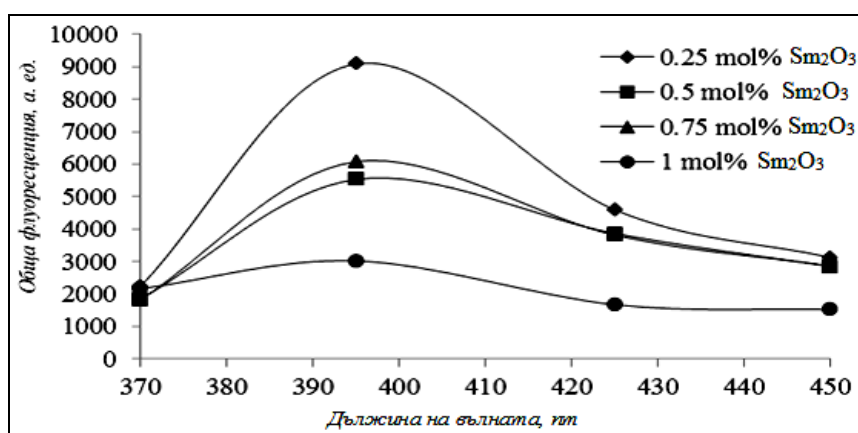
Експерименталните данни за поглъщащата способност на изследваните образци са показани графично на фигура 30.



Фигура 30. Абсорбционни спектри на ZnO – P₂O₅ – B₂O₃: Sm проби преди (а) и след (б) термично третиране

Както се вижда пробите, съдържащи 0,25, 0,50 и 0,75 mol% Sm_2O_3 проявяват добра оптична абсорбция в областта от 250 до 450 nm (фигура 30a). Спектърът на пробата, съдържаща 1 mol% Sm_2O_3 , е силно повлиян от помътняването ѝ и демонстрира силна абсорбция в целия изследван диапазон. След отгряване, при всички проби се наблюдава силно поглъщане, също следствие от помътняването им (фигура 30б).

Интегриране през целия флуоресцентен спектър позволява да се изчисли и нанесе съотношението на флуоресценцията към възбуждането за всеки източник (фигура 31). Фигура 31 показва, че най-висока ефективност за възбуждане е диод с дължина на вълната 395nm. Във всички спектри се наблюдават три пика съответно при 560, 600 и 645 nm. Четвъртия пик при 704nm се наблюдава значително по-слабо.



Фигура 31. Общ флуоресцентен спектър по дължини на вълната на възбуждащите източници

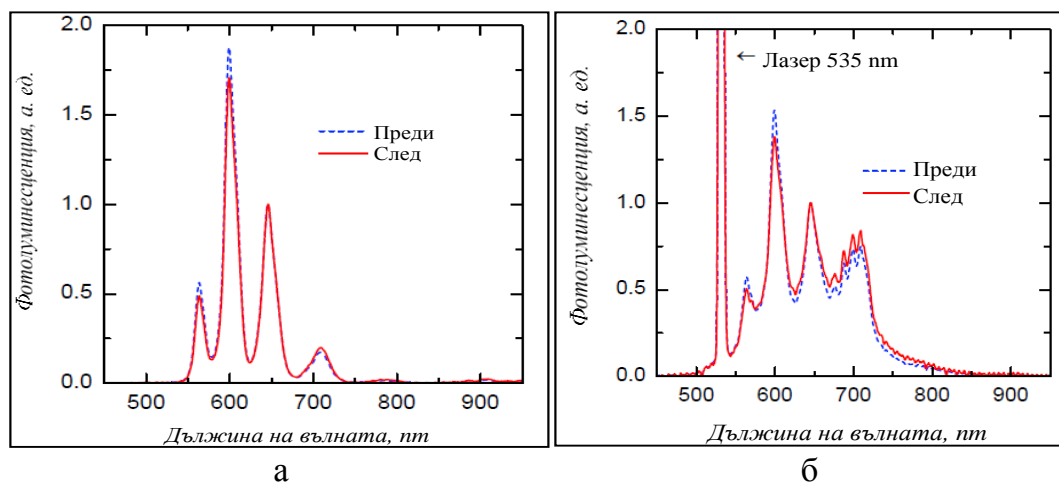
Тези пикове са характерни за Sm^{3+} йон. Може да се отбележи също, че с увеличаването на концентрацията на Sm_2O_3 в пробите, интензитетът на флуоресценцията намалява. Това дава основание да се смята, че 0,75 mol% Sm_2O_3 е оптималното съдържание за тази матрица, когато се цели запазване на прозрачността и флуоресценция.

2.10. Рентгенолуминесцентен анализ

Изследвано е поведението на самариевите йони в матрицата под действието на рентгенови лъчи. Проведено е едночасово облъчване при 110KeV, след което са снети флуоресцентните спектри при източници на възбуждане с дължини на вълната 400 nm (фигура 32a) и 535 nm (фигура 32б).

Резултатите показват, че образците не променят флуоресцентния спектър след рентгеново облъчване. Емисионните пикове при източник на възбуждане 400nm изцяло принадлежат на Sm^{3+} . Промяна в спектъра се наблюдава при възбуждане на пробата със зелен лазер. На фигура 32б се наблюдава изменение на формата и интензитета на четвъртия пик при около 704nm. Йоните Sm^{3+} излъчват много слабо интензивно при тази дължина на вълната, както може да се види на фигура 32a. Наличието на уширен и интензивен пик с триплетна форма е сигурна индикация за формирането на Sm^{2+} . Както

изглежда, конверсията на Sm^{3+} в Sm^{2+} е частична, тъй като се наблюдават емисионни пикове на двата йона при възбуждане с дължина на вълната 535nm. Резултатите показват, че редуцирането на самариевия йон е възможно в цинк – борофосфатни матрици без специални условия на синтез.



Фигура 32. Рентгенова луминесценция на проба със състав $71,56 \text{ ZnO} - 9,69 \text{ P}_2\text{O}_5 - 18 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0,75 \text{ Sm}_2\text{O}_3$

След определяне на състава на матрицата, получените $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ образци са достатъчно хомогенни и прозрачни за провеждане на качествени оптични измервания. Определянето на съдържанието на самариевите йони в матрицата също играе важна роля при формиране на добър по отношение на прозрачност фотолуминесцентен материал. Контролираната термична обработка позволява израстване на нанокристали в стъклата, което придава ценни свойства на получения материал. Това е така, понеже стъкла и стъклокерамики, съдържащи наноразмерни кристали са перспективни материали за рентгенови цифрови изображения с висока резолюция поради намаленото разсейване на светлината от нанокристалите, израснали в стъклената матрица. Освен това, се открива особено поведение на самариевите йони при облъчване с дължина на вълната 535nm. Наблюдава се частична редукция на йоните от трета във втора положителна степен на окисление, което обаче не е причинено от въздействие на рентгеновите лъчи. По тази причина, се изключва възможността за приложение на материалите в дозиметрията, но ги прави подходящи за подобряване на цифровите рентгенови изображения. Освен това, проведените изследвания дават насока за подобряване и търсене на ефективен подход за реализиране на конверсия на самариевите йони в нанокристални стъклокерамични материали.

3. Изследване на образци синтезирани по системата $\text{ZnO} - \text{ZnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}$

Във връзка с необходимостта от подобряване на йонизацията на самария и подобряване на свойствата е изследвана възможността за получаване на прозрачни материали с въвеждане на флуориди в оксидната матрица. За реализиране на това изследване са синтезирани $\text{ZnO}-\text{ZnF}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ компо-

зиции. На първия етап, подходът е въвеждане на равни количества ZnO и ZnF₂ със запазване на общото молно съдържание и вариране на съдържанието на Sm₂O₃ и SmF₃ с прогресивно нарастване на съдържанието им в цинк – борофосфатната система (проби 59 – 63 от таблица 6). На втория етап, след определяне на подходящото количество на Sm в системата, е проследено само влиянието на ZnF₂ (проби 64 – 67 от таблица 6). По този начин са синтезирани девет проби със състав даден в таблица 6. Освен това, за сравнение са дадени още два образеца, като за синтеза на единият е използван само ZnF₂, и обратно – за синтеза на втория е използван само ZnO.

3.1. Синтез на $71,81-x\text{ZnO}/\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$

Синтезът е извършен в циркониева пещ при температура 950°C за 3 часа с цел пълно хомогенизиране на шихтата по време на синтеза. Пробите са излети при 1200°C и охладени при стайна температура.

Първата композиционна зависимост (59 – 63 от таблица 6) изследва съдържанието на самариеви съединения. Получените композиции дават информация за оптималното по отношение на прозрачност съдържание на редкоземни елементи. Установено е, че състав 59 със съдържание 0,125mol% от двата дотиращи компонента е прозрачно и хомогенно стъкло. По тази причина за втората композиционна серия се взема това съдържание на Sm₂O₃/SmF₂. В таблица 6 са нанесени температурите на встъкляване на първата серия проби (59 – 63), определени чрез термичен анализ и както се вижда, те са в диапазона 485°C до 514°C без линейна зависимост от съдържанието на редкоземни йони.

Таблица 6

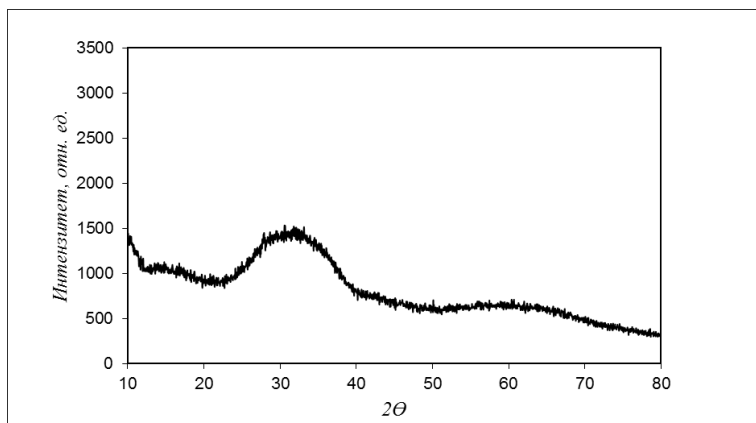
Състав на шихти и термични свойства на $\text{ZnO} - \text{ZnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ проби

№	ZnO, mol%	ZnF ₂ , mol%	B ₂ O ₃ , mol%	P ₂ O ₅ , mol%	Sm ₂ O ₃ , mol%	SmF ₃ , mol%	T _g , °C
55	–	71,81	18,00	9,69	–	0,500	–
56	71,81	–	18,00	9,69	–	0,500	537
59	36,03	36,03	18,00	9,69	0,125	0,125	505
60	35,90	35,90	18,00	9,69	0,250	0,250	500
61	35,60	35,60	18,00	9,69	0,175	0,175	531
62	36,08	36,08	18,00	9,69	0,075	0,075	499
63	36,13	36,13	18,00	9,69	0,025	0,025	528
64	64,85	7,21	18,00	9,69	0,125	0,125	533
65	57,65	14,41	18,00	9,69	0,125	0,125	531
66	50,44	21,62	18,00	9,69	0,125	0,125	518
67	43,24	28,82	18,00	9,69	0,125	0,125	504

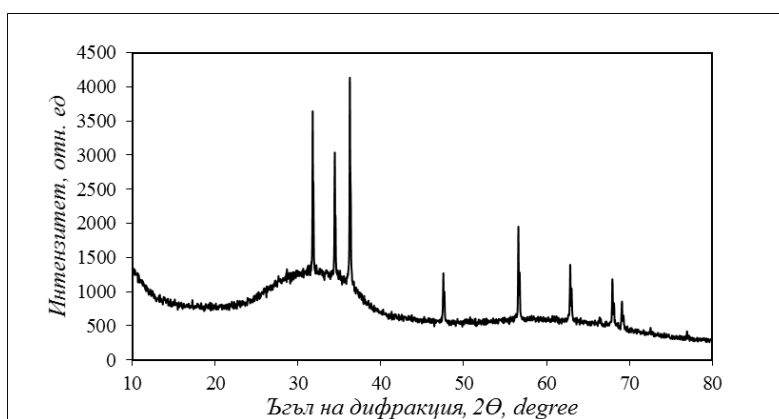
3.2. Рентгеноструктурен анализ

Аморфният характер на състав 59 се индикира от извършения рентгеноструктурен анализ (фигура 33). На рентгенограмата на проба 59 се наблюдава наличието на аморфно хало с нискоинтензивни пикове. Тези пикове са

ясно изразени на рентгенограмата (фигура 34) на проба със състав 60, която има и кристална структура.



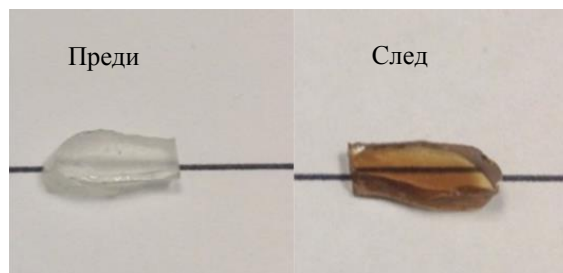
Фигура 33 Рентгеноструктурен анализ на проба 59
($36,03\text{ZnO} - 36,03\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 0,125\text{Sm}_2\text{O}_3 - 0,125\text{SmF}_3$)



Фигура 34 Рентгеноструктурен анализ на проба 60
($35,90\text{ZnO} - 35,90\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 0,250\text{Sm}_2\text{O}_3 - 0,250\text{SmF}_3$)

3.3. Оптични свойства

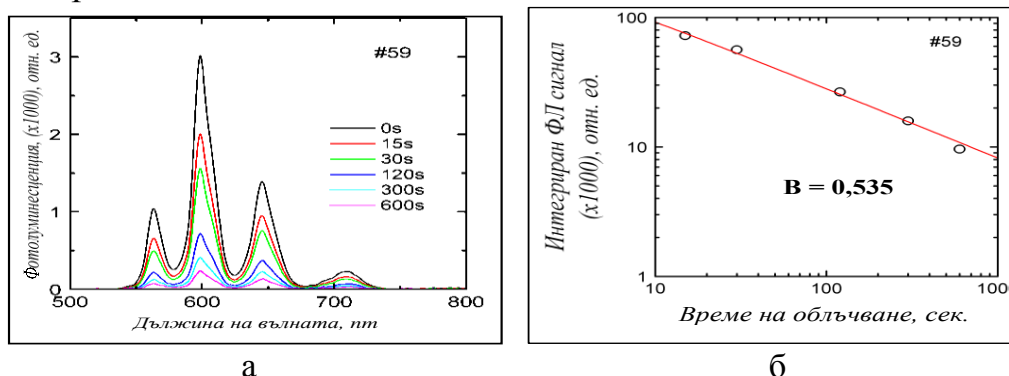
За определяне на активността на въведените редкоземни йони в оксифлуоридната матрица е проведено рентгеново облъчване на проба със състав 59. Облъчването е проведено за 15, 30, 120, 300 и 600 сек с доза на рентгеновата радиация 1,3Gy/sec. На фигура 35 може да се види потъмняването на образеца по целия обем след облъчване.



Фигура 35. Снимки на проба със състав 59 преди и след рентгеново облъчване

Фотолуминесцентният анализ на пробата след облъчване за различно време е даден на фигура 36а. От тази фигура се вижда намаляване на интен-

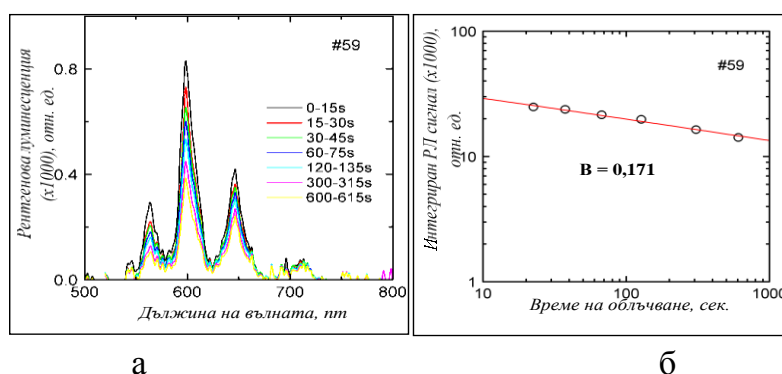
зитета на фотолуминесценция при продължително облъчване с рентгеново лъчение. Като източник за възбуждане е използван син лазер с дължина на вълната 460nm. На фигура 36б е дадена кривата на затихване, която представлява функция на интегрирания фотолуминесцентен сигнал към времето на облъчване. На база на стойностите за петте времена е изчислена така наречената константа на затихване (B), която дава информация за устойчивостта на изследваното вещество на рентгеново облъчване. Стойността на B за проба със състав 59 е $B = 0,535$, което показва, че пробата е относително устойчива на радиация.



Фигура 36. Фотолуминесцентен спектър (а) и крива на затихване (б) на проба със състав 59 ($36,03\text{ZnO} - 36,03\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 0,125\text{Sm}_2\text{O}_3 - 0,125\text{SmF}_3$)

На фигура 37а е представен рентгенолуминесцентният спектър на проба 59 по време на облъчването с рентгенови лъчи. На фигура 37б е даден интегрираният сигнал на рентгеновата луминесценция и времето на облъчване. Дозата, с която се облъчва пробата е $1,3\text{Gy/sec}$. Кривата показва добра стабилност на образеца при облъчване ($B = 0,171$).

На фигура 37а се забелязва разцепване на пика при около 700nm , за разлика от този на фигура 37а, където е полегат. Този ефект е индикация за формиране на самариев йон от втора валентност по време на облъчването, който липсва след премахване на рентгеновия източник.



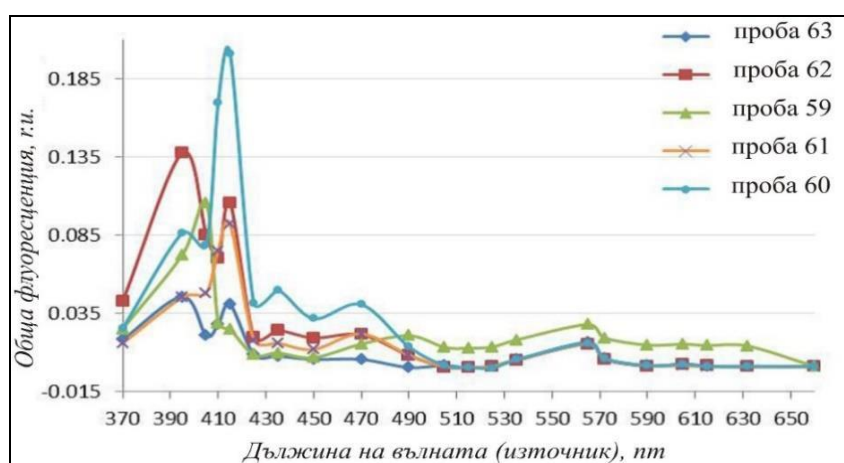
Фигура 37. Рентгенова луминесценция (а) и крива на затихване (б) на проба със състав 59 ($36,03\text{ZnO} - 36,03\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 0,125\text{Sm}_2\text{O}_3 - 0,125\text{SmF}_3$)

Изследвана е флуоресценцията в зависимост от количественото съдържание на самарий в пробите и в зависимост от дължината на вълната на възбуждащия източник. От проведения анализ е установена областта, в която се

получават пиковете и е определена най-ефективната дължина на вълната на възбуждане.

Флуоресцентните спектри са снети при възбуждане на всяка от пробите със серия от 22 светодиода в областта от 370nm до 700nm.

Фигура 38 представлява обобщен фотолуминесцентен спектър на проби 59 – 63 (таблица 6) изследвани с 22^{-та} диодни източника. Очевидно е, че най-интензивни пикове се наблюдават с източници на възбуждане в областта от 370nm до 500nm.

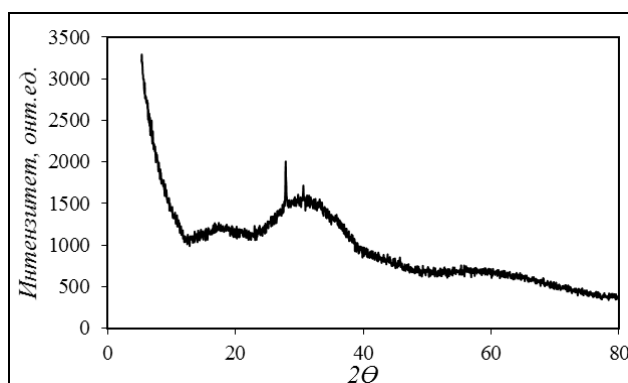


Фигура 38. Обобщен флуоресцентен спектър на проби 59 – 63 при 22 диодни източника на възбуждане

3.4. Синтез на $71,81-x\text{ZnO} - x\text{ZnF}_2 - 9,69\text{P}_2\text{O}_5 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - 0,25\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$

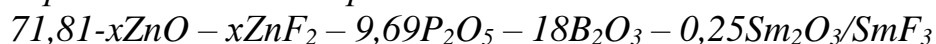
В образци със съдържание на Sm_2O_3 и SmF_3 под 0,12mol%, се наблюдава силна флуоресценция. Това предполага, че дотирането при този състав е много ефективно и следователно флуоресценцията не винаги се увеличава с въвеждане на по-големи количества редкоземни йони.

Синтезираните образци от втората композиционна серия (проби 59, 64 – 67 от таблица 6) са визуално хомогенни и напълно прозрачни стъкла. За охарактеризиране на структурата е проведен рентгеноструктурен анализ. От рентгенограмата на фигура 39 е видно, че проба 64 е кристализирала частично, но притежава предимно аморфна фаза.

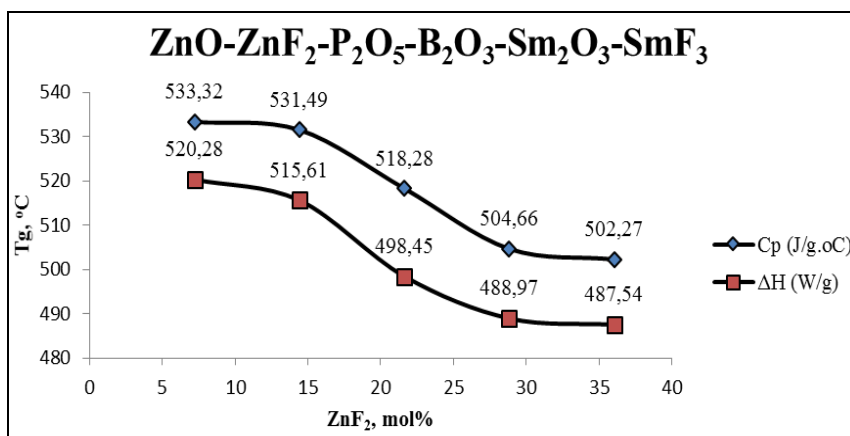


Фигура 39 Рентгеноструктурен анализ на проба 64 (таблица 6)

3.5. Термичен анализ на проби със състав



Важна характеристика на стъклените проби е температурата на встъкляване, която служи за оценка на тяхната стабилност и пристъпване към подходяща процедура на термична обработка. За да се получат по-точни данни за температурата на встъкляване (T_g) тя се измерва не само с конвенционален ДСК (топлинен поток спрямо температура), но и с температурно модулиран ДСК (ТМДСК) (топлинен капацитет спрямо температура). Фигура 40 показва, че наблюдаваните тенденции при зависимостта на T_g на цинк-борофосфатните стъкла са едни и същи.



Фигура 40 Зависимост на T_g от съдържанието на ZnF_2

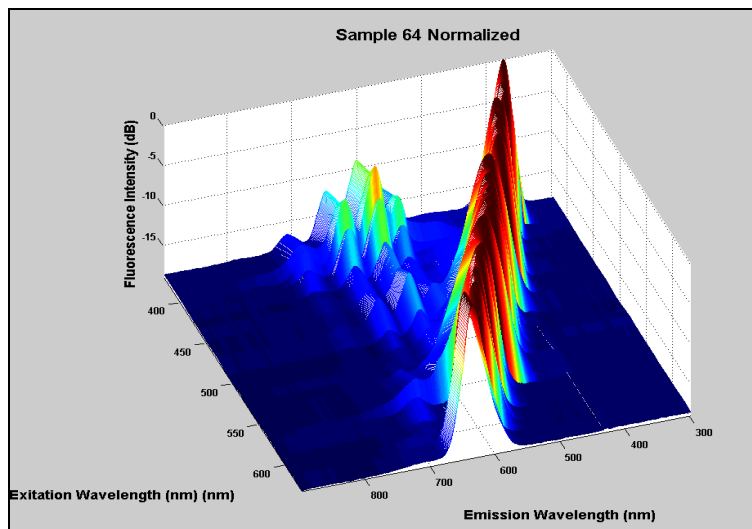
Стойностите на температурата на встъкляване на стъклата от ТМДСК измерванията показват много малка зависимост от стареенето и топлинната история за разлика от последните данни от измерванията с ДСК. Поради това ТМДСК осигурява по-възпроизводим начин за характеризирание на встъкляването за дадена честотна модулация. Както се вижда от зависимостта на температурата на встъкляване и съдържанието на ZnF_2 , показана на фигура 40, съществува ясно и почти линейно намаление на T_g . Като цяло се установява намаляване на T_g с увеличаване на концентрацията на ZnF_2 . Това намаляване на T_g се дължи на разграждането на стъклената мрежа. Това е така, защото по-големият размер на ZnF_2 в сравнение с ZnO , води до отворена структура, което е причина за понижаване на T_g .

3.6. Фотолуминесцентен анализ

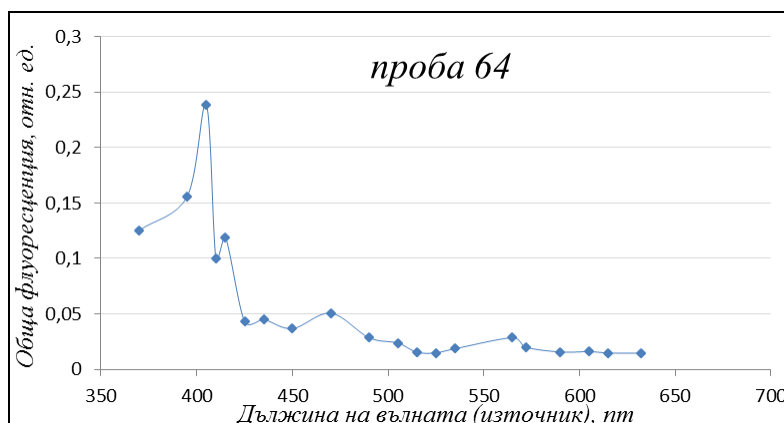
Преди всяко отгряване, пробите с различен състав са тествани с 22 различни светодиода с дължини на вълната при 370, 395, 405, 410, 415, 425, 435, 450, 470, 490, 505, 515, 525, 535, 565, 572, 590, 605, 615, 632, 660 и 700 nm за пълното характеризирание на фотолуминесцентните им свойства, като резултатите са нормализирани софтуерно спрямо максималната стойност на разсеяната светлина на възбуждащото лъчение. Фотолуминесцентните спектри са представени на фигура 41 като функция от дължината на вълната на възбуждане. Фигура 41 представлява 3D графика на интензитета на емисиите на фотолуминесценция като функция от дължината на вълната на възбуждане (за всички светодиоди) и дължината на вълната на емисия на проба със състав 64 (проба 64 от таблица 6). 3D спектрите на останалите проби са сходни. Те по-

казват фотолуминесцентни емисии, които са най-интензивни в УВ и синята област, но по-слабо интензивни в останалата видима област на спектъра.

Обобщената флуоресценция на състав 64 е дадена на фигура 42. От нея може да се заключи, че най-ефективен източник за възбуждане е с дължина на вълната 405nm, следван от 395nm и 370nm.



Фигура 41. 3D графика на дължината на вълната на възбуждане, дължината на вълната на излъчване и интензитета на флуоресценция



Фигура 42. Обща флуоресценция на проба със състав 64

След установяване на областта на температурата на встъкляване (фигура 40) се пристъпва към процедура на отгряване на образците. Третирането е проведено при различно време (от 1 до 48 часа) и с покачване на температурата (от 450 до 650°C). Стойностите на температурата на встъкляване се запазват близки до тези преди отгряване. Това изследване дава представа за високата термична устойчивост на получените образци. Температурата на встъкляване не се изменя съществено дори при 48 – часово отгряване, следователно при тези температурни тестове не се установява кристализация. Освен това не се засяга целостта и визуалната хомогенност на пробите.

Проведения синтез и изследвания на системата $ZnO - ZnF_2 - P_2O_5 - V_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_2$ дават информация за структурата на този тип стъкла и оптичните им свойства. Въвеждането на флуориди в оксидната матрица е успешно реализирано с помощта на системен синтез, при който са определе-

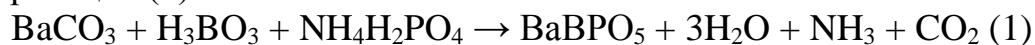
ни количествените съотношения на компонентите. Допълнителните синтези, при които са въведени само флуоридите показват, че стъклообразуване е невъзможно при избраните условия. До този момент, в специализираната литература не са регистрирани изследвания насочени към получаване на този тип стъкла, което е ясна предпоставка за новаторството на извършената работа от фундаментална гледна точка. Оптичните характеристики на получените материали са допълнителен стимул за реализиране на научно – приложни идеи. Въвеждането на самарий и в тази изследвана система е успешно, освен като оксид и като флуорид в определени съотношения. Освен това, постигането на частична йонизация на Sm^{2+} по време на облъчване с рентгенови лъчи дава индикация, че е възможно приложението на този тип стъкла като рентгенови дозиметри, след усилване на този ефект.

4. Получаване и изследване на $\text{BaVPO}_5:\text{Sm}$ и стронциеви борофосфатни стъклокерамики

Във връзка с реализирането на пълна конверсия на самариевия йон в стъклени матрици се пристъпва към друг подход. Известно е, че MВPO_5 (където М е Са, Sr, Ва) е подходяща приемаща матрица за редкоземни йони и пълното редуциране на самариевия йон е реализуемо, но това се постига при определени условия на синтез – редуцираща атмосфера, висока температура и продължителност. Освен това борофосфатните стехиометрични съединения BaVPO_5 и особено SrVPO_5 трудно образуват стъкла при охлаждане без спонтанна кристализация по целия обем. Обикновено те имат ниска температура на встъкляване. Според изследвания на възможността за преобразуване на самариеви йони в борофосфати за MRT е важно да има кристални (за предпочитане наноразмерни) включения в аморфната стъклена матрица, т.е. да се образува стъклокерамичен материал.

4.1. Получаване на BaVPO_5 стъклокерамики

Стехиометричните BaVPO_5 са синтезирани чрез претегляне и смесване на стехиометрични количества от изходните съединения, съгласно следната химична реакция (1):

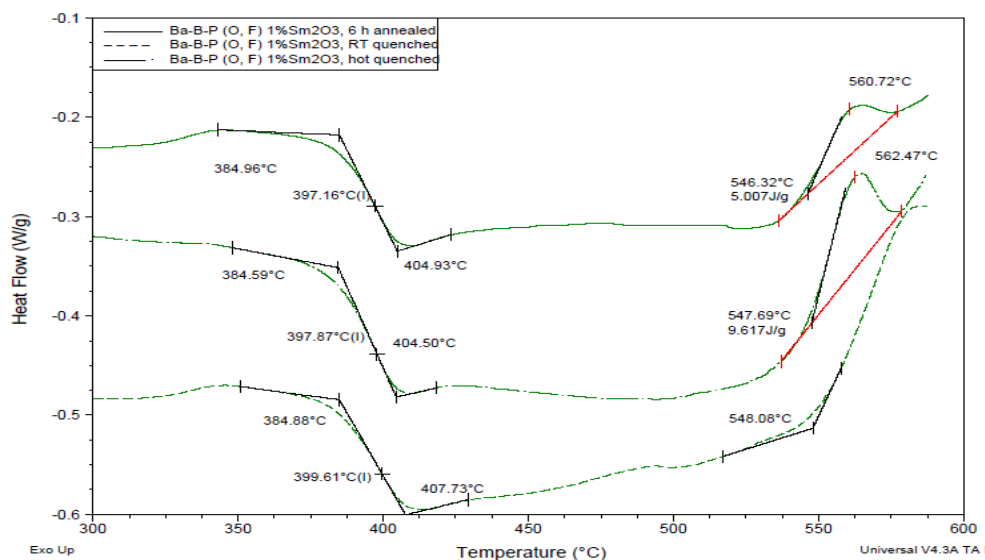


При първия етап от синтеза изходната смес е навалена при 500°C за 5 часа. След това сместа се охлажда и отново се стрива, към нея се добавя изчисленото количество (1mol%) Sm_2O_3 и/или SmF_3 . При втория етап навалването се извършва при 950°C за 6 часа.

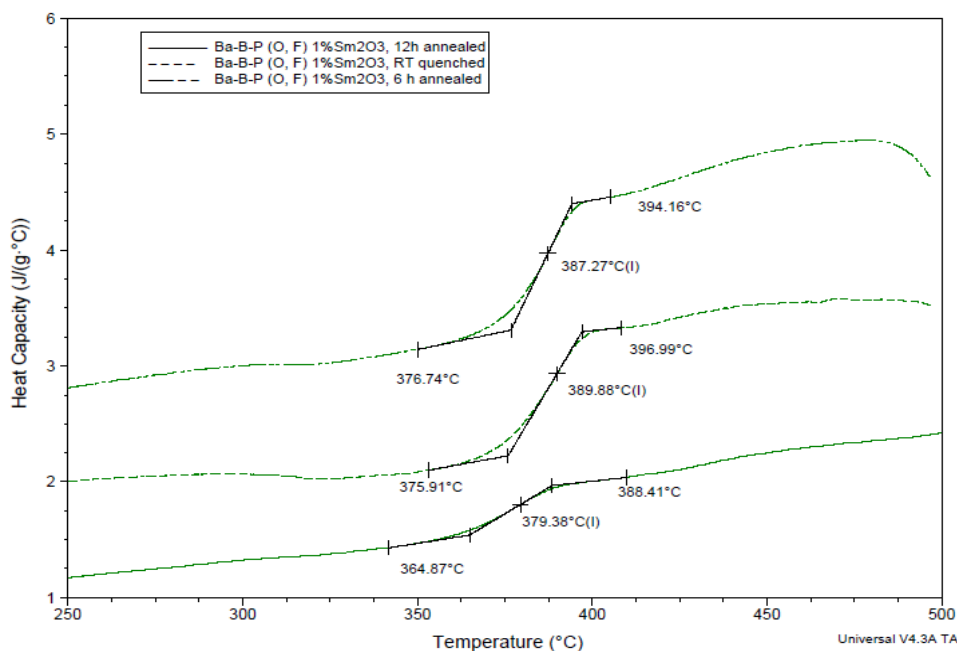
Наноразмерна кристализация се постига с типична процедура на охлаждане на стопилката за всички материали, които се синтезират, последвана от термични процедура по различни схеми за отгряване. Обичайно е да се очаква да има смес от аморфни и кристални фази в един такъв материал. Измерванията с ДСК са използвани за характеризиране на аморфната фаза, а рентгеновата дифракция – за характеризиране на кристални включения в получените материали.

Резултатите от ДСК експеримента на бариев борофосфати, дотирани със Sm са показани на фигури от 43 до 45. Фигури 43 и 44 показват ДСК и ТМДСК резултати на бариев борофосфатен оксифлуориден материал, дотирани със Sm_2O_3 , излят при стайна температура или при 250°C и отгрят при 300°C за 6 часа. Наблюдаваните конвенционални ДСК термограми на фигура 68 показват ясно, че различните условия на охлаждане и отгряване не засягат температурата на встъкляване. Температурите на встъкляване на тези композиции са близки до 400°C . Началото на температурата на кристализация на тези прозрачни и визуално хомогенни оксифлуоридни борофосфатни материали също е ясно показано. Поради ограничения в инструменталната техника не е възможно да се наблюдават всички съществуващи кристализационни преходи, но на фигура 43 се наблюдава ясно началната температура на кристализация.

За да се определи по-точно температурата на встъкляване на тези материали и по-специално да се докаже или игнорира съществуването на втора фаза в даден материал, е полезно да се разгледат кривите на топлинна мощност спрямо температурата получени чрез ТМДСК. Фигура 44 показва ТМДСК криви на същата проба излята при стайна температура и отгрята за 6 и 12 часа при 300°C . Видно е, че температурите на встъкляване, представявана от точките на прехода в промяната на C_p са почти еднакви. Термограмите на фигура 44 показват само една промяна в топлинния капацитет, т.е. има само една аморфна фаза в този материал. Ако съществуват две аморфни фази, вероятно щяха да се наблюдават две поетапни промени в кривата $C_p - T$.

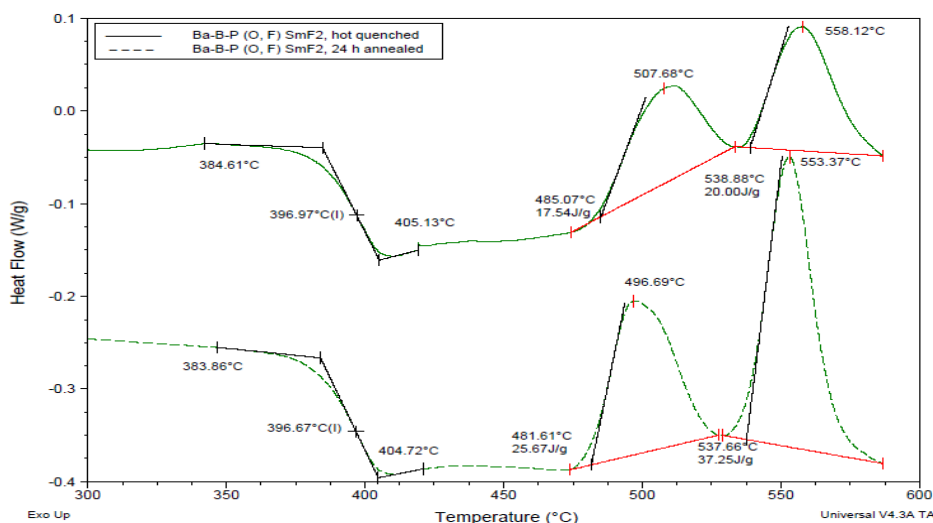


Фигура 43. Термограми от ДСК на бариев бор-фосфатен оксифлуориден материал дотиран с 1mol% Sm_2O_3 (RT quenched – излят при стайна температура, hot quenched – излят при 250°C и annealed – отгрят за 6 часа при 300°C)



Фигура 44. Термограми от ТМДСК на бариев бор-фосфатен оксифлуориден материал дотиран с 1mol% Sm_2O_3 (RT – излят при стайна температура, отгрят за 6 и 12 часа при 300°C)

Друга модификация на материалите, синтезирани в тази част е промяната в дотиращите съединения от Sm_2O_3 в SmF_3 . Резултатите от ДСК за оксифлуоридните борофосфатни материали, дотирани със SmF_3 са представени на фигура 45. Температурите на встъкляване на тези материали са почти същите като тези на оксифлуоридните борофосфати, представени на фигура 43. Фигура 45 показва също, че този материал е стабилен дори и след 24-часово отгряване при 300°C. На същата фигура се наблюдават два кристализационни пика, които са близо един до друг, с високи енталпии на кристализация, както и сравнително по-остри върхове. Вторият пик е при същата температура като този на фигура 43. Тези съвпадения на кристализационните пикове най-вероятно се дължат на кристализацията на една и съща структура в получените материали.

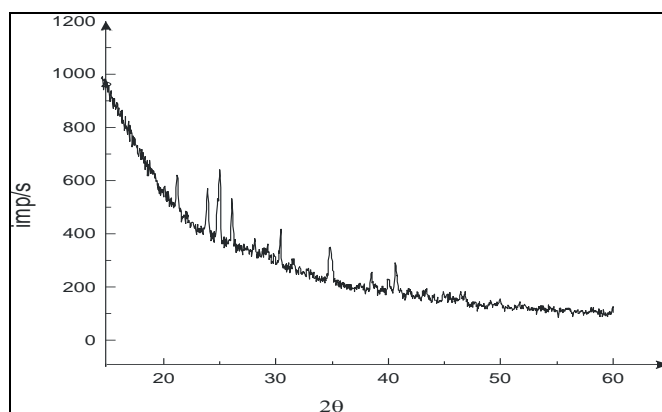


Фигура 45. Термограми от ДСК на бариев бор-фосфатен оксифлуориден материал дотиран с 1mol% SmF_3 , излят на горещо при 250 °C и отгрят за 24 часа при 300°C.

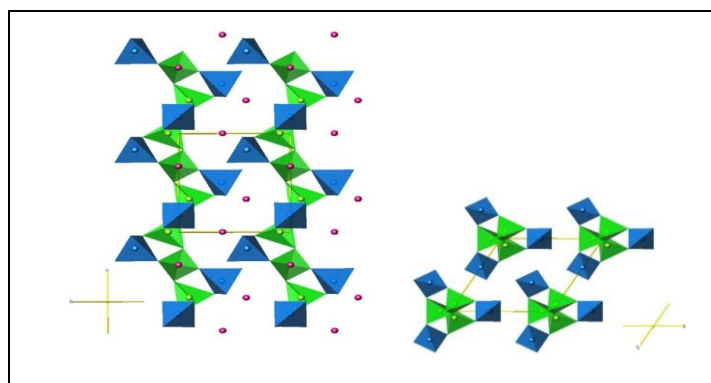
За материалите, синтезирани в тази част, не е ясно как въвеждането на BaF_2 вместо BaO и добавянето на флуоридни дотиращи материали засягат свойствата. Липсата на значително въздействие върху T_g е косвен показател за възможността да се комбинират фосфати и борати в стъклените мрежи в аморфната част на материалите. Добавянето на флуоридните съставки към стъклената оксидна система води до значително намаление на термичните ефекти от около 900 до $600^\circ C$ за T_c и от 600 до $400^\circ C$ T_g (не е показано). Тези свойства не се променят драстично с добавяне на стъклени модификатори както е показано на фигури 43, 44 и 45. Първоначалната промяна е най-вероятно поради смущение на предимно ковалентната оксидна стъклена мрежа с въвеждане на йонна флуоридна стъклена мрежа. Основната цел на модификацията в стъклената мрежа е да се разкрият допълнителни възможности за промяна в степента на окисление на редкоземните йони в материалите.

4.2. Структура на $BaBPO_5$ стъклокерамика

Фигура 46 показва рентгеновата дифракция на Ba -борофосфатна проба, дотирана със Sm_2O_3 . Този модел е сравнен с рентгенодифракционен образец, генериран от симулация на недотирана Ba -борофосфатна структура. Сравнението показва, че синтезирания материал, съдържат кристален $BaBPO_5$, структурата на който е показана на фигура 47.



Фигура 46. Рентгенограма на бариев бор-фосфатен материал дотиран с 1% Sm_2O_3

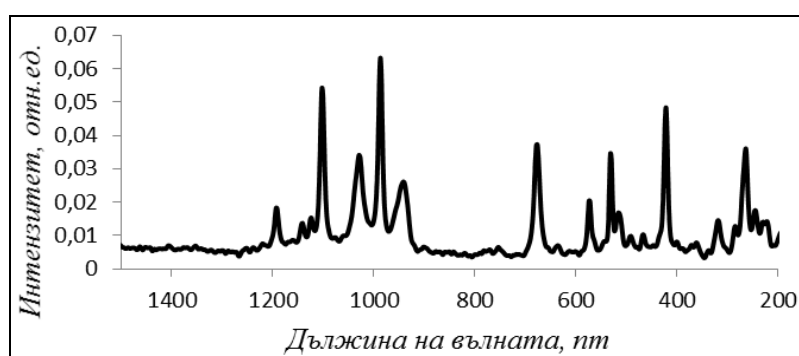


Фигура 47. Кристална структура на $BaBPO_5$ представена в две различни проекции

Фосфорните атоми са показани с малки светлосини кръгчета, които се намират в сините PO_4 тетраедри. Бариевите атоми (виолетови кръгчета) заемат различни позиции в структурата. Структурата се състои от слоеве не са-

мо на PO_4 тетраедри, но и на VO_4 тетраедри представени със зелено, редуващи се със слоеве на атомите на бария, на определени места вероятно заменени със самарий. Това се наблюдава и от получените фотолуминесцентни спектри (дадени по-долу), които също потвърждават, че самариевите йони се намират в 3+ степен на окисление. В материалите дотирани със Sm^{3+} , редкоземните йони най-вероятно заместват Ba^{2+} в кристалната структура.

Структурата на бариево–борофосфатния кристал е много подобна на кристалните структури на CaBPO_5 и SrBPO_5 . Изглежда избраните условия за синтез предизвикват компактност на структурите, съдържащи кристални включения за всички синтезирани алкалоземни борофосфати. Очевидно е, че основните структурни звена за тези материали са PO_4 тетраедри, смесени с VO_4 такива, свързани чрез ковалентни кислородни мостове. Това е подкрепено от Раман спектрите на Ва – борофосфат дотиран със Sm, както е представено на фигура 48.



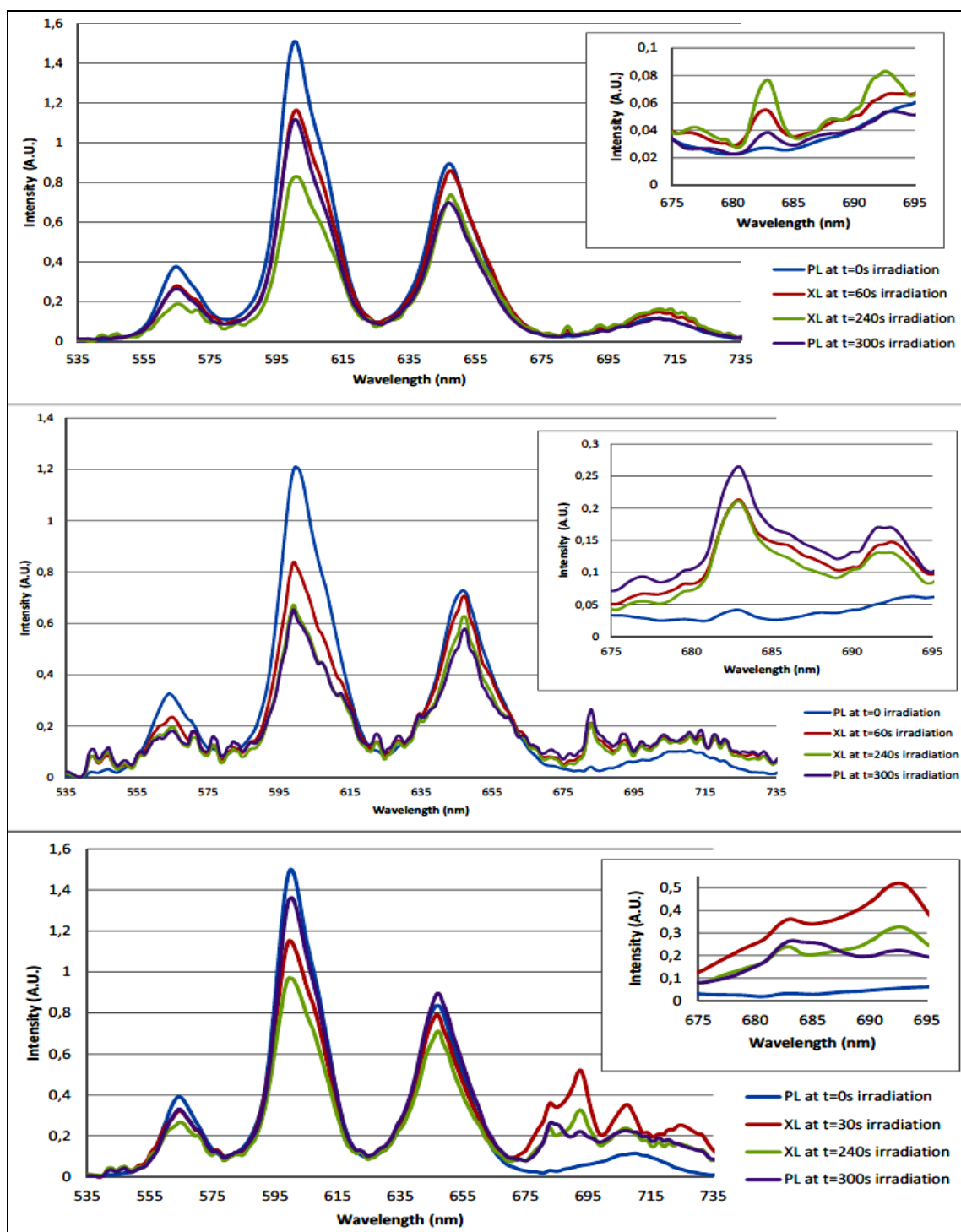
Фигура 48. Раман – спектър на Ва – борофосфатен дотиран с 1% Sm_2O_3

Основните сигнали, които се идентифицират са при около 1165cm^{-1} и 696cm^{-1} свързани с PO_4 структурните звена и се изместват към по-ниски честоти с включването на VO_4 структурна единици във фосфатните веригите. Първата от тези две групи се приписва на симетрично колебание на разтягане – $\nu_s(\text{PO}_2)$ на (PO_2) групи във фосфатните вериги, а втората се дължи на симетрично колебание на разтягане $\nu_s(\text{PO}_4)$ на кислородните атоми, свързващи съседните PO_4 и VO_4 тетраедри.

4.3. Фотолуминесцентен анализ на BaBPO_5 проби

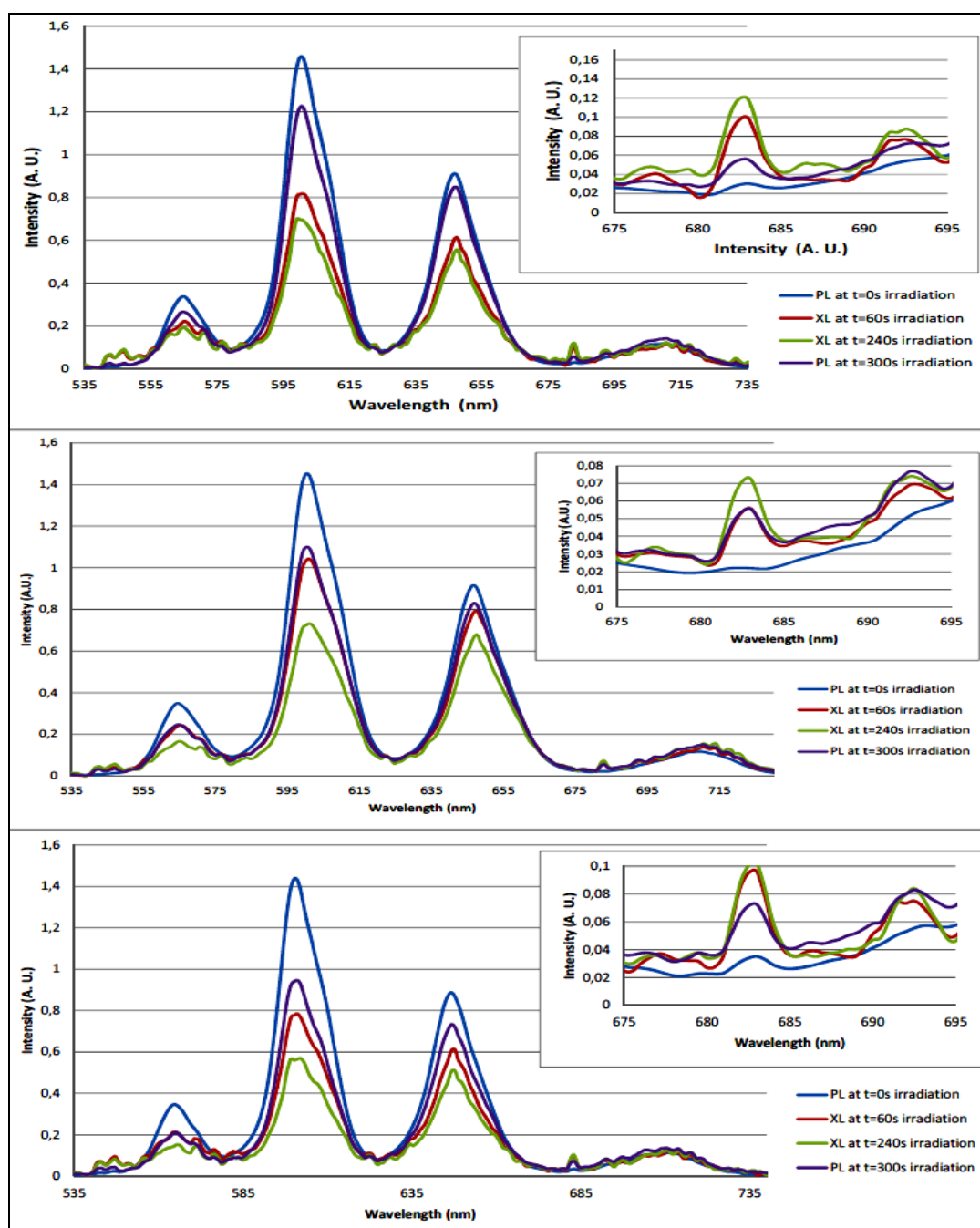
Визуално, всички синтезирани Ва – борофосфати проби са прозрачни стъклоподобни материали. Когато оксифлуоридните борофосфати се отгреят, те губят своята прозрачност. Всички образци показват фотолуминесценция под действието на ултравиолетово и виолетово възбуждане (365nm и 405nm) със силна видима оранжева до червена луминесценция, излъчвана от Sm^{3+} йони (фигура 49). Наблюдаваните емисии на Sm^{3+} изобразени на фигурите по-долу се дължат на типичните му преходи. Проучена е възможността за превръщане на Sm^{3+} в Sm^{2+} в получените проби с помощта на източник на светлина 405nm и рентгеново облъчване. При рентгеновото облъчване, най-интензивния пик на Sm^{2+} започва да се появява в спектралната област 670 – 690 nm. Тези области са сравнени, както е показано на фигури 49 и 50.

И структурните, и оптичните изследвания на бариев борофосфати до-тирани със самариеви йони, немодифицирани и модифицирани чрез добавя-не на флуорни съединения, показват значението на различните кристални форми на тези материали. От експерименталните резултати, следва че спо-собността на превръщане на степента на окисление на Sm – йон зависи от състава на фазата, условията на отгряване и кристалните фази в пробата.



Фигура 49. Фотолуминесценция и рентгенова луминесценция на Ва – борофосфатни материали дотирани с 1mol% Sm₂O₃ (най-горе – неотгрята, отгрята за 6 часа при 300°C и поликристална проба – най-долу)

Синтезираните и изследвани материали дават представа за ролята на модификатора в структурата. Възможно е да се получи по-ясна оценка за превръщането на Sm^{3+} в Sm^{2+} йони в тези композиции. ДСК кривите показват силното влияние, произтичащо от флуорните модификатори в стехиометричните състави. Температурата на встъкляване (T_g) се запазва около 400°C , което е предимство за търговски приложения. Рентгенодифракционните проучвания, подкрепени от Раман спектри, предоставят информация за структурата на кристалните включения в получената стъклокерамика. Тези кристални включения се формират от PO_4 тетраедри и VO_4 тетраедри свързани чрез кислородни мостове с металните атоми, разположени между тетраедрите.



Фигура 50. Фотолуминесценция и рентгенова луминесценция на Ва – борофосфатни материали допирани с 1 mol% SmF_3 (изляти при стайна температура – най-горе, излети при 250°C и отгряти за 24 часа при 300°C – най-долу)

Оптичните измервания (фотолюминесценция и рентгенова люминесценция) на тези материали показват, че съществуват силни фотолюминесцентни и рентгенолюминесцентни сигнали, дължащи се на Sm^{3+} . Въпреки това, само поликристалните борофосфати показват конверсия на Sm^{3+} до Sm^{2+} под действието на рентгенови лъчи. Нещо повече, всички проби имат рентгенова люминесценция от Sm^{2+} по време на облъчване, но след прекратяване на рентгеновото облъчване сигналът от Sm^{2+} не е интензивен.

4.4. Получаване на стронциеви борофосфати, дотирани със самарий

Нестехиометричните композиции са получени чрез комбинация от основните изходни и дотиращите рядкоземни съединения, съгласно данните в таблица 8. Сместа от реагенти е добре смесена и поставена в тигел. Шихтата се топи при 1300°C и се излива при стайна температура.

Таблица 8

№	Състав на шихти					
	Компонент, mol%					
	SrCO_3	SrF_2	P_2O_5	B_2O_3	Sm_2O_3	SmF_3
51	33,40	–	35,30	30	1,30	–
52	–	33,40	35,30	30	–	1,30
53	16,70	16,70	35,30	30	0,65	0,65

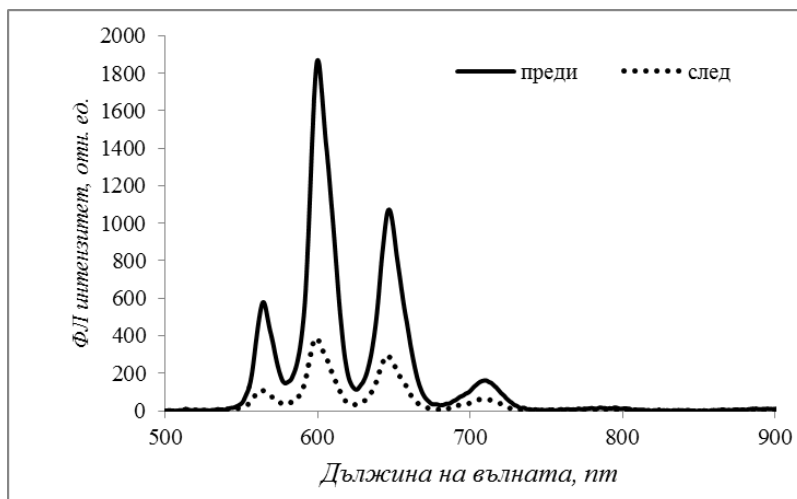
След изливане и охлаждане пробите се състоят от две фази – стъклена и кристална. Двете фази са разделени и изследвани поотделно.

Получените стъклокристални материали са подложени на рентгеново облъчване по два различни начина. Първият е излагане на пробите на лъчение в рентгенова камера в продължение на 60min при доза около 3000Gy, след което се снемат фотолюминесцентните спектри и се сравняват с тези преди облъчване. Вторият подход е директното облъчване с висока доза рентгеново лъчение от синхротронен източник и снемане на рентгенолюминесцентните спектри по време на експозицията. Целта на двата подхода е да се получи по-ясна картина за поведението и чувствителността на образците при различна доза рентгеново лъчение.

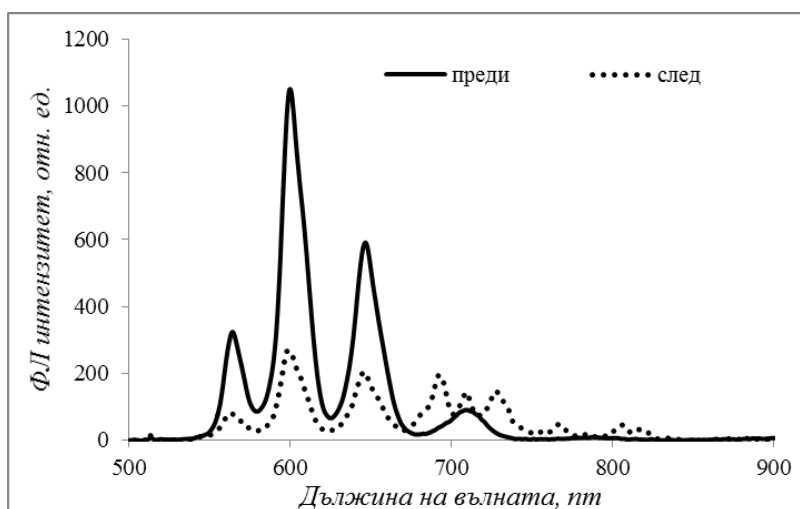
4.5. Фотолюминесценция преди и след рентгеново облъчване в рентгенова камера

Фигура 51 показва фотолюминесцентния сигнал преди и след рентгеново облъчване на стъклената фаза от проба със състав 51. Налице е типичен сигнал на Sm^{3+} . Не се наблюдава превръщане от Sm^{3+} до Sm^{2+} след рентгеново облъчване за тази проба. Останалите от стъкловидните образци показват подобна реакция. Когато същите проби са частично кристализирали и подложени на същата рентгенова експозиция, е налице ясна индикация за превръщането на някои от Sm^{3+} йони до Sm^{2+} както може да се види на фотолюминесцентния спектър, показан на фигура 52. Очевидно е, че кристалната част от тези материали позволява конверсия на Sm^{3+} йоните. Недостатък на

поликристалните образци е, че те са напълно непрозрачни. Рентгеновата образна диагностика и дозиметрия изисква образците да бъдат прозрачни. Единственият начин да се комбинира необходимата прозрачност с присъствието на кристални структури е да се индуцира образуването на наноразмерни кристали в стъклената матрица.



Фигура 51 Фотолуминесценция стъклена фаза от проба 51 (с източник на възбуждане 405nm) преди и след рентгеново облъчване с продължителност 60min



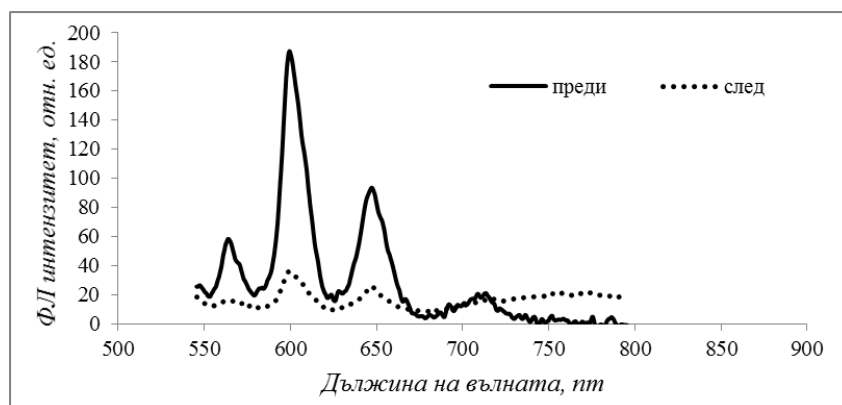
Фигура 52 Фотолуминесценция (с източник на възбуждане 405nm) на поликристална част от проба 51 преди и след рентгеново облъчване с продължителност 60min

Sr – борофосфатната композиция със състав 51, при която основен компонент е SrCO_3 и дотирана със Sm_2O_3 , е различна в сравнение с композиция 52, при която SrF_2 замества SrCO_3 и SmF_3 замества Sm_2O_3 , а в композиция 53 са въведени еднакви количества от SrCO_3 и SrF_2 , както и добавките – Sm_2O_3 и SmF_3 .

Фотолуминесцентният сигнал при проба 52 е с различна форма (ширина) на емисията на Sm^{2+} около 700nm, който всъщност е преобразувания пик от Sm^{3+} . Това може ясно да се види, когато фотолуминесценцията се индуцира при дължина на вълната от 535nm и 470nm (фигури 53 и 54).

На фигури 53 и 54 се вижда, че само при дължина на вълната на възбуждане 470nm се предизвиква смесена фотолуминесцентна емисия от Sm^{3+}

и Sm^{2+} йони. Причината е, че тази дължина на вълната е по-ефективна за възбуждане на йоните на Sm^{2+} .



Фигура 53 Фотолуминесценция на поликристална проба (с източник на възбуждане 535nm) преди и след рентгеново облъчване с продължителност 60min (проба 52)



Фигура 54 Фотолуминесценция на поликристална проба (с източник на възбуждане 470nm) след рентгеново облъчване с продължителност 60min (проба 52)

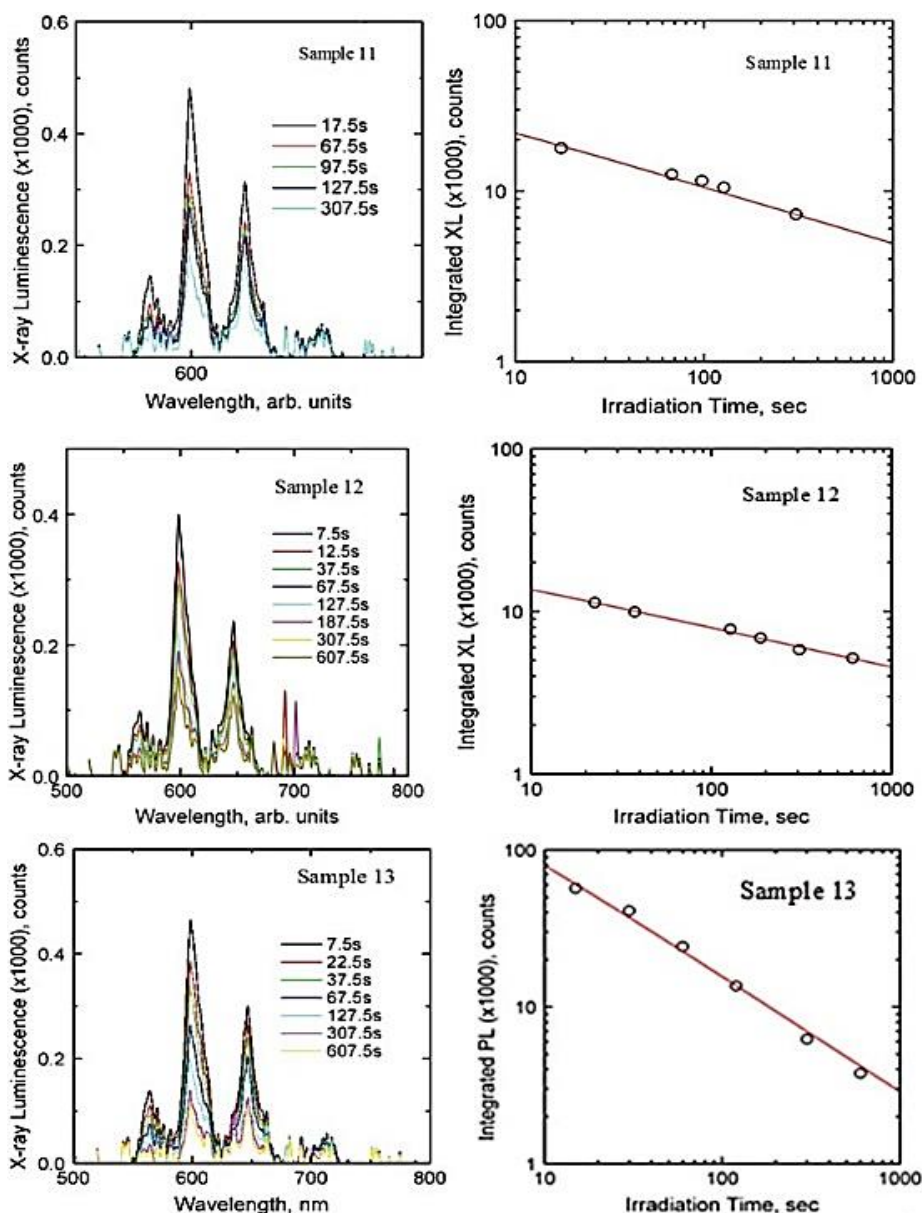
4.6. Рентгенолуминесцентни спектри снети по време на облъчване на пробите със синхротронни рентгенови лъчи

Освен облъчване с нискоинтензивни рентгенови лъчи, пробите със състав 51, 52 и 53 са изложени на синхротронни рентгенови лъчи, налични в Canadian Light Source (CLS), лъч 05B1-1. Снети са индуцираните рентгенолуминесцентни спектри, които са измерени при различни времена от облъчването. Спектрите са показани на фигура 55. Интензитетът на спектрите от рентгеновата луминесценция на пробите е сравнен с техните интегрирани сигнали.

Интензитетът на рентгенова луминесценция намалява при всички проби с времето на облъчване. Смята се, че това се дължи на създаването на дефектни центрове чрез рентгеновата радиация, което води до потъмняване на стъклената матрица. От изследваните проби, тази със състав 52 показва по-малко потъмняване, индуцирано от рентгеновото облъчване. По тази причина, проба със състав 52 е най-подходяща за проучване на възможността за приложение в дозиметрията.

За да се намери състав, който да е по-подходящ за сензорни и други видове приложения използващи висока доза йонизиращо лъчение, тоест с по-малка рентгеново индуцирана промяна на цвета, е необходимо да се прове-

дат допълнителни изследвания. Въпреки това, в спектъра на проба със състав 52 се наблюдават отчетливите пикове на Sm^{2+} още в първите секунди на облъчване. Следователно този материал е силно чувствителен на високи дози рентгеново лъчение.



Фигура 55 Рентгенова луминесценция на проби със състав 51, 52 и 53 записани с ВМІТ (СLС) синхротронен лъч и кривите на затихване

Приложения на получените материали

На този етап изследванията, проведени върху синтезираните материали имат предимно научна стойност. Въпреки това, се разкрива аспект за разработването на образците като потенциален продукт в няколко направления. На първо място, съществува перспектива в оптиката. Това е така, понеже в базисния състав ($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$) се постига хомогенност на стъкломасата с минимални газови включения. Друго предимство е добрата им химическа устойчивост, както и отличната прозрачност и пропускливост във видимата област на електромагнитния спектър.

Успешното въвеждане на самариеви йони в стъклената матрица хвърля поглед върху едно друго приложение на тези състави. Стъкла, притежаващи горе споменатите качества и активна луминесценция са подходящи за прилагането им в слънчеви клетки. Това е така, тъй като голяма част от ултравиолетовото лъчение се улавя и преобразува във видима светлина, което би могло да доведе до повишаване на ефективността на фотоклетките. Тази идея е разработена по европейски проект Fabrigen FP7-SME 286605 (2011 – 2014 г.), в който са представени цялостен поглед и задълбоченост на изследванията, което не е предмет на настоящия труд.

Основното действие на рентгеновите дозиметри е преобразуване на попадналите върху сцинтилатора рентгенови лъчи в друг вид енергия (УВ или видима). Промяната в цвета на емисията от образеца при достигане на определена доза рентгенови лъчи е ефективен подход за детектиране. В този смисъл, целенасочените експерименти за промяна в степента на окисление на самариевите йони въведени в стъклообразни състави при достигане на определена доза рентгеново лъчение, позволяват ясна визуализация на процеса. Индикацията от промяната на цвета при облъчване с рентгенови лъчи (рентгенолуминесцентен анализ) е ясна предпоставка за потенциала на някои изследвани образци за използването им като радиолуминесцентни (сцинтилационни) детектори. Към този извод сочат резултатите от рентгенолуминесцентните измервания на проби 51, 52 и 53 (фигура 55). Както се споменава и в дискусията към тези резултати, образците притежават някои недостатъци, които са преодолими, но са въпрос на модификация в изходния състав. Резултатите от рентгенолуминесцентния анализ на проба 59 (фигура 37) също показват потенциал за приложение, тъй като с този състав се постига прозрачност на образеца, което е необходимо в рентгеновата образна диагностика. Резултати от разработването на такъв детектор са представени в доклада по проект „QA dosimetry for the biomedical imaging and therapy facility (BMIT) at the Canadian Light Source (CLSI)“, възложен на Канадския синхротрон, финансиран от NSERC (Natural sciences and engineering research council of Canada).

Всички проби, притежаващи силна фотолуминесценция, независимо дали са идеално хомогенни, прозрачни или кристални са подходящи за защита на документи. Изследвана е съвместимостта на прахообразни проби с различни полимери за изготвяне на луминесцентни филми. Извършени са тестове с акрилови полимери, полиетилен терефталат и полистирол. Най-добра съвместимост е получена с акриловите полимери. Предимствата на неорганичните пред органичните луминесцентни материали са дълъг живот и нискожна хигроскопичност. Разработването на нови материали в тази посока продължава реализацията си в рамките на проект P1, финансиран от Global Enterprise Technologies Corp., САЩ.

IV. Заключение

От проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Синтезирани са $ZnO - P_2O_5$ проби с високо съдържание на ZnO ($>70\text{mol}\%$), дотирани със Sm_2O_3 във вид на бели стъклокристални образци. Установено е формиране на една основна кристална фаза – $\alpha-Zn_2P_2O_7$. Увеличеното съдържание на ZnO ($> 70\text{mol}\%$), води до повишаване на стойностите на плътността, в сравнение с данните от литературата, в които ZnO не надвишава $60\text{mol}\%$. Електронномикроскопският анализ показва, че Sm_2O_3 е разтворен както в стъклената, така и в кристалната фракция. Това доказва, че изследваната система е подходяща приемаща матрица за редкоземни йони. Оптичната активност е потвърдена и от фотолуминесцентния анализ.
2. Въвеждането на B_2O_3 в изследваната $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3$ система, дотирана със Sm_2O_3 води до получаването на прозрачни материали със запазване на високото съдържание на ZnO. В образците е идентифицирано формиране на кристалните фази: цинк-борат фосфат $Zn_3(BO_3)(PO_4)$ и цинков борат $\alpha-Zn_5B_4O_{11}$. Прозрачността не се нарушава след отгряване на пробите, което е индикация, че кристалите са с микро- или наноразмери. Температурата на встъкляване (измерена чрез ДСК и ТМДСК) на образците силно увеличава стойността си, вследствие уплътняване на структурата (установено от данните за плътността и моларния обем). Това води до допълнително стабилизиране на получените оптичноактивни материали.
3. Проведени са синтези с вариране на концентрацията на Sm_2O_3 в проби със състав $72,81-xZnO - 9,69P_2O_5 - 18B_2O_3: xSm$ от $0,25\text{mol}\%$ до $1\text{mol}\%$. Установено е, че прозрачността на образците се нарушава само при максималната концентрация на Sm_2O_3 . След проведено контролирано отгряване се идентифицират израснали кристали от $SmPO_4$ с размер $80 - 120\text{nm}$, сферични по форма и съединени помежду си, образуващи клъстери, чийто размер нараства в зависимост от съдържанието на Sm_2O_3 . Наблюдава се частична конверсия на Sm^{3+} в Sm^{2+} при изследване с източник на възбуждане с $\lambda = 535 \text{ nm}$, която вероятно е подпомогната от формирането на нанокристали от $SmPO_4$.
4. Извършените синтези на оксифлуориди от системата $ZnO - ZnF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3/SmF_3$ показват съотношението между компонентите, при които е възможно стъклообразуване. Чрез модифициране на състава се установява оптималното съдържание на SmF_3 и Sm_2O_3 (по $0,125\text{mol}\%$ всеки) по отношение на прозрачност и визуална хомогенност на стъкления образец.
5. Проведените композиционни зависимости в системата $72,06-xZnO - xZnF_2 - 9,69P_2O_5 - 18B_2O_3 - 0,25Sm_2O_3/SmF_3$ сочат получаването на стъкла без фазово разделяне. Получените оксифлуоридни композиции са термично устойчиви, без да се наблюдават структурни изменения дори при 48-часово третиране. Интензивна фотолуминесценция от изслед-

ваните проби се наблюдава при облъчването им с източници в ултравиолетова област. Самариевите съединения, добавени в тази матрица, показват частична йонизация при облъчване с рентгеново лъчение.

6. Получените стехиометрични **BaBPO₄** материали са прозрачни, с ниска температура на встъкляване. Наличието на втори кристализационен пик в оксифлуоридните композиции дава представа за значението на флуорния модификатор в структурата. В някои от поликристалните образци се наблюдава превръщане на Sm³⁺ в Sm²⁺ под действие на рентгенови лъчи. Подобен ефект е установен и при стронциевите борофосфати, при който сигналът също се променя в зависимост от вида на фазата – стъклена или кристална. Нестехиометричната проба, съдържаща стронций само като SrF₂, е устойчива по време на облъчване със синхротронни рентгенови лъчи. Такава картина не се наблюдава при пробите, съдържащи SrCO₃.
7. Проучена е възможността за приложения на синтезираните материали за енергийни преобразуватели в слънчеви клетки, в рентгенови дозиметри и за защита на ценни документи на база на съвместната работа с изследователски групи в България и чужбина чрез международни проекти. Установена е перспектива за продължаване на изследванията на получените нови материали.

V. Приноси

Научни приноси

1. За първи път са синтезирани стъклокерамични ZnO – P₂O₅, дотирани със самарий, при който съдържанието на ZnO надхвърля 70mol%. Детайлно е охарактеризирана структурата, оптичните и термо-физични свойства.
2. Получени са стъкла от системата ZnO – P₂O₅ – B₂O₃ със съдържание на ZnO над 70 mol%, за които също няма данни в литературата. Установена е областта на стъклообразуване и фазово разделяне в този състав. Изследвано е влиянието на B₂O₃ и Sm₂O₃ върху структурата, термо-физичните и химични свойства и фотолуминесцентната активност.
3. Успешно са образувани нанокристали в стъклените ZnO – P₂O₅ – B₂O₃: Sm₂O₃ образци чрез експериментално оптимизирана схема на отгряване.
4. Извършен е системен високотемпературен синтез, чрез който за първи път са получени оксифлуоридни стъкла от системата ZnO – ZnF₂ – P₂O₅ – B₂O₃: Sm₂O₃/SmF₃. Подробно са проучени термичните и оптичните им свойства.

Научно-приложни приноси

1. Реализирана е конверсия на самариеви йони (Sm³⁺ → Sm²⁺) под действието на рентгенови лъчи в получени стъклокерамични и поликристални оксифлуоридни бариери борофосфати с цел тяхното приложение.
2. Установена е смесена фотолуминесцентна емисия на Sm³⁺ и Sm²⁺ под действието лазерен източник с дължина на вълната 470 nm в синтезирани прозрачни стронциеви оксифлуоридни борофосфати. Открита е чувс-

твителна промяна в спектъра с интензивна Sm^{2+} емисия под действието на синхротрон – генерирано рентгеново лъчение в стронциев оксифлуориден борофосфат.

3. За първи път е постигната частична конверсия на $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ при облъчване с лазер с дължина на вълната 535 nm на проби от системата $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$, синтезирани чрез високотемпературно топене във въздушна атмосфера.
4. Проучени са възможностите за приложение на получените материали за рентгенови дозиметри, енергийни преобразуватели и защитни елементи в рамките на международни проекти с Канада, Европейския съюз и САЩ.

Насоки за продължаване на настоящата работа

Извършените синтези и изследвания на множество модифицирани състави дават предпоставка за продължаване на работа в това направление. Насоки за това могат да бъдат:

- Дотиране на изследваните системи с други редкоземни елементи, освен със самарий.
- Модифициране на $\text{Sr}(\text{Ba})$ – борофосфати с цел получаване на хомогенно стъкло или кристали с по-силна фотолуминесценция.
- Измерване на оптичните показатели и по-детайлно изследване на рентгеновата луминесценция на повечето получени стъкла.

VI. Публикации по темата на дисертацията

1. D. Tonchev, E. Muzar, G. Okada, **I. Kostova**, Zl. Stoeva, G. Patronov, B. Morrell, S. Kasap, “*Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Samarium-Doped Borophosphates*”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 47(4) (2012) 439–448.
2. **I. Kostova**, T. Pashova, G. Patronov, D. Tonchev, T. Eftimov, *Dependence of optical properties on the composition of $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ materials doped with Sm*, Scientific research of the Union of Scientists in Bulgaria – Plovdiv, series C. Natural Sciences and Humanities, Vol. XVI, ISSN 1311 – 1992, Union of Scientists (2013) 231 – 235.
3. Z. Stoeva, G. Patronov, **I. Kostova**, A. Chryssanthou, D. Tonchev & S. Kasap, „*Synthesis, luminescence and phase composition of samarium-doped zinc phosphate glass ceramics*”, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 54 (3) (2013) 121 – 128 (IF: 0,69)
4. G. Patronov, **I. Kostova**, D. Tonchev, „Study of zinc borophosphate compositions doped with samarium and manganese”, Bulgarian Chemical Communications, 45 (4) (2013) 536-542 (IF 0,32)
5. D. Tonchev, **I. Kostova**, G. Okada, T. Pashova, G. Belev, G. Patronov, T. Eftimov, T. Wysokinski, D. Chapman and S. Kasap, *Samarium Doped Borophosphate Glasses and Glass-Ceramics for X-ray Radiation Sensing*, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology (2015) 347 – 358

6. G. Patronov, I. Kostova, D. Tonchev, *Influence of the content of samarium on the structure and the optical properties of zinc borophosphate materials*, Bulgarian Chemical Communications 47(1) (2015) 417 – 423 (IF 0,32)

Забелязани цитати:

Публикация 1 е цитирана в:

- М. Mohapatra, М. Kumar, V. Natarajan, S.V. Godbole, *Gamma irradiation effects on the luminescence properties of SrBPO5: Sm*, Radiation Physics and Chemistry 103 (2014) 31–36
- S. Selvi, G. Venkataiah, S. Arunkumar, G. Muralidharan, K. Marimuthu, *Structural and luminescence studies on Dy3 doped lead boro-telluro-phosphate glasses*, PhysicaB454(2014)72–81
- J. Zhang, A. Z. Mohammad, S. Rahman, Y. Li, J. Yang, Y. Wua, D. Yuan, X. Cao, R. Yu, B. Wang, *Radiation induced modifications on structural and luminescence properties of LDPE–Na2SO4:Sm³⁺ composites by γ -ray*, Optical Materials 42 (2015) 251–255

VII. Участия в конференции

1. Nanomaterials: Fundamentals and Applications 2012, International Conference, Strbske Pleso, High Tatras, Slovakia, 3 – 6 October 2012, D. Tonchev, I. Kostova, G. Koughia, O. Gunes, Z. Stoeva, C. Varoy, A. Edgar, S. Kasap, *Synthesys, characterization and applications of nanocrystalline glass-ceramics (доклад)*
2. Ежегодна научна сесия на СУБ – Пловдив – „Дни на науката 2012“, 25 – 26 октомври 2012, Пловдив, България, И. Костова, Т. Пашова, Г. Патронов, Д. Тончев, Т. Ефтимов, *Синтез и фотолуминесценция на Zn-B-фосфатни композиции дотирани със Sm и Mn (постер)*
3. The Fourth National Crystallographic Symposium – Sofia, Bulgaria, 1 – 3 November 2012, G. Patronov, I. Kostova and D. Tonchev, *Study of Zinc-Borophosphate Compositions Doped with Samarium and Manganese (постер)*
4. Vth International Conference of Young Scientists – Plovdiv, Bulgaria, 13 – 16 June 2013, I. Kostova, T. Pashova, G. Patronov, D. Tonchev, T. Eftimov, *Dependence of optical properties on the composition of ZnO-P₂O₅-B₂O₃ materials doped with Sm (доклад)*
5. Annual Conference of Society of Glass Technology, University of Cambridge, United Kingdom, 11 – 13 September 2013, Z. Stoeva, I. Kostova, G. Patronov, D. Tonchev, Go Okada, S. Kasap, *Synthesis, structures and optical properties of samarium doped zinc borophosphate glasses (доклад)*
6. International conference NATO ASI 2014: „Nanoscience advances in CBRN agents detection, information and energy security“ – 29 May – 6 June, Sozopol, Bulgaria, D. Tonchev, I. Kostova, G. Okada, T. Pashova, G. Belev, G. Patronov, T. Eftimov, T. Wysokinski, D. Chapman and S. Kasap, *Samarium doped borophosphate glasses and glass-ceramics for x-ray radiation sensing (доклад)*

7. Vth National Crystallographic Symposium, 25 – 27 September 2014, Sofia, Bulgaria, G. Patronov, I. Kostova, D. Tonchev, Z. Stoeva, *Influence of the content of samarium on the structure and the optical properties of zinc borophosphate materials (poster)*
8. II-ра Научна конференция за студенти и докторанти „Предизвикателства в химията“, 21 – 22 ноември 2014, Пловдив, България, И. Костова, Т. Пашова, *Синтез и изследване на оптичноактивни стъклокерамични материали (доклад)*

БЛАГОДАРНОСТ

Изказвам своята искрена благодарност и признателност на научните ми ръководители – доц. д-р Данчо Тончев и доц. д-р Георги Патронов, които ми показаха вярната посока и успоредно вървяха до мен.

Част от резултатите в дисертационния труд са реализирани благодарение на:

- Prof. Safa Kasap, Dr. Go Okada и колеги от University of Saskatchewan, Canada
- Д-р Георги Белев от Canadian Light Source, Saskatoon, Canada
- Проф. д.ф.н. Тинко Ефтимов и докт. Теодора Пашова от Физически факултет към Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“
- Д-р Златка Стоева от DZR Technologies, UK
- Доц. д-р Пламен Пенчев и докт. Стефка Начкова от катедра Аналитична химия с компютърна химия на Химически факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“
- Колегите от катедра Химична Технология на Химически Факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“
- Доц. д-р Нина Димчева от катедра Физикохимия на Химически факултет, ПУ „П. Хилендарски“