

Резюме на основните резултати и научни приноси

на гл. ас. д-р Тина Радмилова Ташева, представени за участие в конкурс за „доцент“ по научна специалност 5.6. Материали и материалознание (Силикатни материали), обявен от ХТМУ в ДВ, брой 64/05.08.2025г.

Кандидатът участва в конкурса с 20 публикации, 10 по хабилитационна справка (група от показатели В) и 10 извън хабилитационната справка (група от показатели Г), като всичките 20 от тях са в списания, включени в базата данни на Scopus и/или Web of Science. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са 145, включени в базата данни на Scopus. Индексът на Хирш на кандидата е 8 въз основа на всички публикации. Научните разработки са представени на 63 международни, национални и университетски научни конференции под формата на 51 постерни съобщения и 12 устни доклада. Гл. ас. Тина Ташева е била ръководител на 5 договора към НИС при ХТМУ, член на колектив в 6 договора към НИС при ХТМУ, ръководител на 3 национални и 1 международен договор към Фонд „Научни изследвания“, член на колектив в 4 национални и 1 международен договор към Фонд „Научни изследвания“, член на колектив в проект към Националния план за възстановяване на Република България, както и ръководител на 8 дипломни работи. Общият брой точки за заемане на академичната длъжност доцент, съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на ХТМУ) за участие в конкурса са 500 т. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо 734,9 точки.

Научните интереси и изследвания на кандидата са в областта на материалознанието, в частност науката за стъклото, нелинейната оптика, биостъкла за приложения в медицината и структурно охарактеризиране на материали.

Научните приноси могат да бъдат оформени в четири основни направления:

1. Синтез на оксидни стъкла и изследване на влиянието на структурата им върху оптичните и диелектричните им свойства. Приложение на поляризационния подход върху оксидни стъкла.

- 1.1. Ванадатни стъкла в системите: $\text{MeO}_n\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, където $\text{Me} = \text{Ti, Zn, Te}$ (публикации 1, 2, 3, 5 от показател Г7);
- 1.2. Бисмутатни и боратни стъкла в системата $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (публикация 4 от показател Г7);
- 1.3. Телуритни стъкла в системите: $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaO-TeO}_2$ (публикация 6 от Г7), $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ (публикация 7 от показател Г7);
- 1.4. Стъкла в системите $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $(\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O-BaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (публикации 6, 7, и 8 от показател В4).

2. Синтез и охарактеризиране на биоактивни стъкла и стъклокерамики.

- 2.1. Биоактивни боратни стъкла (публикации 9 и 10 от показател Г7);

- 2.2. Биоактивни силикатни и боросиликатни стъкла и стъклокерамики (публикации 9 и 10 от показател В4).
3. Електронна поляризуемост и групова оптическа основност (публикации 1, 2, 3, 4 и 5 от показател В4).
4. Охарактеризиране на продукти от карбонизация на прах от циментова пещ (публикация 8 от показател Г7).

1. Синтез на оксидни стъкла и изследване на влиянието на структурата им върху оптичните и диелектричните им свойства.

Първата група статии, които кандидатът представя, са от група „Г“ и са свързани със синтеза и охарактеризирането на оксидни стъкла от системите $\text{MeO}_n\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Ti, Zn, Te}$), $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaO-TeO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$. Тази тематика е разработена в катедра „Технология на силикатите“ при ХТМУ.

Основната дейност на кандидата бе свързана със синтез, структурното охарактеризиране и определяне на термичните параметри на материалите. Върху тази група стъкла беше приложен поляризационния подход и бяха определени електронната поляризуемост и оптическата основност на стъклата. Беше изследвана зависимостта между структурата и оптичните характеристики на стъклата. Измерването на диелектричните характеристики на стъкла от системата $\text{TeO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$ беше осъществено в партньорство с катедра „Физика“ към ХТМУ. Изследванията в системата $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ са резултат от изпълнение на проект към Фонд „Научни изследвания“ с ръководител гл. ас. Тина Ташева, приключил с много добра оценка.

Другата група статии, които кандидатът представя в тази точка, са от група „В“: стъкла в системите $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и $\text{Na}_2\text{O-BaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тази тематика е разработена в катедра „Физика“ при ХТМУ и изследванията в тези системи са резултат от изпълнение на проект към Фонд „Научни изследвания“ с участие на кандидата като член на колектива. В тази група статии кандидатът има принос в определянето на някои физикохимични параметри, прогнозирането на показателя на пречупване на светлината и структурното охарактеризиране чрез ИЧ спектроскопия.

1.1. Ванадатни стъкла в системите: $\text{MeO}_x\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, където $\text{Me} = \text{Ti, Zn, Te}$ (публикации 1, 2, 3, 5 от показател Г7).

Бяха получени стъкла в системите $\text{TiO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-BaO-V}_2\text{O}_5$ и $\text{TeO}_2\text{-BaO-V}_2\text{O}_5$ посредством метода на рязко охлаждане на стопилки. Резултатите от рентгенодифракционния анализ (XRD) потвърдиха аморфния характер на всички проби. Трикомпонентните стъкла притежават ниски температури на застъкляване (T_g) и кристализация (T_x), като тези стойности са сходни за всички системи, въпреки че

TeO₂-базирани стъкла показват леко по-високи T_g и T_x при увеличаване на съдържанието на TeO₂.

Плътността на стъклата намалява с увеличаване на съдържанието на съответния оксид. Това показва, че заместването на BaO с оксидите TiO₂, ZnO или TeO₂ води до разширяване на стъклената мрежа и намаляване на плътността. Показателя на пречупване на светлината и електронната кислородна поляризуемост също показват разлики. Всички стъкла притежават висок показател на пречупване (2.112 - 2.421), като тези на база ZnO притежават най-високи стойности до 2.421, докато тези на база TeO₂ имат тесен диапазон (2.16 - 2.19). Електронната кислородна поляризуемост е сравнително висока за всички системи (2.65 - 2.725 Å³), което обяснява високите им линейни оптични свойства. Оптичестката основност е също висока и приблизително сходна за трите системи (1.040 - 1.057), което предполага силно поляризуеми връзки. Нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$, изчислена чрез Милеровото правило, показва също значителни различия: TiO₂-базирани стъкла имат $\chi^{(3)}$ в диапазона 0.76 - 1.1×10⁻¹² esu, ZnO-базирани от 0.58 - 2.24×10⁻¹² esu, а TeO₂-базирани 0.72 - 0.85×10⁻¹² esu. Най-високи стойности се наблюдават при ZnO-базирани стъкла, което ги прави перспективни за приложения в нелинейна оптика.

Средната здравина на единичната химична връзка B_{M-O} и параметъра на междуйонно взаимодействие A показват наличието на относително слаби химически връзки, вариращи от 251 до 295 kJ/mol за здравина на химичната връзка и от 0.049 до 0.055 Å⁻³ за параметъра на междуйонно взаимодействие. Инфрчервените спектри потвърждават присъствието на връзки като Ba²⁺...O=V, V-NBO (немостови кислороди), V-O-Ti, V-O-Zn, V-O-Te и V-O-V. Предложени са структурни модели, които предполагат наличието на VO₅, VO₄, TiO₄, ZnO₄ и TeO₃ групи в стъклата. Високата поляризуемост на оксидните йони в тези връзки е основният фактор за наблюдаваните линейни и нелинейни оптични свойства, включително високите показатели на пречупване и нелинейния показател на пречупване на светлината.

Диелектричните свойства на стъклата от системата TeO₂-BaO-V₂O₅ са изследвани чрез измерване на диелектричната проницаемост, диелектричните загуби и честотно-зависимата проводимост в диапазона 100 Hz - 1 MHz при стайна температура. Преноса на електрони под формата на малки полярони V⁴⁺ → V⁵⁺ във ванадатните вериги играе съществена роля за тези свойства. Добавянето на TeO₂ предизвиква три основни структурни промени, влияещи върху диелектричните параметри. При TeO₂ < 10 mol %, Ba²⁺ йоните се разпределят в междинни позиции в стъклена мрежа, където могат да се разположат йони или атоми без да се нарушава основната структура и взаимодействат директно с изолирани V=O връзки (Ba²⁺...O=V), докато Te⁴⁺ се включва в веригите и влияе косвено върху V=O връзките (O=V-O-Te). В обема на стъклото броят на единичните деформирани Te-O връзки се увеличава, а при TeO₂ > 10%, VO₄ групите започват да се трансформират в VO₅ структурни единици. Замяната на BaO с TeO₂ води до формиране на Te-O-V връзки, което намалява диелектричните загуби, като разкъсването на деформираните Te-O мостове между VO₄ групите подпомага трансформацията към VO₅ единици.

Тези резултати показват възможността за контролиране на диелектричните свойства чрез заместване на ВаО с ТеО₂, което открива перспективи за разработване на нови функционални аморфни материали в системата ТеО₂-ВаО-V₂O₅ с потенциални приложения в различни технологични области.

1.2 Бисмутатни и боратни стъкла в системата Na₂O-Bi₂O₃-B₂O₃ (публикация 4 от показател Г7).

Бяха синтезирани стъкла в системата Na₂O-Bi₂O₃-B₂O₃ чрез конвенционален метод на топене с последващо бързо охлаждане. За целите на изследването бяха приготвени няколко серии стъкла с различен състав: (30-х)Na₂O·хBi₂O₃·70B₂O₃ (х = 15, 20, 25 mol %), (70-х)Na₂O·хBi₂O₃·30B₂O₃ (х = 40, 50, 60 mol %), (50-х)Na₂O·50Bi₂O₃·хB₂O₃ (х = 45, 40, 35, 30 mol %) и (40-х)Na₂O·60Bi₂O₃·хB₂O₃ (х = 35, 30, 25 mol %). Освен тях бе приготвено и стъкло със състав 5Na₂O·70Bi₂O₃·25B₂O₃.

Електронната кислородна поляризуемост и оптичската основност на стъклата бяха определени, като и двата показателя се променят в широк диапазон (от 1.545 до 2.457 Å³ за поляризуемостта и от 0.589 до 0.990 за оптичската основност). Стъклата показват сравнително високи стойности на $\chi^{(3)}$ в диапазона 0.90 - 2.42×10⁻¹³ esu, което ги прави перспективни за приложения в нелинейна оптика.

Структурата на стъклата бе изследвана чрез параметъра на междуйонно взаимодействие, здравината на единичната химична връзка и ИЧ спектроскопия с Фурие трансформация. Установено е, че стъклата с високо съдържание на Bi₂O₃ проявяват ниски стойности на параметъра на междуйонно взаимодействие (0.224 - 0.051 Å⁻³) и на здравината на единичната химична връзка (377 - 198 kJ/mol), поради наличието на слаби химични връзки в структурата, потвърдени чрез IR спектралния анализ.

Анализът на структурните единици показва, че стъклата с ниско съдържание на Bi₂O₃ са изградени основно от пироборитни и ортоборитни групи, докато стъклата с високо съдържание на Bi₂O₃ съдържат ортоборитни BO₃ групи, свързани с BiO₆ единици чрез смесени Bi-O-B връзки. Тези структурни особености обясняват наблюдаваните оптични и нелинейни свойства на материалите и дават възможност за контролиране на $\chi^{(3)}$ чрез промяна на състава на стъклата.

1.3. Телуритни стъкла в системите: V₂O₅-ВаО-ТеО₂ (публикация 6 от Г7), ТеО₂-V₂O₅-МоО₃ (публикация 7 от показател Г7).

Телуритни стъкла от системите V₂O₅-ВаО-ТеО₂ и ТеО₂-V₂O₅-МоО₃ бяха синтезирани чрез метода на рязко охлаждане на стопилки.

При стъклата от системата ТеО₂-ВаО-V₂O₅ се наблюдават високи стойности на електронната поляризуемост и оптичската основност, което показва висока електронно-донорна способност на оксидните йони. Изследването на структурата

показва, че заместването на BaO с V_2O_5 води до по-силно омержена структура, изградена основно от йонни химични връзки от типа Te–O–V, Te–O–Te и V–O–V, потвърдени чрез ИЧ спектрален анализ. При ниско съдържание на V_2O_5 стъклата се състоят от деформирани TeO_4 и изолирани TeO_3 групи, докато при по-високо съдържание на V_2O_5 се образуват VO_4 и VO_5 структурни единици, които образуват $(VO_4)_n$ зигзагообразни вериги, свързани с Te–O–V мостове. Тези структурни трансформации определят високите стойности на показателя на пречупване (n_0) и нелинейната оптична възприемчивост от трети порядък $\chi^{(3)}$, което прави стъклата подходящи за приложения в нелинейната оптика.

В системата TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3 са получени четири серии стъкла. Установено е, че добавянето на V_2O_5 води до увеличаване на свободния обем и броя на немостови кислороди, докато MoO_3 допринася за формирането на по-свързана тримерна мрежа. Стъклата се характеризират с висока електронна кислородна поляризуемост (2.560 - 2.657 Å³) и висока оптична основност (1.018 - 1.042), което също показва силна електронно-донорна способност. Изчислените показатели на пречупване са високи (2.100 - 2.281), а ниските стойности на параметъра на междуйонно взаимодействие (0.048 - 0.055 Å⁻³) и здравината на единичната химична връзка (294–334 kJ/mol) свидетелстват за наличието на слаби междуйонни взаимодействия с преимуществено йонен характер. FTIR спектроскопията потвърждава присъствието на връзки от типа Te–O–V, V–O–V, Mo–O–Mo и Te–O–Te, които свързват различните структурни единици в стъклената мрежа. Основните структурни групи в тези стъкла са VO_5 тригонални бипирамиди от $(VO_4)_n^{3n-}$ и $(V_2O_8)_n$ вериги, MoO_5 бипирамиди от $[Mo_2O_8]$ комплекси, както и деформирани TeO_4 и TeO_{3+1} бипирамиди, съчетани с TeO_3 тригонални пирамиди.

Наблюдавано е понижаване на колебателните честоти на V=O връзките при наличие на TeO_{3+1} единици с висока групова оптична основност ($\lambda = 1.23$), което води до отслабване на тези връзки и изместване на техните колебания към по-ниски честоти. Добавянето на V_2O_5 води до преход на TeO_4 към TeO_{3+1} и TeO_3 групи, което отразява промяната в степента на свързаност и йонност на стъклената мрежа.

Изследваните стъкла от системите TeO_2 -BaO- V_2O_5 и TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3 показват висока електронна поляризуемост, висока оптична основност и високи показатели на пречупване, съчетани с наличие на слаби, преимуществено йонни химични връзки. Тези особености определят стъклата като перспективни материали за нелинейна оптика и фотонни приложения, като модифицирането на състава позволява контрол върху структурата и оптичните характеристики на системите.

1.4. Стъкла в системите Na_2O -CaO- SiO_2 - Fe_2O_3 , $(Na_2O$ -CaO- SiO_2)/ Fe_2O_3 и Na_2O -BaO- ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 .

При системите, съдържащи Fe_2O_3 , е установено, че до 15 mol % Fe_2O_3 се получават хомогенни стъкла, докато при 20 mol % настъпва частична кристализация с образуване на магнетит (Fe_3O_4) и хематит (α - Fe_2O_3). Увеличаването на

концентрацията на Fe_2O_3 води до нарастване на плътността, моларния обем и показателя на пречупване, както и до промени в кислородната плътност, които отразяват структурна деполимеризация на силикатната мрежа. Резултатите от ИЧ спектроскопия показват ясни промени в позицията и интензитета на ивиците, отнасящи се до симетричните и асиметричните валентни колебания на Si–O–Si връзките, както и до деформационните колебания на Si–O групите. С увеличаване на съдържанието на Fe_2O_3 тези ивици се изместват към по-ниски честоти, което е индикация за увеличаване на броя на немостовите кислороди и разкъсване на част от Si–O–Si мостовите връзки. В спектрите се наблюдават и нови ивици, характерни за Fe–O–Si смесени химични връзки, което потвърждава участието на Fe в структурата както като модификатор, така и като мрежообразувател. Данните от Mössbauer спектроскопията потвърждават наличието на Fe^{3+} и Fe^{2+} йони в тетраедрична и октаедрична координация.

За системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ е установено, че до 6 mol % BaO може да бъде успешно заместен от ZrO_2 , като при това се наблюдава повишаване на плътността, кислородната плътност и показателя на пречупване, съпроводено от намаляване на моларния обем, което свидетелства за уплътняване и омережване. ИЧ спектрите показват характерни ивици на Si–O–Si/O–B–O деформационни колебания, както и валентните колебания на B–O–B и B–O–Si връзките, което потвърждава наличието на BO_3 , BO_4 и SiO_4 полиедри, свързани в по-компактна структура. Наблюдава се и пик при $570\text{--}580\text{ cm}^{-1}$, типичен за съединението BaTiO_3 , което предполага формиране на втора кристална фаза. С увеличаване на концентрацията на ZrO_2 се наблюдава повишаване на твърдостта, модула на еластичност и температурата на кристализация, което се свързва с образуването на по-здрава и стабилна тримерна структура благодарение на участието на Zr^{4+} в октаедрична координация.

Получените резултати показват два противоположни структурни ефекта: Fe_2O_3 води до деполимеризация и разхлабване на силикатната мрежа, докато ZrO_2 я стабилизира и уплътнява. Тези наблюдения доказват възможността за целенасочено регулиране на оптичните, структурните и механичните свойства на оксидните стъкла чрез контролирано въвеждане на различни модифициращи оксиди.

2. Синтез и охарактеризиране на биоактивни стъкла и стъклокерамики

2.1. Биоактивни боратни стъкла (публикации 9 и 10 от показател Г7).

В тази група, статиите, които кандидатът представя от група „Г“, са свързани със синтеза и охарактеризирането на биоактивни боратни стъкла. Тази тематика е разработена в катедра „Технология на силикатите“ при ХТМУ. Изследванията в системите $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}/\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ са резултат от изпълнение на проект към Фонд „Научни изследвания“ с ръководител гл. ас. Тина Ташева.

Основната дейност на кандидата бе свързана със синтеза и структурното охарактеризиране на материалите.

Изследвани са образци с еднакъв състав в системата B_2O_3 - Na_2O - CaO - P_2O_5 , получени чрез метода на рязко охлаждане на стопилка и чрез нормално, бавно охлаждане, като са използвани порцеланови и корундови тигли. В резултат са получени четири различни материала в зависимост от типа тигел и скоростта на охлаждане.

Структурният анализ чрез рентгенова дифракция показва, че образецът, стопен в корундов тигел и рязко охладен, е почти напълно аморфен, докато бавно охладения образец със същия състав претърпява почти пълна кристализация. Образците, получени в порцеланови тигли, са стъклокристални, но при бавно охлаждане се появяват две различни кристални фази. Сканиращата електронна микроскопия регистрира съществени морфологични и микроструктурни различия между бавно охладените проби, получени от различните тигли. От ИЧ и Раманова спектроскопия се установява наличието на BO_3 и BO_4 , структурни единици, вероятно свързани в пентаборатни суперструктурни групи.

Разликата в кристализацията и фазообразуването се влияят и от вида на материала, от който е направен тигела. В корундовите тигли, алуминият от тигела се е включил в аморфната мрежа, което е довело почти до липса на кристални фази при рязко охлаждане и формиране на кристална фаза AlP_3O_9 при бавно охлаждане. В порцелановите тигли се наблюдават основно кристални фази $CaNa_3BO_{10}$ и α - $CaNaPO_4$ (renanite).

Резултатите ясно показват, че материала, от който е направен тигела и скоростта на охлаждане оказват решаващо влияние върху аморфната и кристалната структура и образуваните кристални фази, като основните структурни единици на боратната мрежа остават BO_3 и BO_4 , свързани в пентаборатни структури.

Другата група стъкла в системата B_2O_3 - Na_2O - CaO - P_2O_5 са модифицирани с ZnO и MgO и получени чрез метода на рязко охлаждане на стопилки. Физикохимичните параметри показват плътност в диапазона 2.538 - 2.623 g/cm³, моларен обем между 26.566 - 27.420 cm³/mol и кислородна пакетна плътност в интервала 73.669 - 76.262 mol/cm³. Добавянето на ZnO и MgO оказва съществено влияние върху структурата и свързването в стъклената мрежа. При съвместно присъствие на ZnO и MgO се наблюдава намаляване на плътността, увеличаване на моларния обем и понижаване на кислородната плътност, което води до увеличаване на свободния обем и броя на немостовите кислороди. Това е свързано с намаляване на степента на свързаност на стъклената мрежа. Структурният анализ, извършен чрез инфрачервена и Раманова спектроскопия, показва, че основните структурни единици са BO_3 и BO_4 , свързани чрез B-O-B връзки в пентаборатни и пироборатни структурни групи. В стъклата, съдържащи едновременно ZnO и MgO , се установява възможно формиране на триборатни структури.

Получените резултати показват тясна връзка между състава и структурните характеристики на изследваните стъкла, като добавянето на ZnO и MgO води до структурна модификация и частична деполимеризация на борната мрежа.

2.2. Биоактивни силикатни и боросиликатни стъкла и стъклокерамики (публикации 9 и 10 от показател B4).

В тази група, статиите, които кандидатът представя от група „В“, са свързани със синтеза и охарактеризирането на биоактивни силикатни и боросиликатни стъкла и стъклокерамики. Тази тематика е разработена от колектив на катедра „Технология на силикатите“ при ХТМУ, член на който е и гл. ас. Тина Ташева. Изследванията по тази точка са част от изпълнение на проект: BG-RRP-2.004-0002-C01, BiOrgaMCT (Биоактивни органични и неорганични авангардни материали и чисти технологии), по процедура: BG-RRP-2.004 - Създаване на мрежа от изследователски висши училища в България по Национален план за възстановяване и устойчивост.

Основната дейност на кандидата бе свързана със структурното охарактеризиране на материалите.

В първото изследване (публикация 9 от показател B4) са създадени многокомпонентни стъкла, с предназначение като глазурен слой върху дентална циркониева керамика (Y-TZP). Стъклата са получени чрез топене и рязко охлаждане, последвано от смилане до прах с размер под 40 μm . С цел изследване на склонността към кристализация образците са термично третирани и анализирани чрез рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване. Определени са температурите на застъкляване (T_g), температурата на омекване (T_s) и коефициентът на термично разширение (КТР). Избраните състави са нанесени като глазура върху циркониева основа и изпечени във вакуумна дентална пещ. СЕМ анализите показват хомогенен слой без пукнатини и без наличие на пори, с отлична адхезия. Стъклото с най-високо съдържание на алкални оксиди притежава КТР най-близък до този на циркониевата керамика, както и висока прозрачност и добра течливост, което го прави подходящ материал за дентални приложения.

Във второто изследване (публикация 10 от показател B4) е разработен нов биоактивен стъклокерамичен материал, базиран на биогенен хидроксиапатит (ВНА), синтезиран от черупки на *Rapana venosa*, в комбинация с монокалциев фосфат монохидрат. Съставите съдържат SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O и са получени чрез топене и рязко охлаждане. Спечени са плътни керамични образци с 25 мас.% стъкло (B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O). Резултатите от XRD, FTIR и SEM анализите показват наличие на кристална фаза хидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и аморфна фаза, като при повишено съдържание на SiO_2 се наблюдава поява на $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ и намаляване на количеството на хидроксиапатит. FTIR спектрите потвърждават наличие на структурни единици SiO_4 , PO_4 и BO_3 , свързани чрез Si-O-Si, B-O-B, P-O-P и Si-O-Al връзки, което осигурява структурна стабилност и биоактивност. Проведените тестове в симулирана телесна течност (SBF) доказват способността на материала да формира апатитен слой, което потвърждава неговия биоактивен потенциал.

И двете изследвания показват добра адхезия, съвместимост и биоактивност, необходими за дентални и биомедицински приложения.

3. Електронна поляризуемост и групова оптическа основност (публикации 1, 2, 3, 4 и 5 от показател В4).

В тази група, приносите на кандидата са свързани с определяне на електронна поляризуемост и групова оптическа основност на прости оксиди, бинарни и трикомпонентни оксидни стъкла. Научната работа е извършена съвместно между катедра „Технология на силикатите“ при ХТМУ и катедра „Материалознание и технологии“ при Технологичния университет в Нагаока, Япония.

Публикации 1 и 2 от група „В“ са свързани с предлагане на уравнения за по-прецизно изчисляване на оптическата основност и осреднената здравина на единичната химична връзка (V_{M-O}) на стъкла от различни оксидни системи, включително $PbO-B_2O_3$, $Na_2O-B_2O_3$, Na_2O-SiO_2 , $R_2O-RO-TeO_2$, $Bi_2O_3-B_2O_3$ и $ZnO-Bi_2O_3-B_2O_3$, вземайки предвид моларните фракции и груповата оптическа основност на отделните структурни единици.

Концепцията за оптическата основност, предложена от Duffy, се признава като ключов фактор в науката и технологиите на стъклата. За $PbO-B_2O_3$ стъклата са предложени уравнения, които вземат предвид моларните фракции и груповата основност на различните структурни единици, като BO_3 и BO_4 , а също така PbO_3 , PbO_4 и PbO_6 групи. Изчисленията показват, че с нарастването на съдържанието на PbO средната здравина на единичната връзка намалява, докато оптическата основност на стъклата се увеличава. Това се обяснява с нарастването на броя на $Pb-O-B$ и $Pb-O-Pb$ връзки, съдържащи оксидни йони с повишена поляризуемост. Кривите на оптическата основност, определена чрез показателя на пречупване $\Lambda(n_0)$, и теоретичната оптична основност $\Lambda_{th(1)}$ следват сходна закономерност от съдържанието на PbO , като се наблюдава промяна на наклона при около 50 mol% PbO .

Концепцията за групова (микроскопична) оптична основност, въведена от Dimitrov и Komatsu на базата на предложената от Duffy и Ingram, е приложена за бинарни и трикомпонентни телуритни стъкла от системите $R_2O(RO)-TeO_2$ и $10R_2O \cdot 10R'O \cdot 80TeO_2$ ($R = Li, Na, K$; $R' = Mg, Ba, Zn$). Груповата оптическа основност на различните TeO_4 и TeO_3 единици зависи от наличието на немостови кислородни атоми, като TeO_4 с един NBO ($\lambda = 1.23$), TeO_4 без NBO ($\lambda = 0.99$) и терминална TeO_3 с два NBO ($\lambda = 0.82$).

Предложени са уравнения за изчисляване на $\Lambda_{th(1)}$ и V_{M-O} за различни оксидни стъкла, като се вземат предвид моларните фракции на структурните единици: BO_3 , BO_4 , SiO_4 , GeO_4 , GeO_6 , PbO_3 , PbO_4 и PbO_6 . Анализът показва обща тенденция в различните системи (боратни, силикатни, германатни, телуритни и стъкла с участие на оксиди на тежки метали Bi_2O_3): нарастването на оптическата основност е съпроводено с намаляване на здравината на единичната химична връзка, което отразява увеличаване на поляризуемостта на оксидните йони и промените в химическата структура на стъклата.

Публикация 3 от група „В“ разглежда състоянието на електронната поляризуемост в стъкла на основата на Bi_2O_3 , в това число с участие на класически

стъклообразувател (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3), условен стъклообразувател като TeO_2 , модифициращи оксиди (Li_2O , ZnO), както и оксиди като PbO , Ga_2O_3 и RE_2O_3 . В тези системи са изчислени оптичната основност, $\Lambda(n_0)$ и параметъра на междуйонно взаимодействие, $A(n_0)$, използвайки уравнения, базирани на формулата на Лоренц–Лоренц и теорията на Yamashita-Kurosawa. Анализът показва силна зависимост между $\Lambda(n_0)$ и $A(n_0)$ в Bi_2O_3 -базирани стъкла: с увеличаване на съдържанието на Bi_2O_3 стойността на $\Lambda(n_0)$ нараства, докато $A(n_0)$ намалява. Сравнение с други стъкла без участие на Bi_2O_3 (като $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O/Na}_2\text{O/ZnO-B}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2\text{/P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O/Na}_2\text{O-GeO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O/Na}_2\text{O/ZnO-TeO}_2$) показва, че Bi_2O_3 -базирани стъкла имат изключително висока основност ($\Lambda(n_0) \sim 1.15$) и много слаба химическа връзка ($A(n_0) \sim 0.01 \text{ \AA}^{-3}$). За сравнение, TeO_2 -базирани стъкла имат $\Lambda(n_0) \sim 1.0$ и $A(n_0) \sim 0.03 \text{ \AA}^{-3}$. Тези особености обясняват редица уникални свойства на Bi_2O_3 -базирани стъкла, включително способност за редукция до по-ниски валентни състояния, ниски температури на стъклообразуване ($T_g \sim 232 \text{ }^\circ\text{C}$ за виртуално чисто Bi_2O_3 стъкло), чуплив характер и ниски енергии на фонони, високи стойности на трета порядъчна нелинейна оптична чувствителност, възможност за формиране на функционални кристали, допирани с RE^{3+} йони.

В публикация 4 от група „В“ оптичната основност, $\Lambda(n_0)$, на някои бинарни и трикомпонентни силикатни стъкла бяха определени чрез формулата на Лоренц–Лоренц, на база показателя на пречупване. Сравнението между експериментално определената оптична основност Λ_{exp} и теоретично изчислената Λ_{th} позволи по-задълбочено разбиране на електронната поляризуемост в тези стъкла, както и ролята на стъклообразуващите оксиди, междуйонните оксиди и модификаторите на мрежата. В този обзор е предложена нова, подходяща стойност на оптичната основност за отделните оксиди, която осигурява добро количествено предсказване на зависимостта на оптичната основност от състава на стъклото. Например, за SiO_2 стойността на $\Lambda(\text{SiO}_2 \text{ glass})$ е определена като 0.53, която е по-висока от досега използваната стойност $\Lambda(\text{SiO}_2 \text{ oxide}) = 0.48$ при изчисленията на Λ_{th} . За други оксиди са предложени стойности за оптичната основност $\Lambda(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ glass}) = 0.62$ и $\Lambda(\text{TiO}_2 \text{ glass}) = 1.04$. Това изследване подчертава връзката между оптичната основност и координационната структура на оксидите в силикатните стъкла и показва, че сравнението между $\Lambda(n_0)$ и Λ_{th} е ефективен метод за количествено определяне на електронната поляризуемост в различни свръкловидни системи.

В публикация 5 от група „В“ е направен анализ на структурната роля на Nb_2O_5 в многокомпонентни оксидни стъкла, като $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с високо съдържание на Nb_2O_5 (>10 mol %). Установено е, че присъствието на слабо и силно деформирани NbO_6 октаедри, както и връзките Nb-O-Nb и Nb-O-Si/B/Ge/P/Te , играят ключова роля за свойствата на стъклото. Nb_2O_5 обикновено играе роля на стъклообразуващ оксид, формирайки ковалентни връзки с други структурни единици и така стабилизира мрежата на стъклото. Слабо деформирани NbO_6 октаедри, характеризирани се с ниска фононна енергия около 600 cm^{-1} и кластеризацията на споделени с тъгъл Nb_2O_5 октаедри увеличават електронната поляризуемост на стъклото и подобряват оптичните свойства на редкоземните йони. Съществуват региони, богати на Nb_2O_5 , водещи до нано-машабни хетерогенни флуктуации на състава, подпомагащи

зародишообразуването и растежа на функционални нанокристали, като LiNbO_3 и $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Дискутираните структурни и свързващи особености на Nb_2O_5 дават ценни насоки за проектирането на нови функционални оксидни стъкла и стъклокерамики, съдържащи Nb_2O_5 , с подобрени електрични и оптични свойства.

4. Охарактеризиране на продукти от карбонизация на прах от циментова пещ (публикация 8 от показател Г7).

В тази група, кандигатът представя изследване от група „Г“, свързано с охарактеризирането на продукти от карбонизация на прах от циментова пещ. Тази тематика е разработена от колектив на Институт по Минералогия и Кристалография към БАН. Изследванията по тази точка са част от изпълнение на проект към Фонд „Научни изследвания“, като гл. ас. Тина Ташева е член на научния колектив. Основната дейност на кандигата бе свързана със структурното охарактеризиране на материалите.

Прашът от циментови пещи представлява страничен продукт от производството на клинкер, богат на алкални и алкалоземни съединения, което го прави подходящ за улавяне на CO_2 чрез минерална карбонизация. Изследването разглежда два подхода: директна карбонизация на сух прах и карбонизация на хигратиран прах. ИЧ анализът на изследваните материали и техните карбонизирани форми показва ясно разграничаване между структурите преди и след карбонизацията. В спектрите на пробите преди обработка се наблюдават сложни спектри с ивици, характерни за силикатни, сулфатни и хигратни фази, включително колебания на SiO_4 и SO_4 структурни групи, както и наличие на химически свързана вода. В спектрите на образците след карбонизацията спектрите се отличават с добре изразени ивици, характерни за CO_3 структурната единица, което потвърждава образуването на калцит. Също така се наблюдава изчезване на ивиците, свързани с хигратираните фази, и слаби следи от ватерит.