



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

инж. Мариела Тодорова Димитрова

**НАНОСТРУКТУРИРАНИ СЪКЛОКРИСТАЛНИ
МАТЕРИАЛИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на
силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители:

проф. д-р Йорданка Иванова

проф. дхн инж. Янко Димитриев

Научно жури:

1. проф. дхн инж. Веселин Димитров – председател, рецензент
2. проф. д-р инж. Любен Лаков - рецензент
3. проф. д-р Йорданка Иванова
4. доц. д-р инж. Христина Бояджиева
5. доц. д-р инж. Рени Йорданова

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 127 страници, съдържа 68 фигури и 10 таблици. Цитирани са 173 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен катедрен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 29. 10. 2018г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 11. 02. 2019 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда "А" на ХТМУ.

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

Въведение

Интензивното развитие на нанонауката и нанотехнологиите е тясно свързано с необходимостта от създаване на нови материали с подобрени свойства, които намират приложение в бита, различни сфери на промишлеността, науката, изкуствата и медицината. Наноматериалите съществено се отличават от обемните материали по редица механични, термодинамични, електрични, магнитни и оптични характеристики.

Най-обещаващите приложения на подредените наноструктури са свързани с техните фотонно-кристални свойства. Именно те създават предпоставка за бурното развитие на съвременната електроника.

Получаването и изучаването на наноструктурираните стъклокристални материали е обусловено от широкото приложение на стъклото от древността до наши дни. В последните години с напредване развитието на нанотехнологиите се провеждат редица експерименти за получаване на качествени цветове чрез въвеждане на наночастици в стъклената матрица. Специално внимание се отделя на природата на металния атом използван за оцветяване (Cu, Ag, Au), неговата концентрация, степен на окисление, влияние на състава на стъклената матрица върху процесите на окисление и редукция на оцветяващите йони, генерирането на наноразмерни метални частици в аморфната стъклена матрица, тяхната форма, размер и разпределение във връзка с разработването на нови функционални материали за приложение като нелинейни оптични материали, планарни вълноводи, цветни стъкла и др.

Натрупаният дългогодишен опит на колектива по прилагане на йонообменната техника за модифициране на различни видове стъкла, внедряването на по-модерна и перспективна технология за производство на плоски стъкла, както и възможността за използване на съвременни методи за проследяване на морфологичните и структурни промени на йонообменно обработени стъклени повърхности, предизвикаха нашия интерес от научна и практическа гледна точка и ни мотивираха в избора на темата на дисертационния труд.

Цел на дисертационния труд

Основната цел на настоящия дисертационен труд е:

„Оцветяване и формиране на наноструктури в повърхностния слой на флоат стъкло след йонообменна обработка в медни и сребросъдържащи стопилки“

За формирането на наноструктури и получаването на възпроизводими резултати при оцветяването на флоат стъкла е необходимо провеждане на системни експериментални изследвания, отнасящи се до изясняване на влиянието на калаените йони, газовата среда, температурата на йонообмен, времето на обработка, вторичната термична обработка, допълнителното облъчване и др. върху йонообменното равновесие, дълбочината на проникване, размера и формата на наночастиците, интензитета на оцветяване, модифицирането на някои свойства, което би позволило да бъде управляван този процес.

I. Теоретични основи на дисертационния труд.

1. Методи за модифициране на стъклената повърхност.

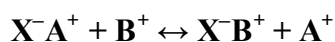
Съществуват различни методи за модифициране на стъклената повърхност, които са класифицирани в три основни групи:

- ✓ Методи, които генерират нова повърхност чрез отстраняване на материал от повърхността – механични и химични.
- ✓ Методи, които не формират нова повърхност след модифициране чрез обмен на материал (дифузионни): стъклопис и химическо закаляване - йонен „пълнеж“ или йонообмен.
- ✓ Методи, които формират нова повърхност (покрития) чрез внедряване на допълнителен материал към стъклената повърхност: Физично отлагане на пари (PVD) – покривният материал се отлага при висок вакуум и температура. Химично отлагане на пари (CVD) – твърдото покритие е формирано от един или повече изпарили се химически прекурсори;
- ✓ Неорганични покрития:
 - Керамични покрития - разпръскване на стъклен прах, който се стапя върху базовото стъкло;
 - Зол–гелни покрития (интерферентни) – формират се от колоид чрез изпаряване на течната фаза. Твърдата фаза на колоида е синтезирана от SiO_2 . Тези покрития се свиват при загубата на течна фаза;
- ✓ Органични покрития – имат добра адхезионна способност, висока износоустойчивост, добра нивелация, висока прозрачност;
- ✓ Хибридни покрития – разработват се от зол-гели за преодоляване ограниченията за дебелина на слоя и имат повишена химическа устойчивост.

2. Същност и особености на йонообменния метод за модифициране.

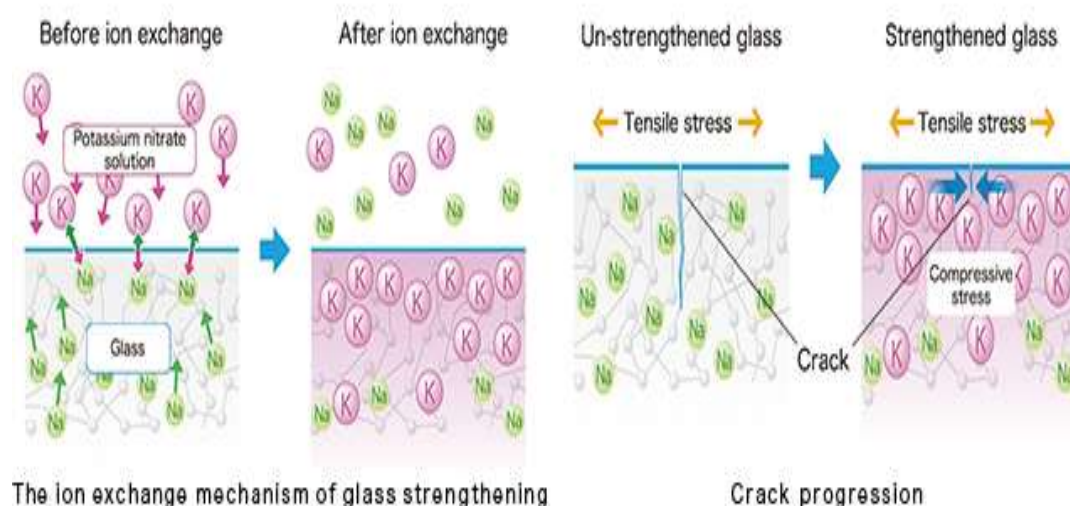
Особено място заема йонообменният метод, който притежава редица преимущества спрямо другите методи. Той е сравнително лесен за изпълнение и е една от възможностите за промяна на състава на стъклената повърхност в резултат на дифундиране на модифициращи йони в стъклената матрица.

Структурата на алкално-силикатните стъкла ги прави изключително подходящ материал за осъществяване на йонообменните процеси, тъй като са налице немостови кислороди свързани с алкалните йони чрез електростатично взаимодействие и тези връзки изискват много по-малка енергия за разкъсването им, което от своя страна улеснява протичането на йонообмена. Йонообменният метод се осъществява при потапяне на стъклото в стопилка, паста или разтвор и включва процес, при който един йон (A^+) свързан със стъклената матрица е заменен от друг йон (B^+) със същата валентност от разтвора.



Дифузията на йоните протича спонтанно под действието на концентрационния или температурен градиент, до достигане на физикохимично равновесие в системата. От технологична гледна точка от значение е не само достигането на равновесие, но и скоростта, с която протича процесът, т. е. факторът кинетика. Най-често дифузията протича в посока към местата с по-ниска концентрация на дифундиращия елемент.

Чрез забавяне подвижността на йоните е възможно да се контролира степента на йонообмена и неутралността на стъклото се запазва при обмен на подвижни заредени частици, които се намират близо една до друга. Когато стъклената матрица с модифицираната мрежа с A^+ (Na^+) йони се потапя в разтопена сол съдържаща катиони B^+ йони (Ag^+ , K^+ , Tl^+), в “размекнатата” стъклена повърхност, концентрацията и на двата вида йони рязко намалява и клони към 0 до възстановяване на равновесното състояние. Термичното възбуждане на повърхността е причинено от B^+ йоните, които заместват A^+ йоните. С други думи дифузията на катионите е далече от повърхността.



Фигура 1. Схема на йонообменен процес.

Подвижността на A^+ катионите в разтопената сол е по-висока, те се движат бързо далече от повърхността, докато B^+ катионите се движат по-бавно към стъклото, създавайки тънък слой близо до стъклената повърхност. Концентрацията на обменените B^+ катиони е най-висока на повърхността на стъклото и намалява монотонно навътре в обема. Този процес се ускорява при по-високи температури, защото подвижността на йоните се увеличава с повишаване на температурата, но също така и поради факта, че стъклената структура релаксира при тези условия (намалява вискозитета на стъклената основа) (Фиг. 1).

Йонообменният процес зависи в значителна степен от състава на стъклото. Едно от важните изисквания към стъклото е в състава му да присъства високо съдържание на алкални йони, обикновено Na^+ и/или K^+ , в порядък позволяващ йонообмена да премине лесно и бързо. Други изисквания са хомогенността и чистотата на стъклото, специално за Ag^+-Na^+ и Cu^+-Na^+ йонообмен, стъклото трябва да бъде свободно от примеси като железни и арсениеви йони (в случай, че редуцията на сребърните и медни йони трябва да се избегне), които са причина сребърните и медни йони да бъдат редуцирани до елементарни мед и сребро (Ag и Cu колоиди).

3. Йонообменни процеси, протичащи между $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+$ - съдържащи стъкла и $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Cu}^+/\text{Ag}^+$ от състава на солевата баня.

Интензивното изучаване на йонообменните процеси бележи своето начало през 60^{те} и 70^{те} години на миналия век и е свързано основно с модифициране на физико-механичните свойства на стъклата. Първоначално дифузията на алкалните йони е оценявана въз основа на измененията в стъклените образци, като резултат от напреженията. Най-често е изучаван натриево-калиевият йонообмен. От технологична гледна точка от значение е не само достигането на равновесие, а също така и кинетиката на процеса, за която е установена зависимост от процеса на релаксация, която настъпва под трансформационната температура на стъклото T_g , като в дълбочина при определена концентрация разпределението на калия в стъклото не се променя. В други изследвания е определена активността на йоните, участващи в йонообмена, свързана пряко с коефициента на взаимодифузия. Установено е бързо настъпване на динамично равновесие между повърхността на стъклото и течната фаза (стопилка или разтвор), като се наблюдава повишаване на коефициента на активност на модифициращите йони (натрий, калий, литий) с нарастване на тяхното моларно съдържание за сметка на понижената активност на натриевите йони от състава на стъклената матрица.

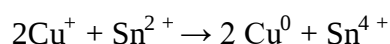
За оцветяване на стъклата е необходимо да се осигури дифузия към стъклената повърхност на йони на преходните елементи (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag), които се характеризират с незапълнени 3d нива. При осъществяване на d-d електронните преходи, в случай че честотата на трептенията съвпадне с честотите на електромагнитната вълна, възниква повърхностен плазмен резонанс (SPR) и в спектъра на поглъщане на светлината се появява пик за частици с размер 10-100nm. По отношение на $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ йонообмен основно са проследявани промените в оптичните характеристики на стъклата. Абсорбционните спектри на йонообменно обработените стъкла с различни състави и с внедрени медни йони се характеризират с резонансен пик в интервал 550-580nm, който доказва формирането на медни наночастици и чиято площ и позиция се изменят в зависимост от състава на стъклото, количеството и размера на формираните медни колоидни частици. Изучено е и влиянието на газовата среда, времето и температурата на йонообменна обработка върху концентрационния и дълбочинен профил на дифундиращата мед. Установено е по-дълбоко проникване на по-малко количество медни йони при по-продължителен йонообмен във въздушна среда.

Съществуват няколко теории обясняващи редукцията на медните йони в рубинените стъкла представени от [Bring, 2006]. Някои от тях коментират и ролята на SnO , като ключов компонент в промишленото производство и неговото влияние върху окислително-редукционните процеси:

- I. Една от теориите разглежда закаленото безцветно стъкло като преситен разтвор на медни атоми. По време на термичната обработка атомите коагулират и формират агрегати с колоидни размери;
- II. Според [Weyl, 1945] закаленото стъкло съдържа предимно купро йони. По време на термичната обработка медните атоми са образувани от диспропорцията на Cu^+ по уравнението:



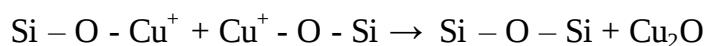
- III. [Weyl, 1945] предлага и друга теория, подкрепена по-късно и от [Stookey, 1949], според която закаленото стъкло съдържа предимно купро йони. По време на термичната обработка калаените йони редуцират медните до елементарна мед по уравнението:



- IV. В теорията на [Duran, 1984], калаят проявява защитна роля, по-конкретно се явява редукиционен буфер, предотвратявайки редукцията до метална мед. Закаленото стъкло съдържа предимно купро йони. По време на термичната обработка, протичат едновременно две реакции, когато в стъклото присъства Sn^{2+} :



- V. Според [Ram et.al., 1974] в стопилката редукцията на Cu^+ до Cu^0 се забавя от редукцията на Sn^{2+} до Sn^0 . Закаленото стъкло съдържа предимно купро йони, а формираните частици по време на термичната обработка са от Cu_2O :

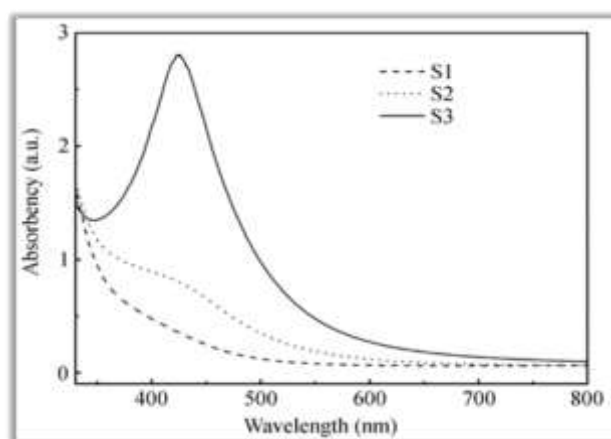


- VI. По-късни данни [Ishida et. al., 1987] показват, че закаленото стъкло съдържа предимно купро йони, а елементарната мед действа като ядро върху което може да се утаи Cu_2O . Sn^{2+} йоните подпомагат образуването на ядра, върху които Cu^+ се депозира като Cu_2O ;

- VII. Други автори [Prasad et. al., 1982] приемат, че закаленото стъкло съдържа предимно купро йони. Калаят, поради неговата поляризуемост поддържа Cu^0 в стъклото. По време на термичната обработка Sn^{2+} измества Cu^+ от $\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}^+$ групите и формира Cu_2O .

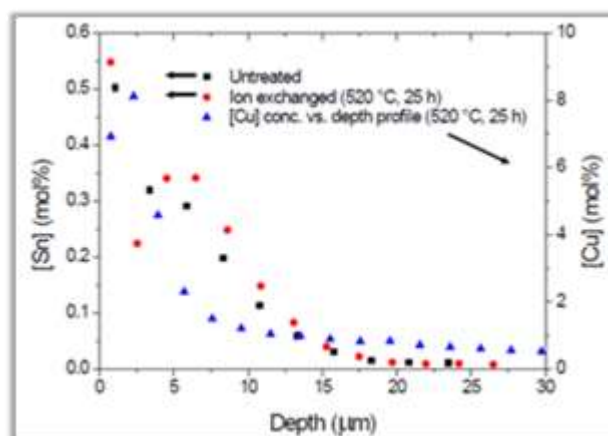
Теории I-III предполагат металната мед като източник на оцветяване, докато теории от IV до VII приемат като причина за оцветяването формирането на Cu_2O .

Добре изучен в литературата и е натриево-сребърният йонообмен в повърхностния слой на стъклата и промяната на свойствата им. Фотохромно стъкло е получено на база сребърно йонен обмен в температурни граници от 250 до 1150°C в разтопена солна баня със съдържание на сребро от 1 до 100%. Принципно преимущество на този метод е нарастването на интензитета на цвета. Установено е, че фотохромните свойства се влияят от йонообменното време и температура, състава на солната баня, състава на стъклото и последващата термичната обработка. Проведени са редица експерименти свързани с формирането и разпространението на сребърни наночастици в стъклена матрица. Повисоката температура и по-продължителната йонообменна обработка водят до формиране на сребърни колоидни частици, чието присъствие предизвиква изменения в абсорбционите свойства и в UV-VIS спектъра се регистрира пик при 420-450nm (фиг.2). Изучена е и промяната в структурата на стъклото, както и зависимостите на Tg, КТР и параметри на кристалната решетка от размера на Ag наночастици.



Фигура 2. Абсорбционни спектри на Na-Ca стъкло термично третирано при 350°C (S1), 450°C (S2) и 500°C (S3) в стопилка, съдържаща сребърни йони.

Както беше вече дискутирано формирането на метални колоидни частици в силикатните стъкла след йонообмен е резултат от двуетапен йонообмен, вторично термично третиране, UV или X-ray лъчение, изискващи по-високи температури (450-700°C) и по-продължително време на обработка (60 – 600 min). Днес с въвеждането в съвременното стъклопроизводство на флоат-метода, при който формуването на стъколентата се осъществява върху разтопен калай, се провеждат нови проучвания свързани с ролята на дифундиращия в стъклената повърхност калай върху формирането, дълбочината на проникване, разпределението и агрегирането на модифициращите метални наночастици. Проведени са изследвания за изучаване съдържанието на различни елементи в повърхностния слой на стъклото, които показват, че процентът на нисковалентните форми на калая (Sn^0 , Sn^{2+}) е по-висок в най-близката до повърхността област и именно те благоприятстват редуцията на модифициращите йони без включване на допълнителни редуциращи агенти. В дълбочина се наблюдава нарастване съдържанието на Sn^{4+} , който се включва в стъклената матрица като мрежообразувател. Намерена е корелация между дълбочинния профил на калая и дебелината на оцветения слой, което е още едно доказателство за ролята на калая като редуциращ агент при формирането на медни колоидни частици. Определена е критичната концентрация на калаените ($\sim 0,25 \text{ mol\%}$) и медни ($>1 \text{ mol\%}$) йони за постигане на оцветяване (фиг.3).



Фигура 3. Концентрационни профили на калая и медта в повърхността на флоат стъкло спрямо дълбочината на проникване.

Задълбочени проучвания във връзка с модифицирането на стъклената повърхност чрез йонообмен са провеждани и в катедра „Технология на силикатите“ през 70^{те} години на XX век. Патентован е „Метод за получаване на цветни стъкла тип „меден рубин““, базиращ се на обработка на промишлени стъкла в смеси на медни соли (CuSO_4 и CuCl_2), допълнително UV и X-ray облъчване и последваща термична обработка. Йонообменният метод е бил използван и за повишаване механичната якост на лещи за очила (произведени в България). След йонообменната обработка, якостта на удар се увеличава 2,5 пъти. Задълбочени изследвания са провеждани и във връзка с разработването на технология за йонообменно оцветяване на плоско стъкло и домакинска стъклария след обработка в сребросъдържащи стопилки.

Систематизирането на данните от литературното проучване позволи да бъдат направени следните обобщения:

- Необходимо условие, за да протекат йонообменните процеси е присъствие на алкални лесноподвижни йони в състава на стъклата и наличие на немостови кислородни връзки в структурата. Обработката на стъклата може да се осъществи в различни по състав солеви стопилки, разтвори или пари (нитратни, сулфатни, хлоридни).
- Върху йонообменните процеси влияят различни фактори, по-важни от които са: природата на стъклата, съставът и концентрацията на солевата баня, температурата, времето на обработка, допълнителната термична обработка, облъчване с рентгенови или UV лъчения, прилагане на електрично поле и други.
- За да се формират сребърни и медни наночастици йонообменната обработка на стъклата трябва да се осъществява при по-високи температури и по-продължително време на йонообмен. Това би осигурило по-дълбоко проникване на оцветяващите йони в повърхностния слой на стъклата, респективно формиране на по-голямо количество колоидни частици, засилване интензитета на оцветяване и промяна в оптичните им свойства. Освен за оцветяване йонообменната обработка е прилагана в практиката и за химично заякчаване на стъкла и лещи за очила. Доказано е, че якостните показатели се повишават до 2,5 пъти.
- Съвременните тенденции свързани с приложението на йонообменните процеси се отнасят към модифициране преди всичко на оптичните свойства на стъклата и разширяване областите на приложението им като нелинейни оптични материали, вълноводи и други.
- Доказано е, че при използването на по-съвременна технология за получаване на плоско стъкло (флоат метод) в повърхностния слой присъстват калаени йони (Sn^0 , Sn^{2+}) в концентрации до $\sim 4\%$, които биха повлияли върху условията на йонообменна обработка свързани с оцветяването на стъклата и измененията на техните оптични характеристики. Липсват системни изследвания относно проследяване измененията в размера, вида и разпределението на частиците в повърхностния слой на стъклата при вариране на технологичните условия за провеждане на йонообменна обработка. Намирането на тази корелация би позволило получаване на възпроизводими резултати при реализация на технологията по отношение нюанси в цвета и оптичните характеристики на стъклата.

- Независимо от постигнатите до момента резултати при технологичните условия на провеждане на йонообменния процес за оцветяване на флоат стъкла със сребърни и медни йони, все още отсъстват данни отнасящи се до минималната и максималната концентрация на тези йони в солевата баня, за да бъде реализиран процеса в реални условия. Все още не е решен проблемът свързан с появата на нехомогенности в участъци от повърхността на стъклата при оцветяване чрез йонообмен на по-големи профили стъкла.

Направените по-горе обобщения от литературното проучване, както и поставената основна цел на дисертационния труд формулираха за изпълнение **следните практически задачи:**

- **Подбор на състави и концентрации на солеви бани за йонообменна обработка на флоат стъкло. Изучаване влиянието на температурата, задръжката, вторичната термообработка и други върху дифузията на Ag^+ и Cu^{2+} йони в стъклото. Намиране на оптималните условия за протичането на окислително-редукционните процеси в повърхностния слой и постигане на равномерно оцветяване на стъклената повърхност;**
- **Влияние на допълнително внесените Zn^{2+} , Na^+ , K^+ йони в състава на медсъдържащите солеви стопилки за йонообменна обработка върху оптичните характеристики на стъклата;**
- **Определяне на структурата, формата, размера и разпределението на наночастиците в повърхността на стъклото в зависимост от условията на йонообменна обработка;**
- **Корелация между морфологични и структурни промени в повърхностния слой на стъклата при вариране условията на йонообменна обработка.**

II. Основни резултати от експерименталната част.

Експериментите са проведени върху образци от плоско флоат-стъкло със състав $73\text{SiO}_2.13\text{Na}_2\text{O}.8\text{CaO}.4\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ и размери $25 \times 20 \times 3 \text{ mm}$. Образците са третираны на пари и в стопилки със състав на смесите посочени в *Таблица 1*. Като оцветител за внасяне на Cu йони са използвани CuCl , CuCl_2 и CuSO_4 , в концентрации 21-80 mol% в зависимост от вида на медната сол и AgNO_3 в концентрации 1-5 mol% за внасяне на Ag йони. Съставите на смесите са подбрани предвид литературното проучване и резултатите от предишни изследвания на колектива, касаещи оцветяване на стъкла (чаши, абاجури, плоско стъкло).

Таблица 1. Състави на солевите смеси за йонообменна обработка на флоат-стъкла.

Състав	CuCl mol%	CuCl ₂ mol%	KCl, mol%	CuSO ₄ , mol%	Na ₂ SO ₄ mol%	K ₂ SO ₄ mol%	ZnSO ₄ mol%	AgNO ₃ mol%	NaNO ₃ mol%
1	50	—	50	—	—	—	—	—	—
2	60	—	40	—	—	—	—	—	—
3	80	—	20	—	—	—	—	—	—
4	—	60	40	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	21	79	—	—	—	—
6	—	—	—	35	65	—	—	—	—
7	—	—	—	45	55	—	—	—	—
8	—	—	—	50	20	—	30	—	—
9	—	—	—	50	30	—	20	—	—
10	—	—	—	50	40	—	10	—	—
11	—	—	—	50	—	20	30	—	—
12	—	—	—	50	—	30	20	—	—
13	—	—	—	50	—	40	10	—	—
14	—	—	—	50	10	10	30	—	—
15	—	—	—	45	45	10	—	—	—
16	—	—	—	45	35	20	—	—	—
17	—	—	—	45	25	30	—	—	—
18	—	—	—	45	15	40	—	—	—
19	—	—	—	45	5	50	—	—	—
20	—	—	—	45	—	55	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	1	99
22	—	—	—	—	—	—	—	2	98
23	—	—	—	—	—	—	—	5	95

Принципната схема на последователността от действия по осъществяване на йонообменния процес е показана на *Фигура 4*.



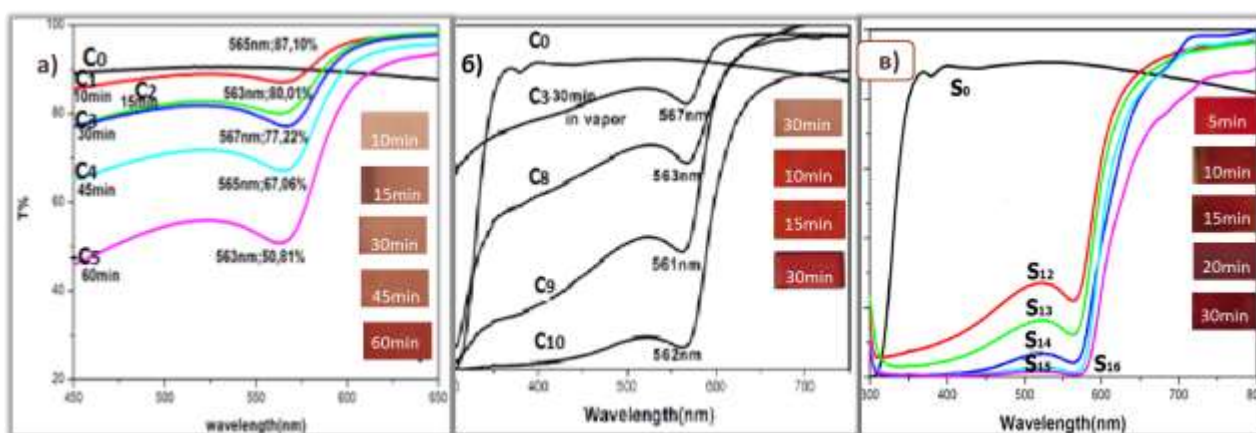
Фигура 4. Принципна схема на йонообменния процес

За охарактеризиране на образците след йонообмен са използвани следните техники: UV-VIS, IR и Raman спектроскопии, XRD, PL, XPS, SEM и AFM.

1. Йонообменна обработка в медсъдържащи смеси.

1.1. Абсорбционни свойства на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи пари и стопилки

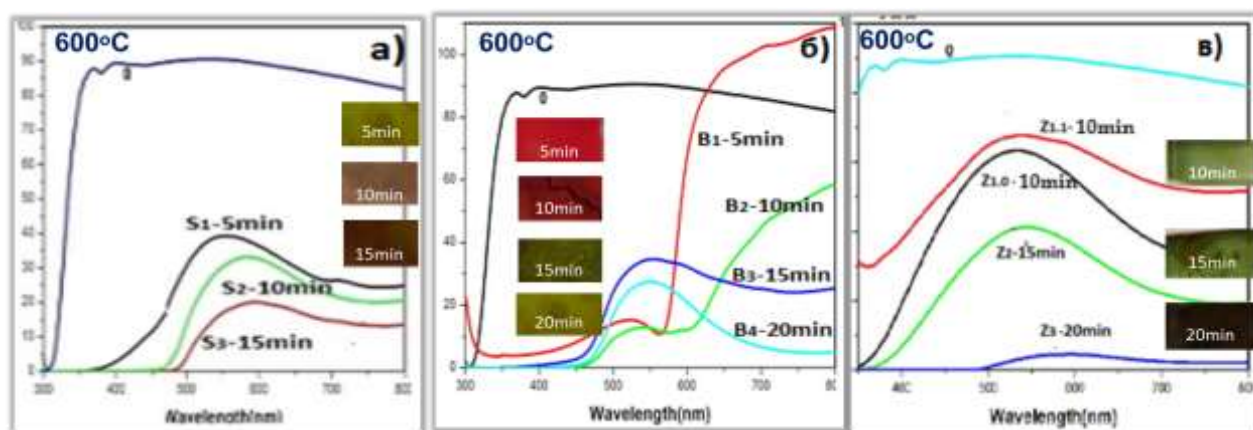
Визуалната оценка на йонообменно обработените образци в двукомпонентни медсъдържащи солеви смеси (състави 1÷7 /таблица 1/) показва, че стъклата третирани на пари и в стопилки на меднохлоридни смеси са оцветени в розово, розово – кафяво и червено. По-наситено червено, червено-кафяво и червено с присъствие на петна със зеленикав оттенък оцветяване в зависимост от концентрацията на Cu йони в стопилката показват образците третирани в медносулфатните солеви бани. Наблюдава се повишаване интензитетът на оцветяване и понижаване светопропускливостта на стъклата с увеличаване продължителността на йонообменната обработка (фиг. 5), като значително по-ниска е пропускливостта на образците обработени в медносулфатни стопилки. В близката инфрачервена област над 600 nm обработените стъкла имат по-висока максимална пропускливост в сравнение с необработения образец (C_0 или S_0). Върху спектрите се наблюдава и присъствието на пик в областта 560-570nm, който в литературата се свързва с формирането на медни колоидни частици в повърхностния слой, причина за оцветяването на стъклата. Незначителните изменения в площта на абсорбционния пик и запазването на неговата позиция при около 564nm с нарастване времето на йонообменна обработка доказва формирането на наночастици близки по размер и равномерно разпределени в стъклената матрица, като измененията в интензитета на оцветяване и оптичните характеристики могат да бъдат свързани с по-високата концентрация и по-голямата дълбочина на проникване на формираните медни наночастици, които запазват формата и размера си при по-продължително време на йонообмен.



Фигура 5. Изменение на светопропускливостта на йонообменно обработени образци в зависимост от времето на задръжка: а) с пари на смес от 80CuCl/20KCl, mol% при температура 500°C; б) в стопилка със състав 80CuCl:20KCl, mol% при температура 500°C и спрямо начина на обработка за време 30min - C_{10} – в стопилка, C_3 – на пари; в) в стопилка със състав 35CuSO₄/65Na₂SO₄, mol% при 550°C.

С цел запазване на работната температура на йонообмен близка до тази на съставите от двукомпонентните смеси CuSO₄ / Na₂SO₄, и получаване на гладка повърхност на оцветените стъклени образци без видима корозия, разширихме експерименталните изследвания чрез усложняване на състава на медносулфатната смес със замяна на част от Na₂SO₄ с K₂SO₄ или ZnSO₄ или комбинация от двата сулфата в солевите смеси. Изборът на тези компоненти се базира на предишни изследвания в катедрата и на данни от

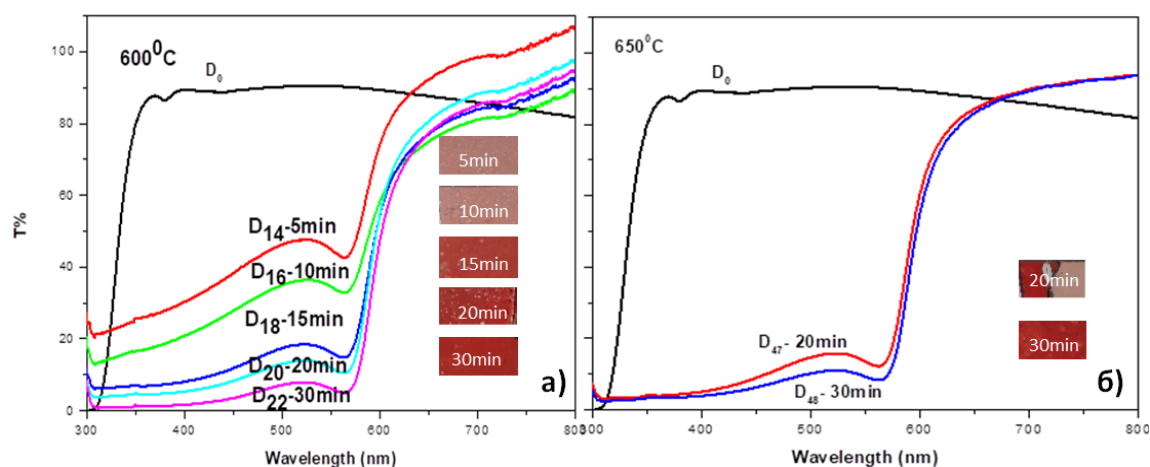
литературата за по-благоприятното влияние на K_2SO_4 върху химическата устойчивост на стъклата спрямо това на Na_2SO_4 . Количеството на оцветителя $CuSO_4$ е постоянно в смесите (50 mol%). Визуалната оценка на повърхността на образците йонообменно обработени в многокомпонентни медносулфатни шихти (състави 8÷14) показва неравномерно оцветяване (присъствие на петна) в жълтозелено, синьозелено и червено. Пропускливостта рязко се понижава и границата на пропускливост е в диапазона 350-480nm (фиг. 6). Спектрите показват, че независимо от състава на стопилката, при температура на обработка 600° , тенденцията е към понижаване на пропускливостта с увеличаване времето на йонообменната обработка (състави 8-13). Съществена разлика се наблюдава във вида на спектрите на образците третирани за време 5min в стопилка със състави 12 и 13. Появата на абсорбционен пик при 563nm говори за формирането на медни колоидни частици, обуславящи червеното оцветяване на тези образци. По-продължителната обработка от 10 мин значително понижава пропускливостта, абсорбционният пик се измества към 580nm, като оцветяването вече е червенокафяво. Увеличаването на времето на задръжка до 15-20 min коренно променя вида на спектъра. Степента на поглъщане в диапазона 550-570nm се понижава и оцветяването е в жълтозелено и зелено (фиг. 6б).



Фигура 6. UV-VIS спектри на стъклени образци оцветени чрез йонообмен в медно-сулфатни стопилки с различен състав при температура $600^\circ C$ и време на обработка от 5 до 20 min: а) $50CuSO_4$, $20ZnSO_4$, $30Na_2SO_4$ mol%; б) $50CuSO_4$, $20ZnSO_4$, $30K_2SO_4$ mol%; в) $50CuSO_4$, $30ZnSO_4$, $10Na_2SO_4$, $10K_2SO_4$ mol%

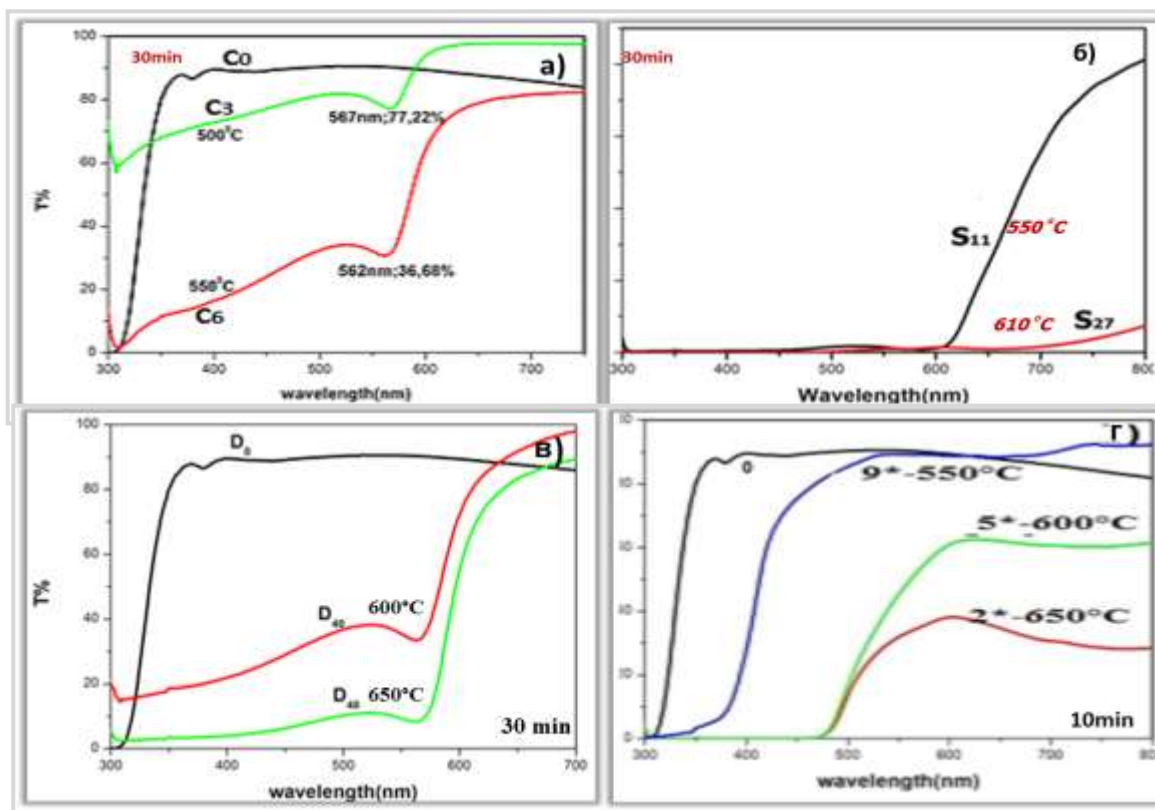
Представените дотук резултати ни провокираха да разработим нови трикомпонентни състави, в които при постоянно съдържание на $CuSO_4$ за сметка на Na_2SO_4 , нараства съдържанието на K_2SO_4 в солевата смес. Анализът на повърхността на стъклата показва хомогенно оцветяване в розово и червено в зависимост от молното съотношение на солите, съдържащи Na^+ и K^+ йони в състава на стопилката (състави 15÷19). При увеличаване на концентрацията на калиевите йони, внесени за сметка на натриевите, образците остават безцветни при кратките времена на задръжка (5-10 мин). Рубинен цвят се проявява едва след йонообменно третиране при по-висока температура ($650^\circ C$) и по-продължително време (15-30 min). При пълно заместване на натриевите йони с калиеви (състав 20), червено оцветяване се наблюдава само при продължителен йонообмен от 30 min.

На *фигура 7* са представени за сравнение вида на UV-VIS спектрите на обработени флоат стъкла в стопилки със състави 15 и 18 при постоянна температура на йонообмен 600°C (650°C) и различни времена на задръжка при тази температура. Тенденцията е към рязко понижаване на пропускливостта с нарастване на времето на задръжка. За разлика от образците, третираны в двукомпонентните медносулфатни шихти, където границата на пропускливост е от 450 до 600nm, в този случай при частичното заместване на Na_2SO_4 с K_2SO_4 и с постепенното увеличаване на процентното съдържание на калиевите йони в състава на солевата баня, границата на пропускливост се измества от 300-400 nm до пълното ѝ премахване във видимата област. Появата на абсорбционния пик доказва формирането на медни колоидни частици и същият е в диапазона 560-564nm. При по-нататъшното увеличаване на концентрацията на калиеви йони получените стъкла са безцветни. Това явление може да бъде обяснено с преимуществено дифундиране на K^+ йони в повърхностния слой на стъклото, в резултат на по-високата енергия на активация на K – самодифузия. Оцветяване на стъклената повърхност в този случай се наблюдава при по-продължителна обработка (*фиг. 7б*).



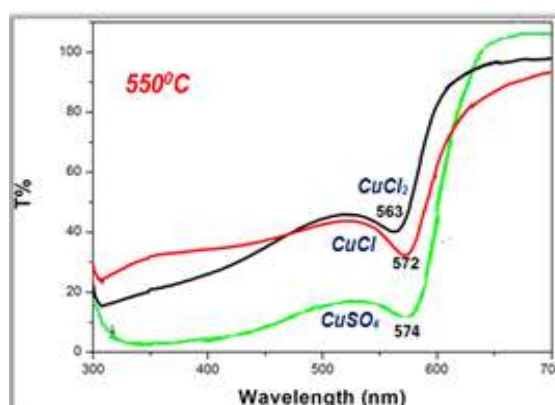
Фигура 7. UV-VIS спектри на стъкла йонообменно обработени в медносулфатни стопилки с различен състав при постоянна температура (600°C или 650°C) в зависимост от времето на задръжка: а) $45\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4 / 20\text{K}_2\text{SO}_4$, mol%; б) $45\text{CuSO}_4 / 15\text{Na}_2\text{SO}_4 / 40\text{K}_2\text{SO}_4$, mol%

Повишаването на температурата на йонообменна обработка води до значително намаляване на пропускливостта за всички солеви състави и изместване на границата на пропускливост до 450 - 700 nm за образците третираны в двукомпонентните медносулфатни стопилки и трикомпонентните с участието на ZnSO_4 (*фиг. 8*). Това поведение в светопропускливостта в литературата се свързва от една страна с нарастване размера и количеството на медните наночастици и от друга с по-дълбокото проникване на по-големи количества медни йони в повърхностния слой на стъклото.



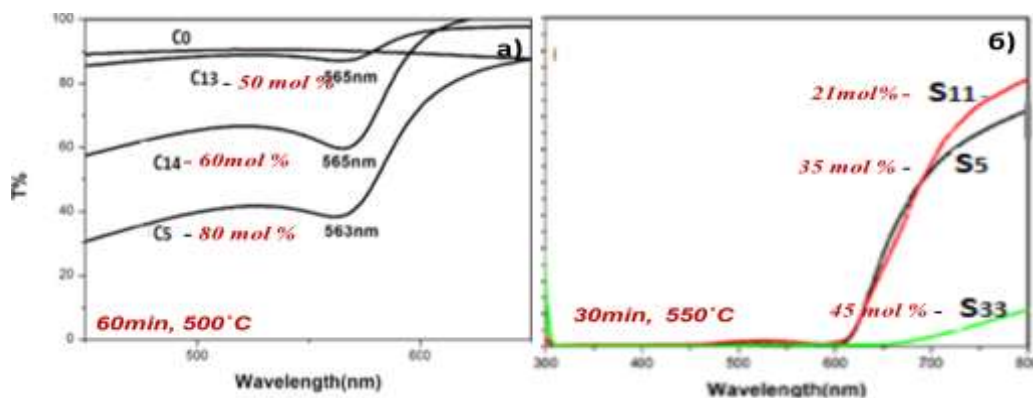
Фигура 8. Влияние на температурата на йонообменна обработка върху светопропускливостта на стъкла, обработени в стопилка със състав: а) 80CuCl / 20KCl, mol%; б) 35CuSO₄ / 65Na₂SO₄ mol%; в) 45CuSO₄ / 15Na₂SO₄ / 40K₂SO₄, mol%; г) 50CuSO₄ / 30ZnSO₄ / 20K₂SO₄ mol%

Видът на медната сол (CuCl, CuCl₂ или CuSO₄), като оцветяващ компонент, в състава на медсъдържащите смеси също оказва влияние върху спектралната пропускливост на йонообменно обработените флоат стъкла (фиг. 9). Образецът третиран в солева баня с участие на CuSO₄ е с най-ниска пропускливост и най-интензивно оцветяване, абсорбционният е пик с по-голяма площ, същевременно е изместен към по-голяма дължина на вълната, което в литературата се свързва с увеличаване на концентрацията и размера на колоидните частици, формирайки кълстери.



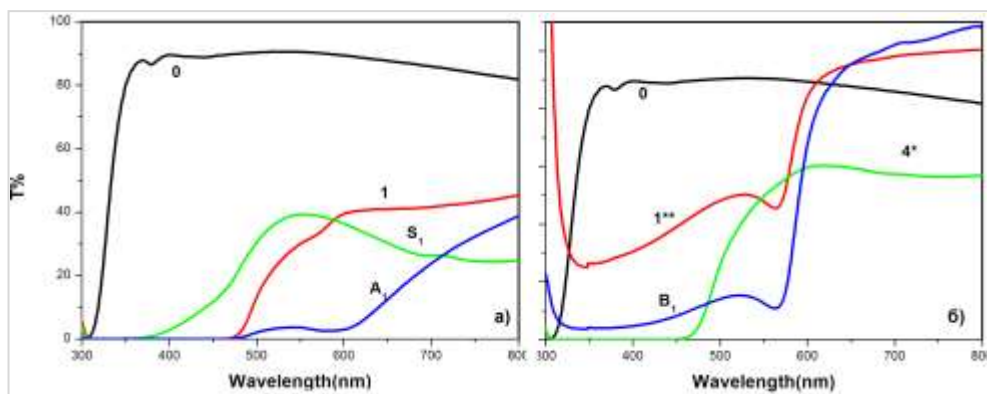
Фигура 9. Спектрална пропускливост на флоат стъкла в зависимост от вида на медната сол: C₁₅- 60 CuCl:40KCl mol %, 60min; C₁₆ - 60 CuCl₂:40KCl mol %, 60min, S₁₃ - 35CuSO₄ / 65Na₂SO₄, mol%, 30min

Влиянието на количеството внесена медна сол в смесите върху изменението на светопропускливостта на обработени флоат стъкла е демонстрирано на *фигура 10*. Пропускливостта намалява с нарастване съдържанието на CuCl в състава на солевата баня, респективно интензивността на оцветяване расте. Видимо оцветяване на образците се проявява, ако в състава на шихтата съдържанието на CuCl надвишава 60mol% (*фиг. 10a*). Концентрацията на медните йони в състава на солевата шихта под формата на CuSO₄ също влияе върху интензитета на оцветяване. И тук се запазва тенденцията към понижаване на светопропускливостта с нарастване концентрацията на медната сол (*фиг.10б*).



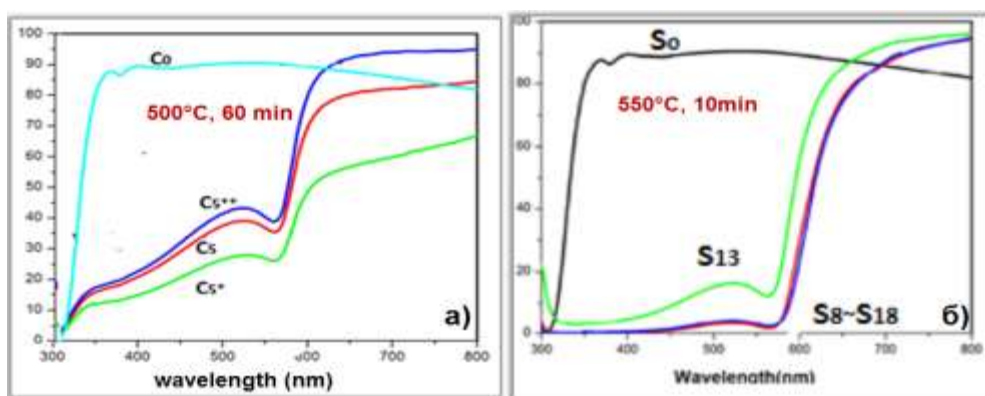
Фигура 10. Спектрална пропускливост на флоат стъкла йонообменно обработени в стопилки с различна концентрация на медната сол: а) $x\text{CuCl}/y\text{KCl}$, mol% ; б) $x\text{CuSO}_4/y\text{Na}_2\text{SO}_4$, mol%.

Представляваше интерес също да се проследи влиянието на концентрацията на ZnSO₄ в състава на солевата баня, внесен за сметка на Na₂SO₄ или K₂SO₄, както и влиянието на Na⁺ и K⁺ йоните в солевата смес при едно и също съдържание на цветни йони (CuSO₄) върху измененията на оптичните характеристики. Видно е, че при минимално време на задръжка (5 min) и максимална концентрация на ZnSO₄ в състава на стопилката (Cu:Zn:Na) се наблюдава най-висока пропускливост (*фиг.11a*). Докато при йонообменно третираните стъкла в стопилки, включващи K₂SO₄ при време на обработка 5мин, образците оцветени в стопилка с по-ниска концентрация на ZnSO₄, проявяват максимална пропускливост при 600nm, надвишаваща тази на необработения образец (*фиг. 11б*).



Фигура 11. UV-VIS спектри на стъклени образци след йонообмен в медносулфатни стопилки при температура 600⁰C за време 5 min в зависимост от концентрацията на ZnSO₄:
а) 1-50CuSO₄, 30ZnSO₄, 20Na₂SO₄ mol%, S₁ - 50CuSO₄, 20ZnSO₄, 30Na₂SO₄ mol%, A₁, - 50CuSO₄, 10ZnSO₄, 40Na₂SO₄ mol%; б) 4* -50CuSO₄, 30ZnSO₄, 20K₂SO₄ mol%, B₁, - 50CuSO₄, 20ZnSO₄, 30K₂SO₄ mol%, 1 - 50CuSO₄, 10ZnSO₄, 40K₂SO₄ mol%**

Влиянието на допълнителната термична обработка след йонообмен на меднохлоридни пари на флоат стъкла обработени при еднакви йонообменни условия (500°C, 60min) и допълнително третиран при различни температури и време е показано на *фигура 12*. Визуално допълнителната термична обработка при температура 700°C за 180min (*фиг. 12a*) води до по-интензивно равномерно оцветяване и понижаване на пропускливостта. Ако вторичната обработката се провежда при същите температури и по-продължителна задръжка 360min настъпва просветляване на цвета и кородиране на повърхността. Най-вероятно при тези условия равновесието между $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^0$ йоните се измества на ляво към формиране на Cu^+ йоните, което е причина за просветляването. Проследено е и влиянието на допълнителната термична обработка на вече йонообменно обработени флоат стъкла в медносулфатна стопилка при 550°C, 10min върху оцветяването и светопропускливостта в зависимост от температурата (*фиг. 12б*). Видно е, че високата температура (650°C) не води до съществени промени във вида на спектрите.

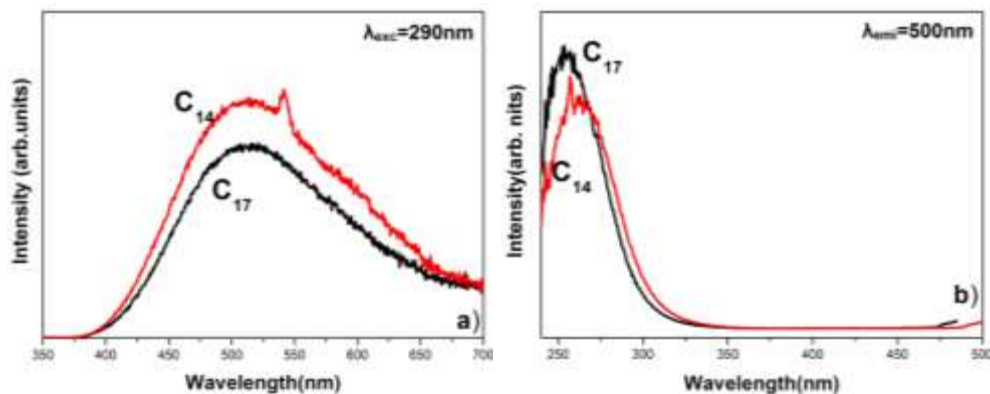


Фигура 12. Спектрална пропускливост на флоат стъкла след йонообмен: а) на пари на меднохлоридна смес със състав 80CuCl/20KCl, mol% при 500°C, 60 min и допълнителна термична обработка на въздух при 700°C за време 180-360min C_0 - необработен, C_5 - без допълнителна термообработка; C_5^* - след допълнителна термообработка 180min, C_5^{**} - след допълнителна термообработка 360min. б): в медносулфатна стопилка със състав 35CuSO₄ / 65Na₂SO₄ mol% 550°C, 10min: допълнителна термообработка при 600°C, 60min (S_{13}) и 650°C, 60min (S_{18})

1.2. Фотолуминесцентни свойства на модифицираните стъкла

Фотолуминесцентният (PL) спектър дава допълнителна информация за преходните енергии на внедрените в стъклената матрица медни йони и е използван за определяне на електронните енергийни нива. Установено е, че внедряването на моновалентни медни йони предизвиква синьо-зелено излъчване, като пиковите на емисиите са между 430 nm и 550nm, в зависимост от състава на приемното стъкло, което позволява определяне на валентното състояние на медните йони. На *фигура 13* са представени спектрите на екстинкция и емисия на медните йони внедрени в повърхностния слой на образци третиран на пари на меднохлоридни смеси (състав 2, *табл. 1*) при постоянна температура и различни времена на задръжка. Спектроскопските характеристики показват синьо-зелена луминесценция, като експерименталните емисионни ивици, центрирани около 510-520nm при $\lambda_{\text{exc}} = 290\text{nm}$, са типични за емисията на Cu^+ йони, които претърпяват електронен преход $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$. Фотолуминесцентният интензитет нараства с удължаване времето на обработка, което показва повишаване концентрацията на

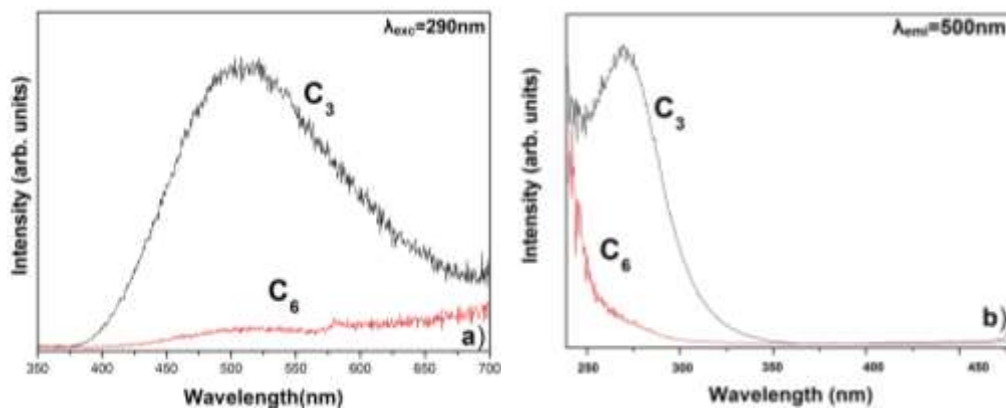
едновалентните медни йони. Екстинкционните ивици около 260nm възникват в резултат от прехода от основно състояние до състояния произхождащи от $3d^9 4s^1$ електронна конфигурация.



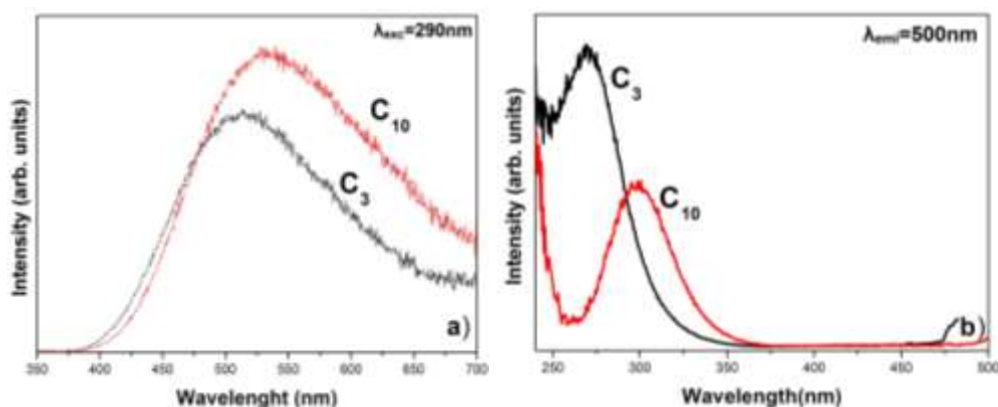
Фигура 13. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени на пари на меднохлоридна смес със състав 60CuCl:40KCl mol% при температура 500°C и различно време на задръжка - 15min (C₁₇) и 60 min (C₁₄)

На фигури 14 и 15 са представени фотолуминесцентните свойства на флоат стъкло йонообменно обработено на пари на стопилка със състав 80CuCl:20KCl mol% при температура 500°C за време 30 min. Емисионните и екстинкционни спектри на медните йони на образеца са съпоставени със спектрите на образци третирани при сходни условия, като се променя температурата или начина на обработка. Както е видно, образецът C₆ йонообменно обработен при по-висока температура (550°C) не притежава фотолуминесцентни свойства, което се свързва с ускорената редукция на Cu⁺ йоните и формирането на медни колоидни частици (фиг. 14).

Ако се проследят измененията на спектроскопските характеристики в зависимост от това дали йонообменът протича на пари или в стопилка (фиг. 15) се наблюдава значително изместване на максимума на емисионните (510nm → 530nm) и екстинкционни (260nm → 310nm) ивици към по-големи дължини на вълната за образеца обработен в стопилка. Регистрираното отклонение най-вероятно е причинено от промени в симетрията с оглед на това, че е установено равномерно разпределение на Cu⁺ йоните, заемащи тетрагонално деформирани октаедрични места в почти чиста стъклена структура от силициев диоксид

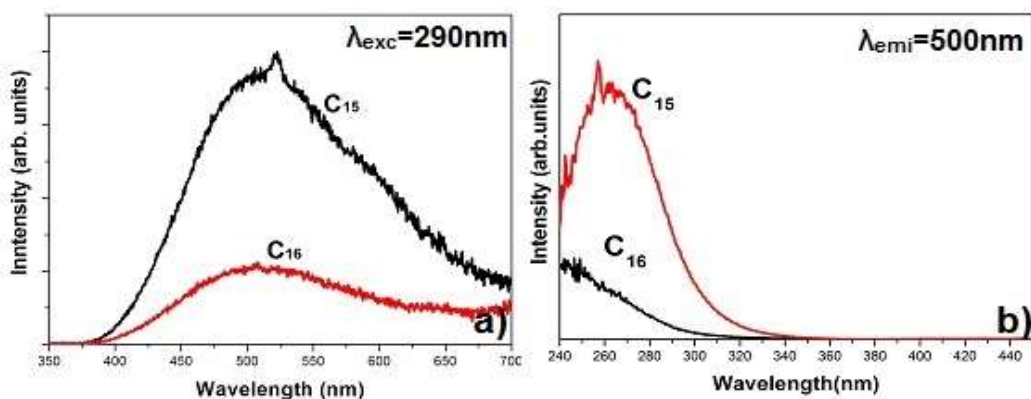


Фигура 14. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени в меднохлоридна стопилка със състав 80CuCl:20KCl mol% за време 30 min при различни температури: C₃ - 500°C; C₆ - 550°C



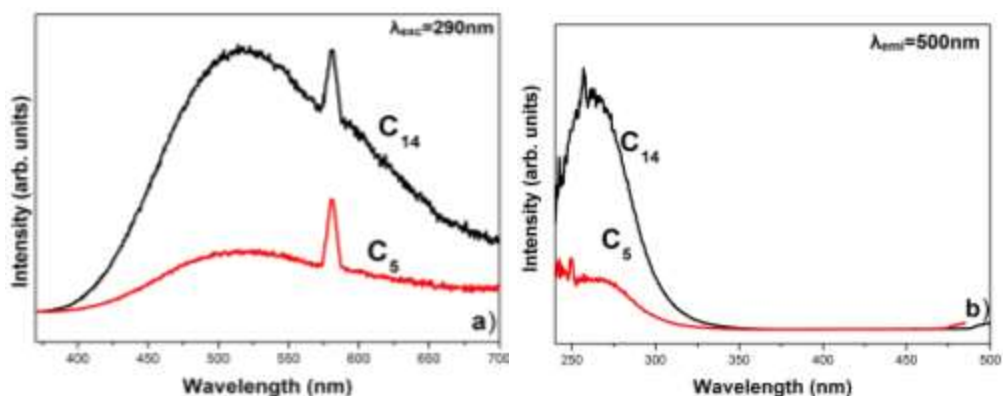
Фигура 15. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени в меднохлоридна солева баня със състав 80CuCl:20KCl mol% при температура 500°C и време на задръжка 30 min в зависимост от начина на обработка: C₃–на пари; C₁₀– в стопилка

Наблюдава се разлика и във фотолуминесцентния интензитет на флоат стъкла йонообменно обработени при еднакви условия, но за всеки от съпоставяните образци е използвана медна сол с различна степен на окисление на медните йони (CuCl или CuCl₂) (фиг. 16). Както е видно фотолуминесцентните свойства на образец третиран на пари на меднохлоридна стопилка със състав 60CuCl₂:40KCl mol% са със затихваща функция, което предполага корелация между Cu⁺/Cu²⁺ съотношение в стъклото и нивото на фотолуминесцентния интензитет. Най-вероятно част от внедрените Cu²⁺ не са претърпели редукция до Cu⁺, което е причина за потушаване на PL-интензитета, а изместването на максимума в емисионния спектър към по-малка дължина на вълната е свързано с нарастване размера на формираните наночастици.



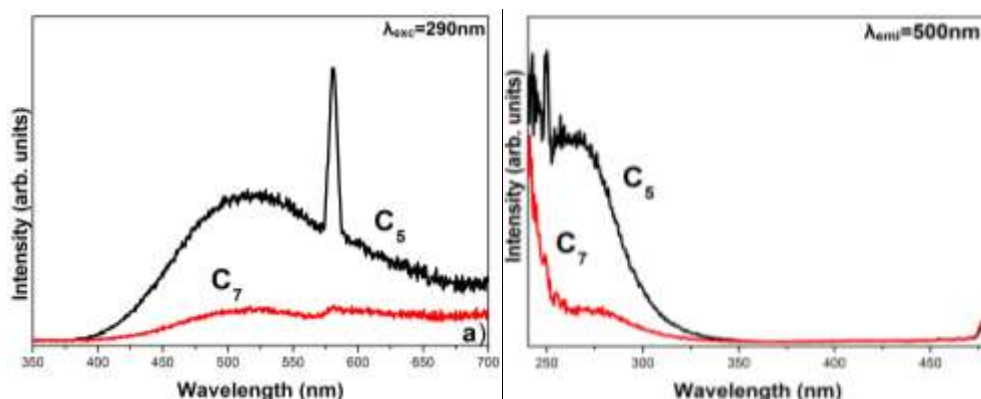
Фигура 16. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени в на пари на меднохлоридни смеси при температура 550°C и време на задръжка 60 min в зависимост от вида на медната сол: C₁₅- 60CuCl:40KCl mol%; C₁₆- 60CuCl₂:40KCl mol%

Зависимостта на фотолуминесцентните свойства от концентрацията на медната сол в състава на стопилката е илюстрирано на *фигура 17*. Наблюдава се понижаване на PL-интензитета с повишаване съдържанието на CuCl в солевата баня. Силните пикове в емисионните спектри са резултат от вторична дифракция, дължаща се на дължината на екстинкционната вълна.



Фигура 17. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени при температура 500°C и време на задръжка 60 min в меднохлоридни стопилки с различна концентрация на медната сол: C_{14} - $60\text{CuCl}:40\text{KCl mol\%}$, C_5 – $80\text{CuCl}:20\text{KCl mol\%}$.

Допълнителната термична обработка води до потушаване на фотолуминесценцията на стъклените образци в резултат от протичането на пълна редукция на внедрените Cu^+ (фиг. 18).



Фигура 18. Емисионни спектри (а) и спектри на екстинкция (б) на флоат стъкла йонообменно обработени при температура 500°C и време на задръжка 60 min в меднохлоридни стопилки със състав $80\text{CuCl}:20\text{KCl mol\%}$ в зависимост от допълн. обр.: C_5 – без допълн. обр., C_7 – допълн. обр. при 600°C за време 60 min

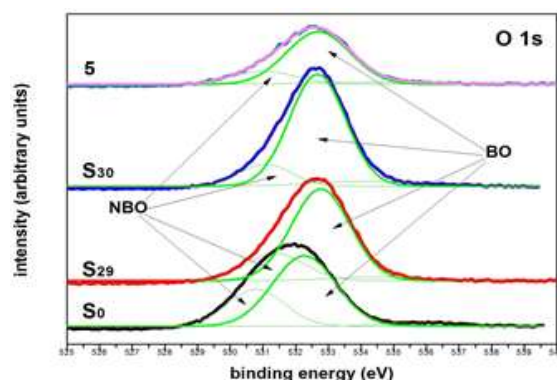
1.3. Рентгенов фотоелектронен спектроскопски анализ (XPS)

XPS анализът е проведен с цел предоставяне на допълнителна информация относно елементния състав и електронната конфигурация на елементите на йонообменно обработени образци при постоянна температура 550°C , в стопилки с различен състав и различно време на йонообмен:

- в стопилка със състав 45CuSO_4 , $55\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ mol\%}$ и различно време на задръжка (S_{29} – 5 min и S_{30} - 10 min);
- за време на обработка 10 min и различен състав на стопилката (S_{30} – 45CuSO_4 , $55\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ mol\%}$; 5 - 50CuSO_4 , 30ZnSO_4 , $20\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ mol\%}$).

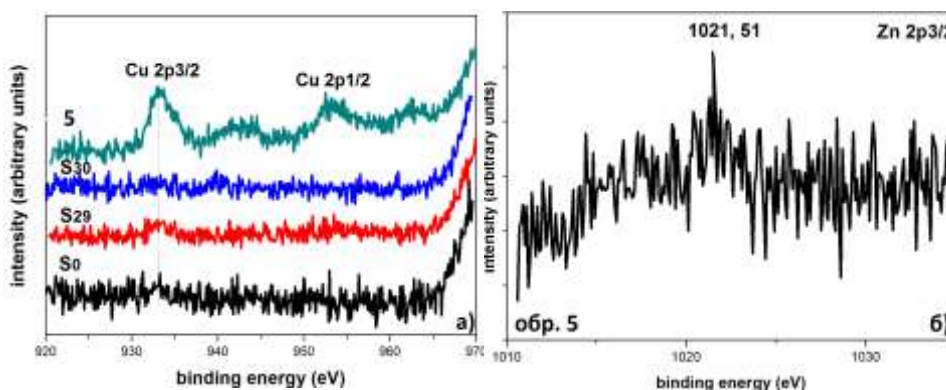
На фигура 19 са представени фотоелектронните O 1s спектри на изследваните образци. В XPS спектърът на необработения образец S_0 се наблюдава пик регистриран при пониска свързваща енергия (531,97 eV), който показва присъствие и на немостови кислородни атоми (NBO) в повърхностния слой на стъклото. След протичане на йонообмена се наблюдава намаляване на ширината на половината максимум (FWHM) на O 1s пика, както и изместването му до 532,6 eV, което може да бъде обяснено с

полимеризационни изменения в резултат от промяна в съотношението на немостовите и мостовите кислородни атоми.



Фигура 19. XPS спектри, резултат от повърхностни дифузионни сигнали на O 1s от йонообменно обработени стъкла в медносулфатни стопилки при температура 550°C.

На *фигура 20a* са показани Cu 2p спектрите на йонообменно обработените флоат стъкла. Не се наблюдава ясно изразен пик за образците третирани в двукомпонентна стопилка поради ниската концентрация на мед. Формираните медни частици в повърхността на S₂₉ и S₃₀ са с колоидни размери, както е известно от UV-VIS анализа. XPS спектърът на образец 5, обработен в трикомпонентна медносулфатна стопилка със състав 50CuSO₄, 30ZnSO₄, 20Na₂SO₄ mol%, показва пикове на Cu 2p_{3/2} и Cu 2p_{1/2} характерни за елементарната мед. Представеният спектър доказва присъствието на Cu²⁺ йоните, които могат да бъдат разграничени от другите форми на медта по наличието на сателитни функции при около 10eV по-високи свързващи енергии (943eV и 961eV). Тези резултати потвърждават направеното вече заключение, че внасянето на цинкови йони в състава на стопилката възпрепятства редукцията на Cu²⁺ йоните, поради което се наблюдава жълтозеленото оцветяване на стъклената повърхност. Макар и твърде нисък по интензитет, пикът във фотоелектронния Zn 2p_{3/2} спектър показва присъствие на Zn в минимални концентрации в повърхностния слой на стъклото (*фиг. 20б*), което прави възможно неговото включване в окислително-редукционните процеси, тъй като го внасяме като Zn²⁺, чийто йонен радиус (0,074nm) е близък до йонния радиус на Cu²⁺ (0,073nm). Така, конкурирайки се, и двата йона се редуцират и се проявява недостиг на нисковалентни форми на калая, които принципно обуславят пълната редукция на внедрените медни йони и проявата на червено оцветяване.



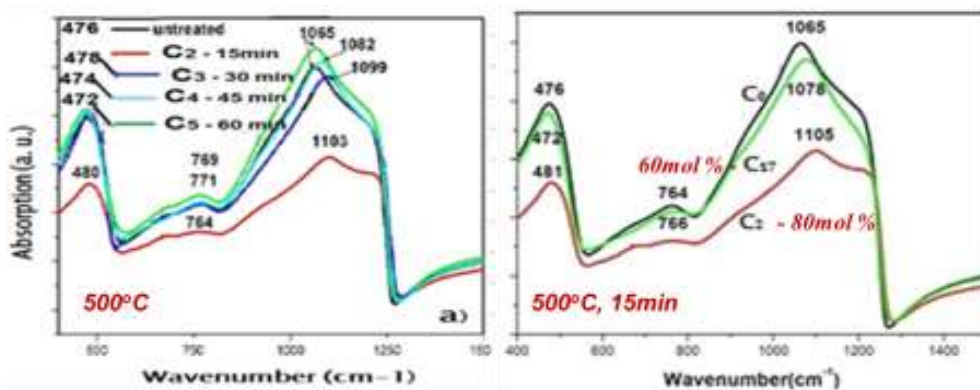
Фигура 20. XPS спектри, резултат от повърхностни дифузионни сигнали от йонообменно обработени стъкла в медносулфатни стопилки при температура 550°C на: а) Cu 2p; б) Zn 2p

1.4. ИЧ (DRIFT – FTIR) и Раман (Raman) спектроскопски анализ

1.4.1. DRIFT – FTIR спектроскопия на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи солеви смеси

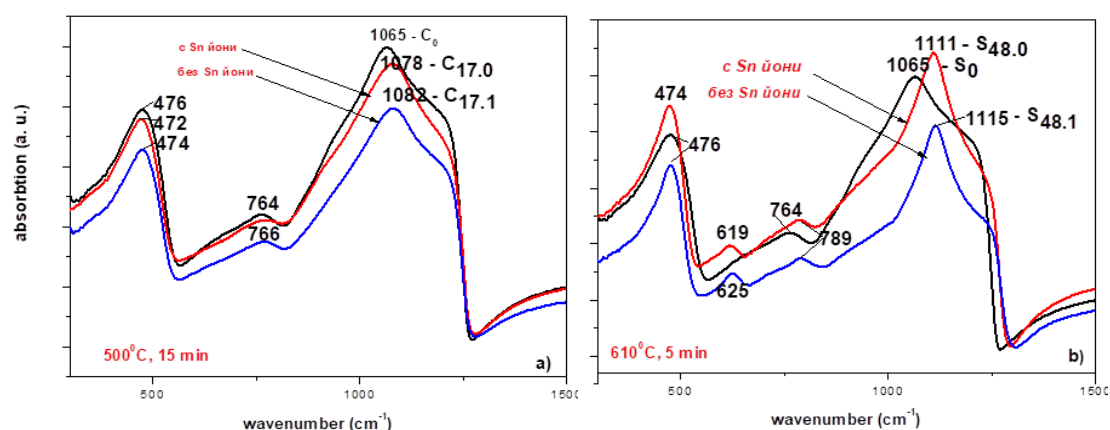
Структурните промени, настъпващи в силикатната мрежа в резултат от проникването на медни йони в повърхността на стъклото след йонообмен на пари и в стопилки на смеси със състави 3 и 7 (табл. 1) при постоянна температура (500 или 550°C) и различни времена на задръжка, са показани на *фигура 21* посредством структурните единици Q_n (n - брой мостови кислородни атоми), съответстващи на SiO_4 тетраедъра и основно чрез изместване на позицията на главните Si-O асиметрични колебания в спектралния регион 1050 – 1100 cm^{-1} . В DRIFT-спектъра на необработеното стъкло присъстват основно Q_3 характеристичните ивици на асиметричните и деформационни вибрационни колебания на Si-O-Si връзките при около 1065 cm^{-1} и 476 cm^{-1} , респективно. След протичане на йонообмена на пари на стопилка със състав 80CuCl / 20KCl mol%, честотата на асиметричните колебания силно нараства от 1065 до 1103 cm^{-1} , което в литературата се свързва с полимеризирането на стъклената мрежа в резултат от нарастване броя на мостовите кислородни атоми (*фиг. 21а*). По същия начин и раменете на пика при 1065 cm^{-1} , съответстващи на Q_2 (930 cm^{-1}) и Q_4 (1250 cm^{-1}) се изместват към по-високи честоти, което потвърждава протичането на полимеризационни процеси, като особеното е, че при най-краткото време на обработка се наблюдава най-силна полимеризация (*фиг. 21а*). Честотата на деформационните колебания също незначително се измества към по-високи честоти 476 – 480 cm^{-1} . Това поведение най-вероятно е свързано с формиране на по-плътна структура. Обратно, при максималното време на задръжка (60 min) се наблюдава незначително изместване към по-ниски честоти, както на характеристичната ивица на деформационните колебания (476→472 cm^{-1}), така и на раменете на уширения пик на асиметричните колебания в ИЧ региона 850-1250 cm^{-1} . Тези изменения във вида на спектъра при по-продължителната обработка най-вероятно съответстват на увеличаване броя на немостовите кислороди в структурата до формиране на връзки между модифициращите Cu^+ йони, чието присъствие е доказано чрез фотолуминесцентния анализ, и кислородните атоми от стъкловидната мрежа. В случая не се наблюдават ивици в спектъра, съответстващи на Cu_2O (Cu – O – Cu), тъй като е трудно да бъдат регистрирани от спектрометъра поради по-ниската концентрация на Cu^+ йони внедрени в повърхността на стъклото.

Проследена бе и зависимостта на структурните изменения от концентрацията на медната сол в състава на стопилката (*фиг. 21б*). Значителното изместването на позицията на главните Si-O асиметрични колебания (1065 →1105 cm^{-1}) показва, че с по-висока степен на полимеризация са образците третирани в медсъдържащи смеси с по-голяма концентрация на медни йони в състава им.



Фигура 21. DRIFT спектри на флоат стъкла йонообменно обработени на пари и в стопилки при постоянна температура: а) на пари на стопилка със състав 80CuCl, 20KCl mol%, 500°C в зависимост от времето на йонообменната обработка; б) в зависимост от концентрацията на медните йони в състава на стопилката при 500°C, 15min, на пари, C₂-80CuCl, 20KCl mol%, C₁₇-60CuCl, 40KCl mol%.

В потвърждение на ролята на калаените йони, присъстващи в повърхностния слой на флоат-стъклата върху структурните изменения, които протичат в стъкловидната матрица в резултат от дифузията на медни йони, са снети DRIFT спектрите на двете повърхности на флоат стъклото – горна (без Sn йони) и долна (с Sn йони) след йонообмен на пари и в стопилки със състави 2, 7 (табл. 1). Независимо от състава на солевата баня се наблюдава по-значително изместване на основните Q_3 асиметрични колебания на Si-O връзките (също и раменете на пика, съответстващи на Q_2 и Q_4 структурни единици) към по-високи честоти за страната несъдържаща калаени йони (фиг. 22). Тези резултати могат да бъдат свързани с по-безпрепятствено проникване на модифициращите частици до по-значителна дълбочина поради липсата на граница, която сформират калаените йони в обратната (долната) повърхност, в следствие на което се получава по-разтегната високополимеризирана повърхност на стъкловидната мрежа.



Фигура 22. DRIFT – FTIR спектри на флоат стъкла йонообменно обработени на пари и в стопилки на медсъдържащи смеси със състав в зависимост от присъствието на калаени йони в повърхностния слой а) 60CuCl, 40KCl mol% (пари); б) 45CuSO₄, 55mol% Na₂SO₄ (стопилка).

1.4.2. Raman спектроскопия на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи солеви смеси

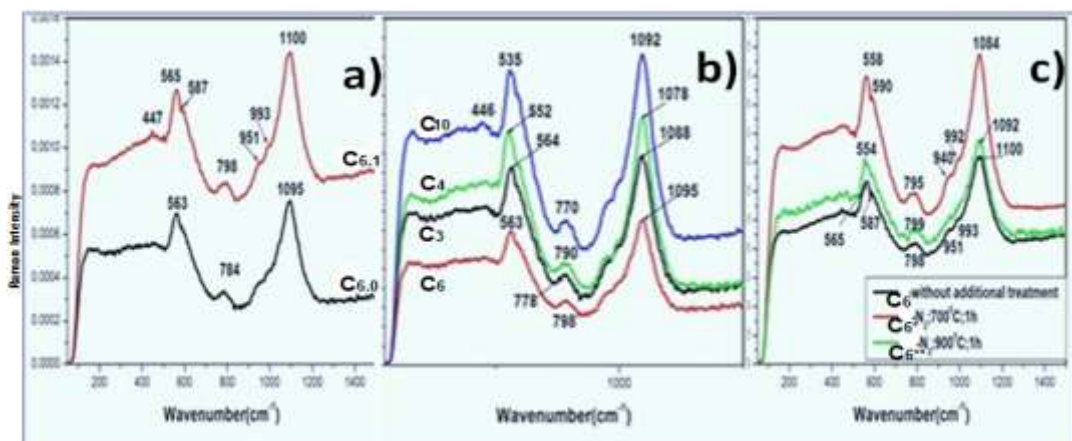
Raman спектрите на стъклата също представят двата основни компонента на асиметричните и деформационни колебания на Si-O характеристичните ивици при ~ 500 и 1000 cm^{-1} чрез структурните единици Q_n ($n=0\div 4$), съответстващи на SiO₄ тетраедъра. Преходът от високосвързана тетраедрична структура до слабо или несвързани тетраедрични единици се предизвиква от внедряването на модифициращи йони и се отразява в Raman спектъра чрез изменения в интензитета и позицията на характеристичните ивици на Si-O асиметричните ($950 - 1150\text{ cm}^{-1}$) и деформационни ($500 - 600\text{ cm}^{-1}$) колебания.

Представени са Raman спектрите на образци йонообменно обработени на пари и в стопилки със състав 80CuCl, 20KCl mol% (фиг. 23) и в стопилки със състави 45CuSO₄, 55mol% Na₂SO₄ и 50CuSO₄, 30 ZnSO₄, 10Na₂SO₄, 10K₂SO₄ mol% (фиг. 24). Проследените изменения са на база на регистрираните честоти на основните характеристични компоненти на необработения образец. На база литературни данни в Таблица 2 е направено предложение за отнасяне на нашите резултати към основните характеристични компоненти.

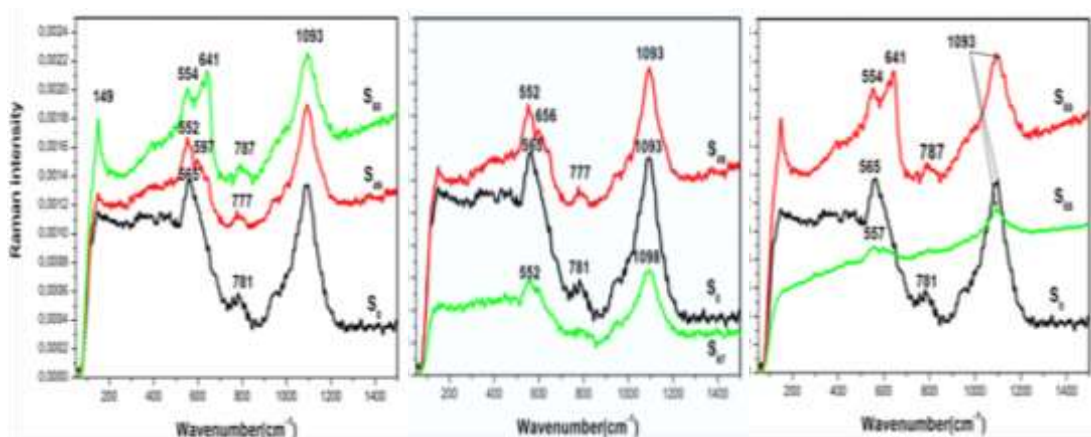
Таблица 2. Характеристични компоненти на Raman спектри на йонообменно обработени стъкла в меднохлоридни и медносулфатни солеви бани

Q ⁿ Образец	δ Si-O-Si полимер.	δ Si-O-Si деполимер. мрежа	ν Si-O-Si (Q ⁰)	ν Si-O (Q ¹)	ν Si-O (Q ²)	ν Si-O (Q ³)
Необр.	375, 452	567	782	955	---	1093
C _{6.0}	---	563	784	---	---	1095
C _{6.1}	447	565	798	950	993	1100
C ₆ [*]	---	558, 590	795	940	992	1084
C ₆ ^{**}	---	554	799	---	---	1092
C ₃	---	564	778	955	1003	1088
C ₄	---	552	790	958	1005	1078
C ₁₀	446	535	770	960	1009	1092
S ₄₈	---	552, 597	777	957	995	1093
S ₅₀	---	554, 641	787	---	---	1093
S ₅₅	---	557	---	---	---	1093
Z ₁	---	559, 590	776	954	---	1093

Ивиците в по-нискочестотния регион около 370-450cm⁻¹ се приписват на Si-O-Si деформационни колебания в полимеризиран вид. Видно е, че след йонообмена тези ивици присъстват само от страната несъдържаща калаени йони, в образеца третиран на пари и в стопилка на меднохлоридни смеси (фиг. 23 а, б). Отсъствието на тези ивици в спектрите снети от долната страна (с Sn йони) на образците третиран на пари на меднохлоридни стопилки (фиг. 23а), в спектрите на образците обработени в стопилки на медносулфатни смеси (фиг. 23а, б), както и в тези на допълнително термично третираните образци (фиг 23в, 24в) може да бъде обяснено с разкъсване на Si-O-Si връзки. Характеристичният компонент при ~1093cm⁻¹ се асоциира с Q₃ асиметричните вибрационни колебания на Si-O връзките, а ивиците на Q₃ деформационните колебания на Si-O връзките са регистрирани при 550-650cm⁻¹. Позицията на тези ивици се влияе от ъгъла на Si-O-Si връзките и съдържанието на катиони в стъклото. Тяхното заглъхване или понижаване директно се асоциира с йонообменната реакция, при която натриевите йони са преминали в солевата баня или в случай при йонообмен на пари - с уплътняването или разширяването на стъкловидната мрежа в резултат от промяна на ъглите на свързване на Si-O-Si връзките.



Фигура 23. Раман спектри на флоат стъкла йонообменно обработени на пари и в стопилка на състав 80CuCl, 20KCl mol% в зависимост от: а) присъствието на калаени йони в повърхностния слой - 550 °C, 30 min, на пари, C_{6.0} – с Sn йони, C_{6.1} – без Sn йони; б) - температурата за 30 min – C₃ - 500 °C, C₆ 550 °C; - от времето при 500 °C – C₃ - 30 min, C₄ – 45 min; - от начина на йонообмен при 500 °C, 30 min – C₃ – пари, C₁₀ – в стопилка; в) допълнителната обработка при различни температури (700, 900 °C) в инертна среда, за 60 min

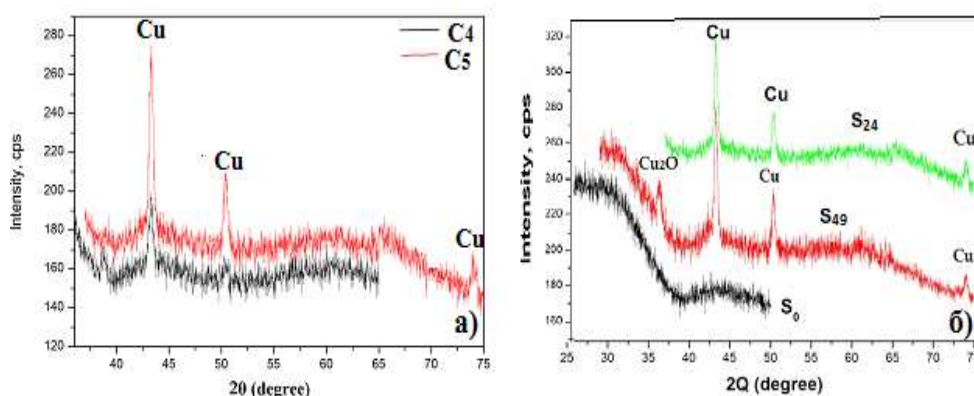


Фигура 24. Раман спектри на флоат стъкла йонообменно обработени в стопилки на медсъдържащи смеси със състав в зависимост от а) времето на обработка - 45CuSO₄, 55Na₂SO₄ mol% S₄₈- 610 °C, 10 min, S₅₀- 610 °C, 15 min б) състава на стопилката при 610 °C, 5 min - S₄₈ - 45CuSO₄, 55 Na₂SO₄ mol%, Z₁ - 50CuSO₄, 30 ZnSO₄, 10Na₂SO₄, 10K₂SO₄ mol%; в) допълнителната обработка на образци йонообменно обработени при 610 °C, 15 min в стопилка със състав 45CuSO₄, 55Na₂SO₄ mol% - S₅₀ – без допълн. обр., S₅₅ – допълн. обр. 600 °C за 60 min

Важна характеристика в Раман изследването е и полимеризационният индекс, който се дефинира като $I_p = A_{500} / A_{1000}$, където A е площта на Раман ивицата при съответните честоти. Видно е, че след протичане на йонообменния процес пикът при $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ увеличава площта си, докато този при $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ намалява, което означава, че с внедряването на медните частици в повърхностния слой на стъклото нараства и полимеризационният индекс. Тези резултати са в потвърждение на данните от XPS и DRIFT-FTIR анализите и водят до крайното заключение, че зададените йоннообменни условия на обработка предизвикват структурни изменения, свързани със създаването на силно полимеризирана, добре уплътнена повърхностна стъкловидна мрежа.

1.5. Рентгенофазов анализ

На *Фигура 25* са представени XRD диаграми на флоат стъкла обработени на пари и в стопилки на меднохлоридна и медносулфатни смеси (състави 3, 6, 7 /табл.1/). Върху дифрактограмите присъстват пикове със силен интензитет при 2θ - $43,2^\circ$ и $50,4^\circ$ и с по-слаб интензитет при $74,1^\circ$, съответстващи на (111), (200) и (220) равнини на стенно-центрираната кубична структура на медта, което доказва, че формираните медни наночастици са от елементарна мед (Cu^0). След йонообмен осъществен на пари на меднохлоридна стопилка, разликата в интензитетите на пиковите е значителна (нараства с увеличаване времето на задръжка) (*фиг. 21a*). Появата на дифракционен пик със слаб интензитет при $2\theta = 36,4^\circ$ (111) (*фиг. 21b*), съответстващ на Cu_2O потвърждава направеното вече заключение, че при по-висока концентрация на медни йони в състава на стопилката не протича пълна редукция на Cu^{2+} йоните.

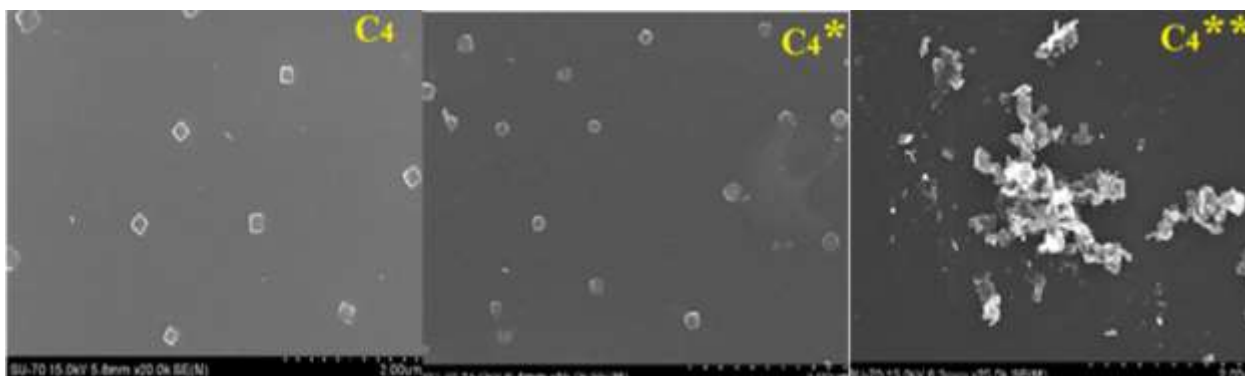


Фигура 25. XRD диаграми на флоат стъкла йонообменно обработени в стопилки на медсъдържащи смеси със състав в зависимост от: а) времето на обработка на пари 80CuCl , 20KCl mol%, 500°C , C_4 - 45 min, C_5 - 60 min б) концентрацията на медни йони в състава на стопилката при 610°C , 10 min S_{24} - 35CuSO_4 , $65\text{Na}_2\text{SO}_4$ mol%; S_{49} - 45CuSO_4 , $55\text{Na}_2\text{SO}_4$ mol%,

1.6. SEM/EDS анализ (Сканираща електронна микроскопия/Енерго-дисперсна рентгенова спектроскопия)

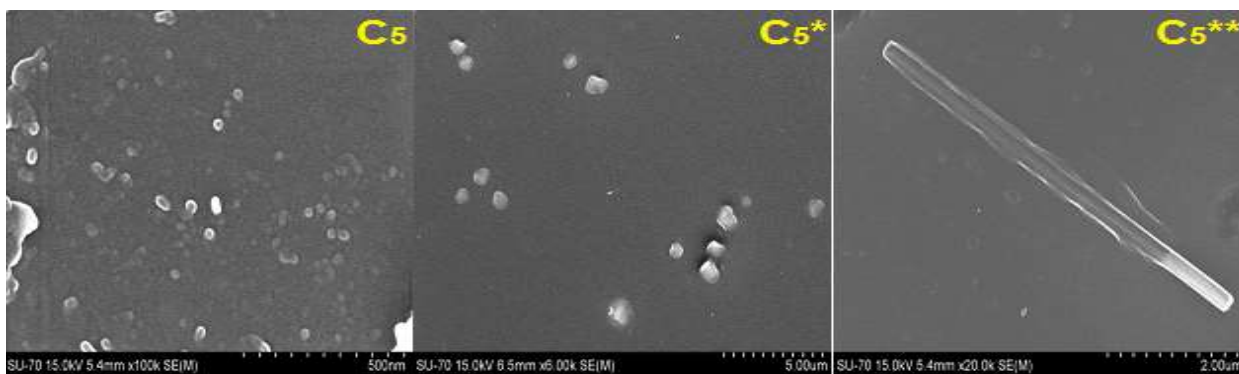
Морфологичните особености на йонообменно обработените стъкла на пари и в стопилки на медсъдържащи смеси и количественото определяне на елементите в повърхностния им слой са изследвани и чрез SEM/EDS анализ.

На *фигура 26* е представена микрографията на образец модифициран на пари на стопилка със състав 80CuCl / 20KCl mol% при 500°C за 45 min, както и микрографиите на същия образец претърпял модификации след подлагане на допълнително термично третиране в инертна среда при температура 700°C и различни времена на задръжка (60 и 180 min). Изображенията показват присъствие на медни нанокристални частици с квадратна форма и размери до 200nm след йонообмена. Допълнителното третиране за по-кратко време води до нарастване размера на наночастиците до 300nm, запазвайки своята форма и равномерното им разпределение в стъклената повърхност. По-продължителната задръжка предизвиква агрегиране на колоидните частици, формирайки кълъстери.



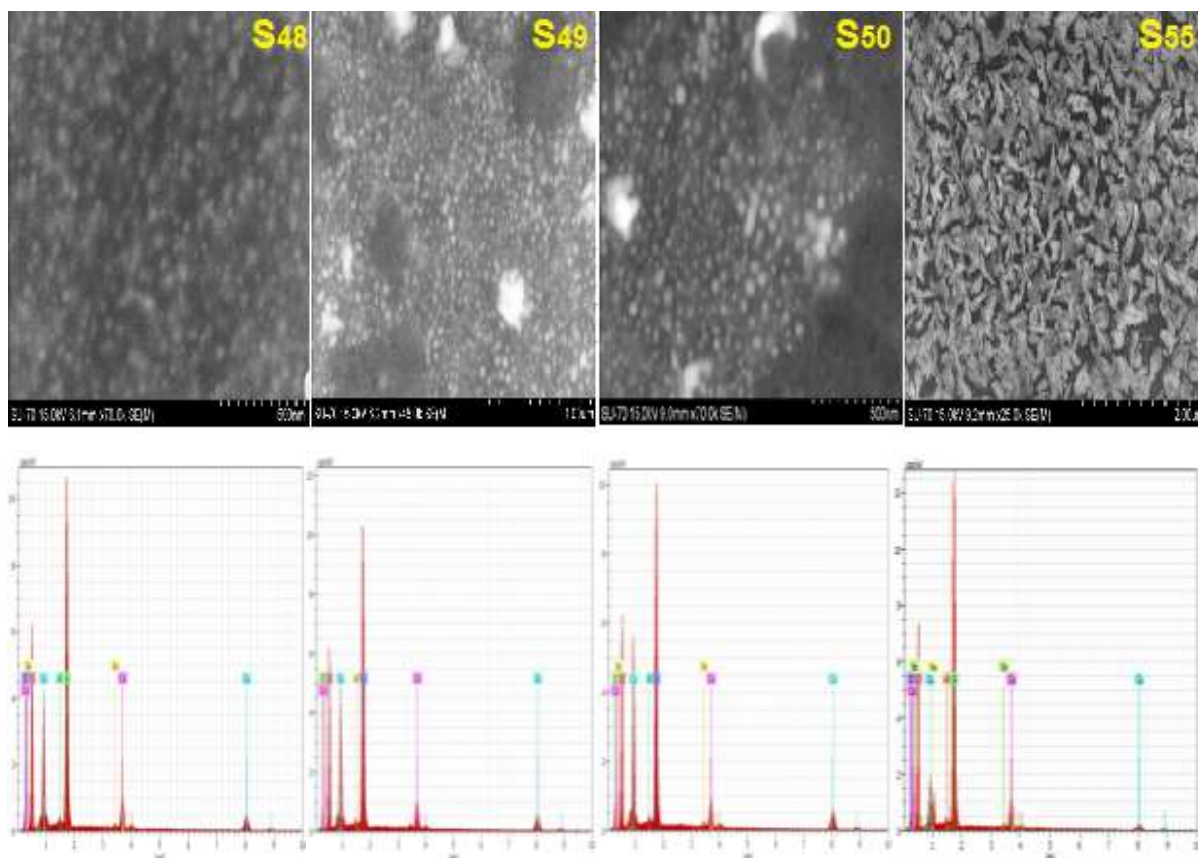
Фигура 26. SEM микрографии на флоат стъкло (C_4) след йонообменна обработка на пари на стопилка със състав 80CuCl , 20KCl mol% при 500°C за 45 min и след допълнително термично третиране при температура 700° за време 60min (C_4^*) и 180min (C_4^{})**

На *фигура 27* са представени SEM микрографиите на образец третиран йонообменно на пари на стопилка със състав 80CuCl / 20KCl mol% при 500°C , но при по-голяма задръжка от 60 min и допълнително термично третиране във въздушна атмосфера при температура 700°C за различни времена на задръжка 180 и 360 min.. Наблюдава се формиране на елипсовидни медни нанокристални частици с размери 30-40nm. При по-краткото време на допълнително термично третиране, размерът на наночастиците расте (до 500-700nm), като някои от тях запазват формата си, а други придобиват по-четвъртита форма. По-продължителната задръжка обуславя вече формирането на нанопръчици с диаметър $\sim 250\text{nm}$ и дължина $\sim 5\mu\text{m}$.



Фигура 27. SEM микрографии на флоат стъкло след (C_5) йонообменна обработка на пари на стопилка със състав 80CuCl , 20KCl mol% при 500°C за 60 min и след допълнително термично третиране във въздушна атмосфера при температура 700°C за време 180min (C_5^*) и 360min (C_5^{}).**

На *фигура 28* са представени измененията в морфологията на йонообменно обработени стъкла в стопилка със състав 45CuSO_4 / $55\text{Na}_2\text{SO}_4$ mol% при по-висока температура 610°C в зависимост времето на задръжка. Формираните нанокристални медни частици са разпределени по цялата повърхност. Те са със сферична форма, а размерът им варира от 10nm до 50nm, като при по-продължителната задръжка се формират и отделни кристали с размер $\sim 200\text{nm}$. Допълнителната термична обработка води до агрегиране на наночастиците до $2\mu\text{m}$ и получаване на една по-хомогенна структура (S_{55}).



Фигура 28. SEM/EDS данни за образци йонообменно обработени при 610°C в стопилка със състав 45CuSO₄, 55 Na₂SO₄ mol% в зависимост от времето на задръжка и допълнителната обработка – S₄₈ – 5 min, S₄₉ – 10 min, S₅₀ – 15 min, S₅₅ – 15 min, доп. обр. – 600°C, 60 min

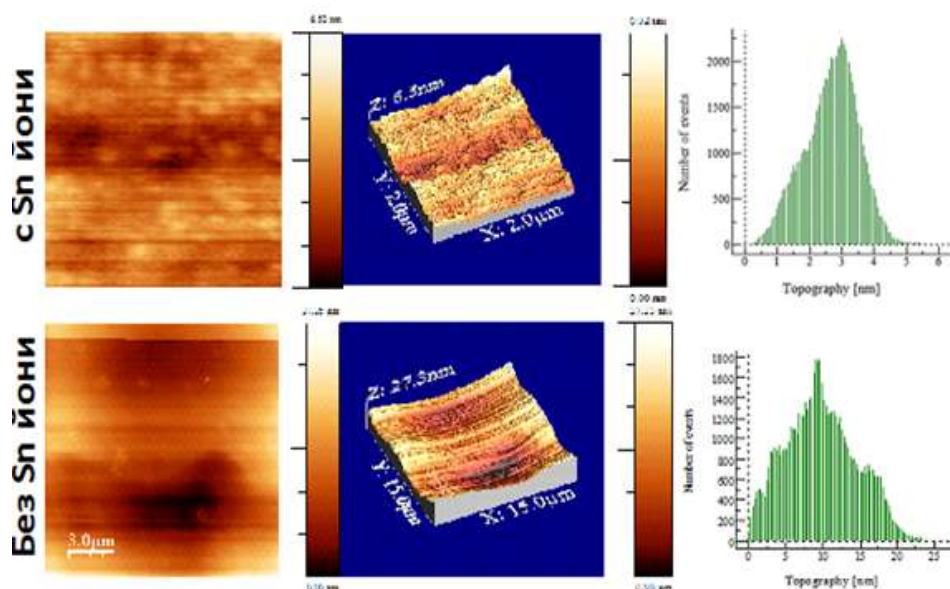
Данните от SEM/EDS анализа са в съответствие с резултатите от спектроскопските изследвания. Елементният състав на изследваните образци е представен и в табличен вид за по-лесно съпоставяне (Таблица 3).

Таблица 3. Елементен състав на йонообменно обработени образци в медносулфатни стопилки със състав 6 (35CuSO₄/65Na₂SO₄, mol%) и 7 (45CuSO₄/55Na₂SO₄, mol%)

Sample Element at%	S ₀	S ₇	S ₈	S ₃₀	S ₃₁	S ₄₈	S ₄₉	S ₅₀	S ₅₅
Oxygen	51.79	41.68	44.71	43.49	60.62	50.88	49.30	48.60	53.79
Carbon	24.53	33.69	30.83	31.38	13.80	18.16	20.78	20.67	16.91
Silicon	15.04	16.40	16.21	16.93	15.84	19.70	18.11	17.85	19.50
Sodium	5.05	2.23	2.16	1.44	4.31	–	–	–	2.68
Copper	–	2.93	2.90	2.66	1.31	7.54	8.45	9.55	3.41
Calcium	2.21	2.68	2.55	2.17	1.70	2.97	3.00	2.58	2.97
Magnesium	1.09	–	–	1.35	1.66	–	–	–	–
Aluminium	0.30	0.39	0.39	0.31	0.51	0.46	0.36	0.42	0.44
Tin	–	–	0.26	0.27	0.24	0.29	–	0.33	0.30

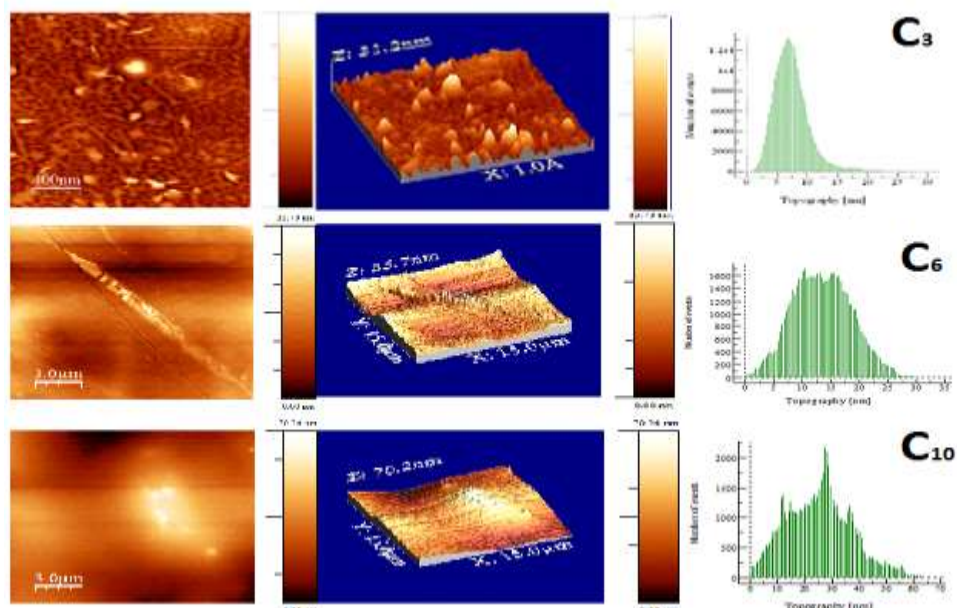
1.7. Атомно-силова микроскопия (AMF анализ)

Триизмерните AFM изображения на необработения образец снети от двете повърхности на стъклото са показани на *фигура 29*. С по-гладка повърхност се отличава страната съдържаща Sn йони. Нейната грапавост е 2-4nm, докато грапавостта на страната без Sn йони е 8-12nm. Тези различия обуславят и значимите разлики в свойствата на модифицираните стъкла между двете страни - долна (с Sn йони) и горна (без Sn йони).



Фигура 29. AFM изображения на необработено флоат стъкло на двете повърхности – долна (с Sn йони) и горна (без Sn йони)

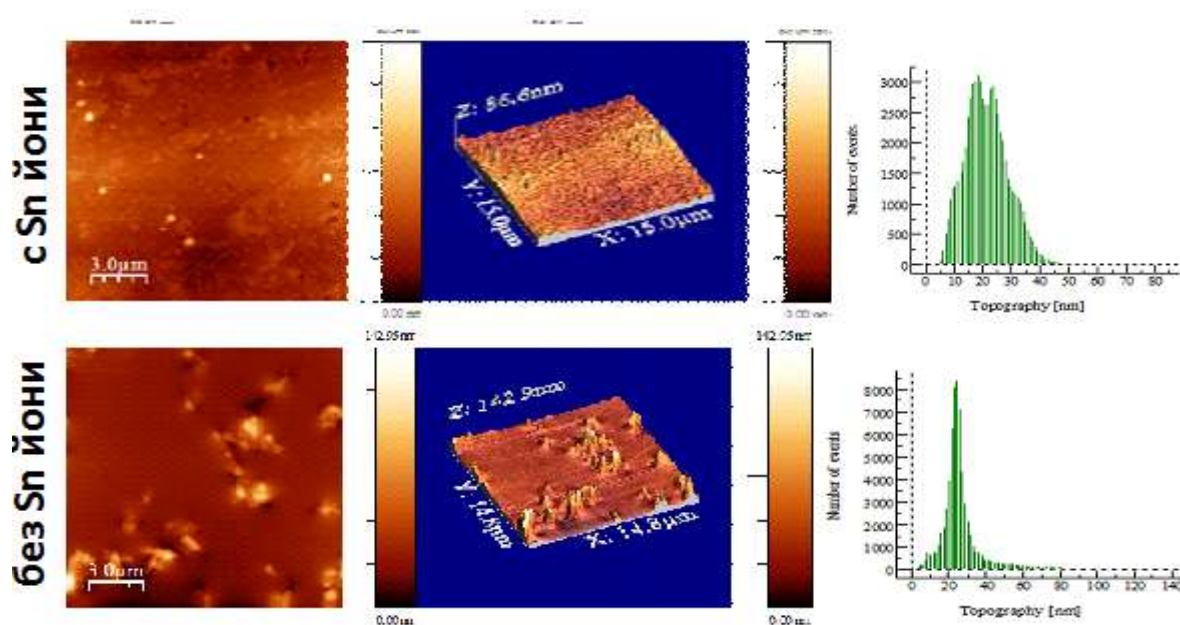
На *фигура 30* са представени AFM изображения снети от долната страна на образци йонообменно обработени в меднохлоридна солева баня със състав 80CuCl/ 20KCl mol% в зависимост от температурата и начина на обработка (на пари или в стопилка).



Фигура 30. AFM изображения на образци йонообменно обработени в меднохлоридна солева баня със състав 80CuCl, 20KCl mol% и време на задържаежа 30 min в зависимост от температурата (C₃ - 500°C, C₆ - 550°C; на пари) и от начина на провеждане на йонообмена (C₃ - на пари; C₁₀ – в стопилка, 500°C)

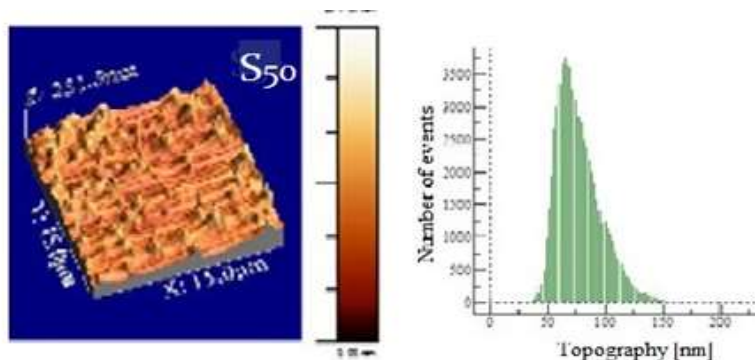
Анализът потвърждава резултатите от UV-VIS и SEM. Грапавостта на стъклената повърхност за образца обработен на пари (C_3) при по-ниската температура ($500^{\circ}C$) е около 5-6 nm, а размерът на формираните наночастици е ~ 20 nm. При по-високата температура $550^{\circ}C$, повърхността става по-грапава (10-15 nm), формираните нанокристални частици нарастват до ~ 30 nm, образувайки верига от „хълмове“. При съпоставка на топографските изменения на образци йонообменно обработени по различен начин (на пари или в стопилка) се наблюдава още по-значително изменение в релефната повърхност-нейната грапавост се увеличава до 25-30 nm за образца третиран в стопилка, а размерът на формираните частици нараства до 65 nm.

За затвърждаване на уставеното влияние на допълнителното термично третиране и значимата роля на съдържащите се калаени йони в долната повърхност на стъклените образци, са представени AFM изображения на двете повърхности на образец C_3^* ($80CuCl / 20KCl$ mol%, $500^{\circ}C$, 30 min) след допълнителна термична обработка във въздушна среда при температура $600^{\circ}C$ за 180 min (фиг. 31). Видно е, че след допълнителната обработка грапавостта на стъклената повърхност и от двете страни се увеличава до 15-20 nm (виж обр. C_3 от фиг. 30), а размерът на наночастиците достига до 40-50 nm, ограничен от присъствието на Sn йони в долната повърхност и безпрепятствено нараства до 80 nm в горната повърхност на флоат стъклото.



Фигура 31. AFM изображения на двете повърхности – долна (с Sn йони) и горна (без Sn йони) на образец C_3^* йонообменно обработен на пари на меднохлоридна стопилка със състав $80CuCl, 20KCl$ mol% при температура 500° и време на задръжка 30 min и допълнително термично третиран при температура $600^{\circ}C$ за 180 min

Триизмерно AFM изображение на образец третиран в медносулфатна стопилка със състав $45CuSO_4 / 55 Na_2SO_4$ mol% при температура $600^{\circ}C$ за 15 min е представено на фигура 32. Размерът на получените наночастици варира от 50 до 150 nm, които формират хълмист релеф, а грапавостта на стъклената повърхност е около 60-70 nm.



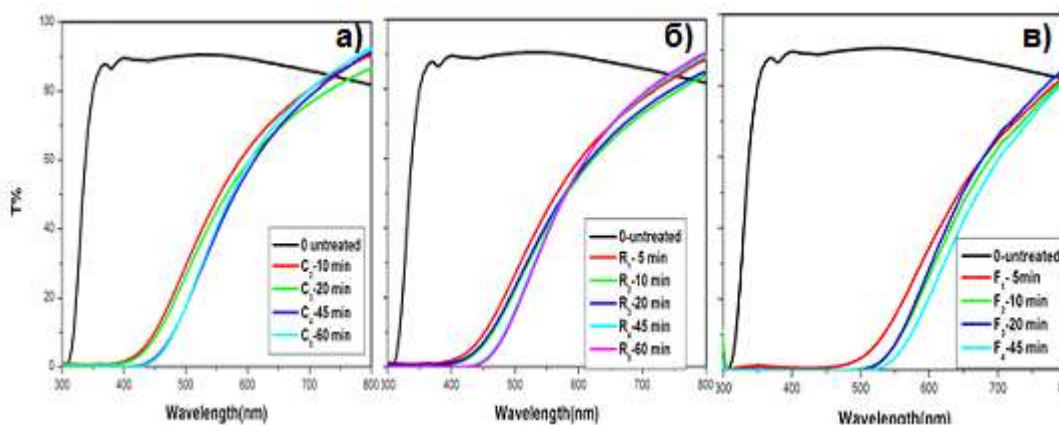
Фигура 32. AFM изображение на повърхността на образец S_{50} след йонообменна обработка в стопилка със състав 45CuSO_4 , $55\text{Na}_2\text{SO}_4$ mol% при 600°C за 15 min.

2. Йонообменна обработка в сребросъдържащи смеси

2.1. Абсорбционни свойства на модифицираните стъкла обработени в сребърнонитратни стопилки

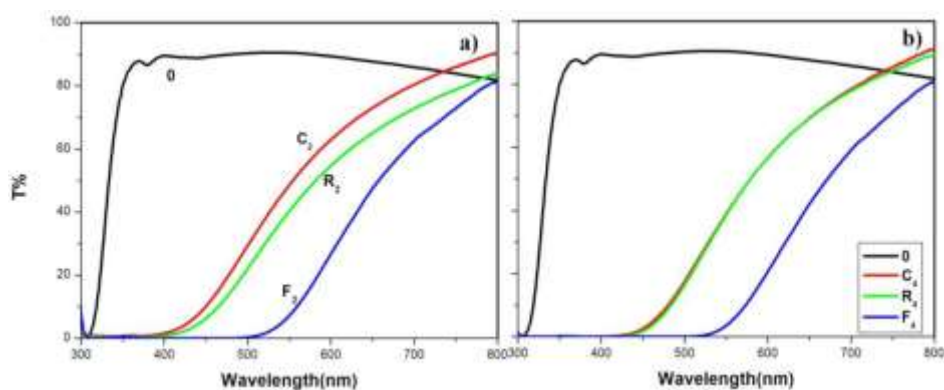
Визуалната оценка на йонообменно обработените стъкла в сребърнонитратни стопилки със състав 21-23 (таблица 1) показва, че независимо от условията на обработка, всички образци са с гладка, равномерно оцветена в кафяво повърхност. Съществена разлика в интензивността на оцветяване при по-продължителното третиране не се наблюдава.

На фигура 33 са представени UV-VIS спектрите на йонообменно обработените образци в зависимост от времето на задръжка. Установено е, че след йонообмена пропускливостта рязко намалява спрямо необработения образец, като с увеличаване времето на задръжка се променя незначително. Проявата на жълто - кафяво оцветяване се свързва в литературата с формиране и агрегиране на Ag частици с колоидни размери при което в UV-VIS спектъра на стъклото се появява на абсорбционен пик около 420-450nm, дължащ се на повърхностния плазмонен резонанс (SPR). Интензитетът и позицията на SPR пика зависят от концентрацията и размера на Ag наночастиците диспергирани в стъклената матрица. По-големите по размер частици предизвикват значително изместване на границата на пропускливост. При изследваните от нас стъкла, тази граница се измества от 300 (за необработения образец) до 520 nm в зависимост от концентрацията и размера на разпределените в стъклената матрица Ag наночастици. Максималната пропускливост при 700nm надвишава тази на нулевата проба (фиг. 33а,б).



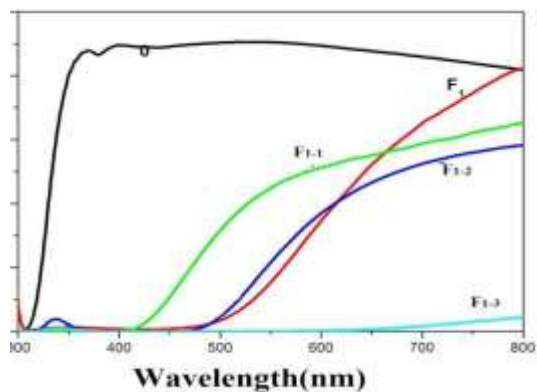
Фигура 33. UV-VIS спектри на йонообменни стъкла обработени в сребърнонитратни стопилки със различен състав при температура 400°C в зависимост от времето на задръжка: а) $1\text{AgNO}_3/99\text{NaNO}_3$, mol%; б) $2\text{AgNO}_3/98\text{NaNO}_3$, mol%; в) $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$, mol%

Промяната във вида на UV-VIS спектрите на йонообменно обработените образци в зависимост от концентрацията на Ag^+ йони в състава на стопилката е представена на *фигура 34*. Тенденция към понижаване на пропускливостта с увеличаване концентрацията на сребърни йони в солевата баня се наблюдава при по-кратко време на обработка (10 min) (*фиг. 34a*). При по-продължителното време на задръжка (45 min), спектрите на образците третиран в стопилки с по-ниска концентрация на Ag (1-2% AgNO_3) се припокриват (*фиг. 34b*). Понижаване на пропускливостта е установено при най-високата концентрация на сребърни йони (5% AgNO_3). Независимо от състава на солевата баня, всички образци показват граница на пропускливост, варираща от 400 до 520nm с увеличаване съдържанието на AgNO_3 . Максималната пропускливост при 700 nm, надхвърляща тази на необработения образец, е регистрирана при по-ниска концентрация на сребърни йони в солевата шихта.



Фигура 34. UV-VIS спектри на йонообменни стъкла обработени в сребърнонитратни стопилки при температура 400°C и време на задръжка: а) 10 min и б) 45 min
 $C_2, C_4 - 1\text{AgNO}_3, 99\text{NaNO}_3, \text{mol}\%$; $R_2, R_4 - 2\text{AgNO}_3, 98\text{NaNO}_3, \text{mol}\%$; $F_2, F_4 - 5\text{AgNO}_3, 95\text{NaNO}_3, \text{mol}\%$

Влиянието на допълнителната термична обработка при 700°C - 900°C, 60 min във въздушна или инертна атмосфера върху оптичните характеристики на йонообменно обработени образци (400°C, 5 min) е показано на *Фигура 35*. За образца вторично третиран във въздушна атмосфера при 700°C за 60 min се наблюдава просветляване и изместване на границата на светопропускливост към по-малка дължина на вълната (от 420nm до 380-400nm). Това поведение може да бъде обяснено с изместване на равновесието на ляво $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0$. Когато образецът бива подложен на вторично третиране при същите температура и време, но в различна атмосфера (N_2) е установена незначителна промяна на цвета и просветляване в регион 500-600nm. Светопропускливостта на образците (F_{1-1} и F_{1-2}) над 600-650nm е много по-ниска отколкото тази на образца без допълнителна обработка. При по-висока температура на вторично третиране, образецът (F_{1-3}) става напълно непрозрачен и придобива форма и цвят тип „млечен опал“. Тези резултати показват, че протичането на вторичната обработка в инертна среда благоприятства агрегирането на формираните сребърни наночастици.



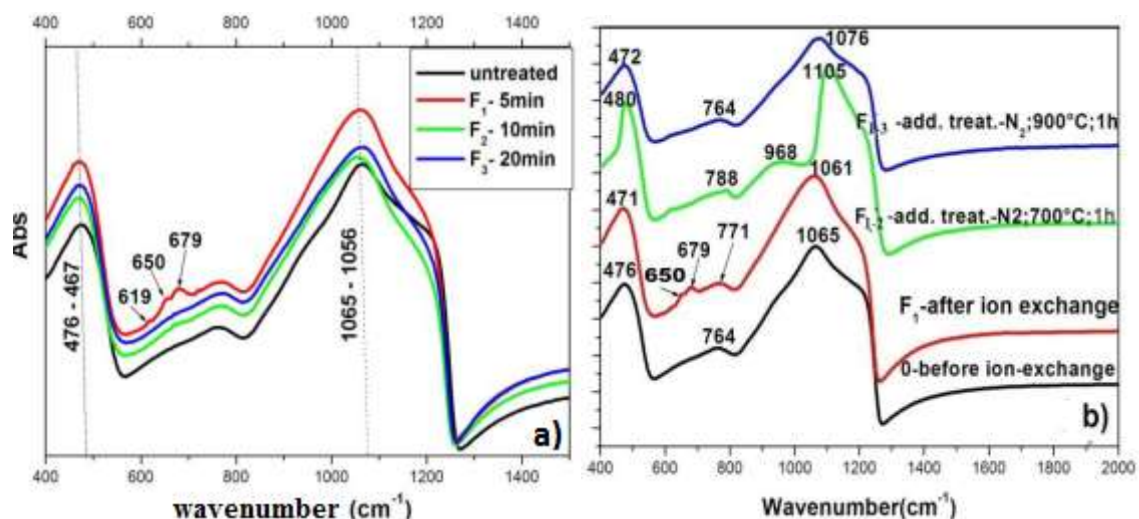
Фигура 35. UV-VIS спектри на йонообменни стъкла обработени в сребърнонитратна стопилка със състав 5AgNO₃, 95NaNO₃, mol% при температура 400°C и време на задръжка 5 min в зависимост от температурата и газовата среда на вторичната термична обработка за 60 min – F_{1-1} - 700°C, въздух; F_{1-2} - 700°C, N_2 ; F_{1-3} - 900°C, N_2 .

2.2. Структурни и морфологични изменения на йонообменно обработените стъкла в сребърнонитратни стопилки

Структурните изменения, които протичат в силиктната мрежа на флоат стъклата след провеждане на йонообмен при различни условия са показани на *Фигура 36* чрез измененията в структурните единици Q_n (n – брой на мостовите кислородни атоми), съответстващи на SiO_4 тетраедъра. В DRIFT-спектъра на необработеното стъкло присъстват Q_3 характеристични ивици на асиметричните и деформационни вибрационни колебания на Si-O-Si връзките при 1065 cm^{-1} и 476 cm^{-1} , респективно. След йонообмена видът на спектъра не се променя значително (*фиг. 36а*). Понижаването на честотата на Q_3 характеристичните ивици на асиметричните колебания 1065 към 1056 cm^{-1} , доказва нарастването на броя на немостовите кислороди, благоприятствайки дифузията на модифициращите йони в стъклената матрица. Раменете на пика при 1065 cm^{-1} , съответстващи на Q_2 (930 cm^{-1}) and Q_4 (1250 cm^{-1}) също се изместват към по-ниските честоти, потвърждавайки протичането на деполимеризационни процеси. Това изместване на основната вибрационна връзка може да бъде свързано с уплътняване на стъклената мрежа, отразявайки се на ъглите на Si-O-Si връзка, като ги намалява. От друга страна Q^3 характеристичните ивици на деформационните колебания също намаляват ($476 \rightarrow 467\text{ cm}^{-1}$), което се свързва с нарастване броя на мостовите кислородни атоми. Това поведение може да бъде обяснено с възникване на връзки между модифициращите йони и кислородите от стъклената мрежа. В потвърждение на направеното заключение е и разширяването на $850\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ регион, което се свързва със замяната на Na с Ag йони. В литературата са посочени харктеристичните инфрачервени ивици на Ag_2O $525\text{--}540\text{ cm}^{-1}$, 540 от 645 cm^{-1} и AgO с ивици при 951 cm^{-1} и 986 cm^{-1} , съответстващи на Ag-O връзки. В нашия случай не се наблюдават ивици при тези честоти, поради което може да се приеме, че значителна част от проникналото в повърхността сребро присъства в елементарно състояние (Ag^0). Високата активност на сребърните йони води до тяхната ускорена редукция и най-вероятно, ако се формират сребърни оксиди, то те са в минимални концентрации и не са регистрирани.

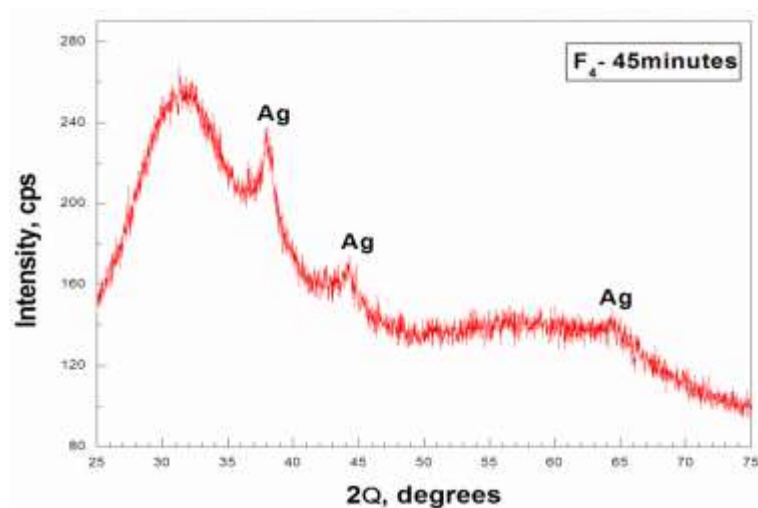
Както вече бе дискутирано, присъствието на Sn^0 и Sn^{2+} в повърхностния слой на флоат стъклото и тук играе съществена роля за формирането на колоидни сребърни частици и за наблюдаваните структурни трансформации на стъклената матрица. Появата на слаби ивици около $615, 650\text{ cm}^{-1}$ в спектъра на стъкления образец обработен при кратка задръжка ($F_1 - 5\text{ min}$), би могло да бъде свързана с присъствие на $\nu(Sn-O)$ или $\nu(Sn-O-Sn)$ при 680 cm^{-1} , респективно. Тези ивици не се наблюдават при по-продължителната йонообменна обработка и най-вероятно е свързано с окисляването на по-голямо количество калаени йони до Sn^{4+} , с тяхното по-дълбоко проникване в сравнение с Sn^0 , Sn^{2+} и увеличаване количеството на формиращите се сребърни колоидни частици. *Фигура 36б* показва, че след допълнителното термично третиране при 700°C ивицата, съответстваща на асиметричните колебания на Si-O-Si връзките се измества от 1065 към 1105 cm^{-1} в резултат от нарастване броя на мостовите кислороди и полимеризиране на стъклената мрежа. В този случай честотите и на двата вибрационни диапазона са изместени към по-високи стойности, което може да се обясни с формирането на по-тясна стъклена мрежа или с възможността калаените йони да са включени в матрицата като стъклообразувател. Допълнителната обработка води до изчерпване на нисковалентните форми на калая, предотвратяващи по-нататъшната редукция на внедрените сребърни частици и определя присъствието на повече Ag^+ йони в повърхностния слой на стъклото и появата на Ag-O

връзки. В подкрепа на това заключение е резултатът от UV-VIS анализа (виж Фигура 35), показващ преминаване на сребърните частици от елементарно в йонно състояние при дадените условия. Следователно, може да се приеме, че ивицата около 968cm^{-1} съответства на Ag-O-Ag връзките в AgO, стойност близка до установени честоти от други автори (при 951cm^{-1} и 986cm^{-1}), характеризиращи тази фаза (AgO). По-високата температура (900°C) води до полимеризация на стъклена мрежа - Q_3 ивицата на асиметричните колебания се измества от 1065 към 1076cm^{-1} .



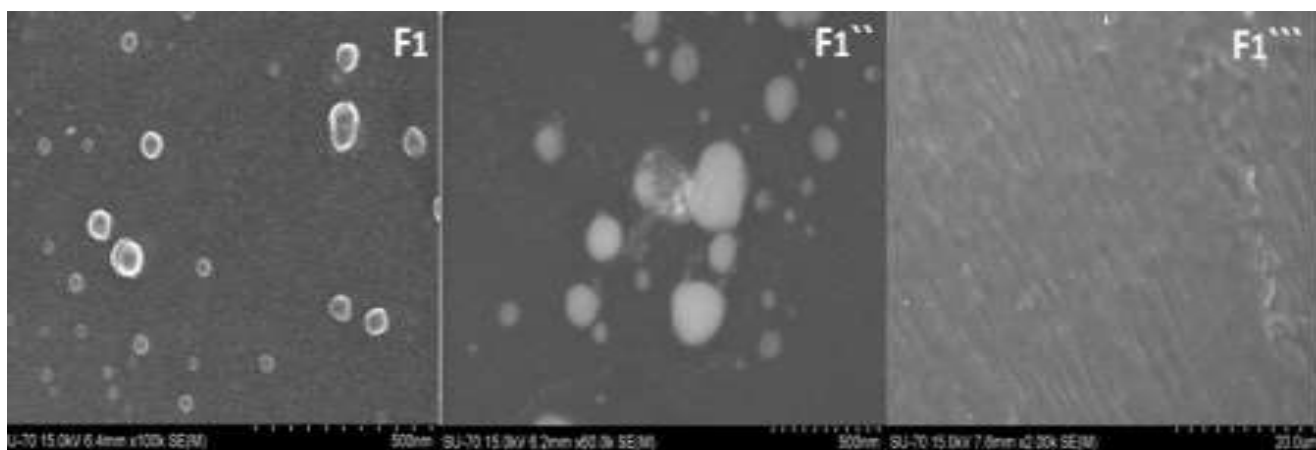
Фигура 36. DRIFT спектри на флоат стъкла йонообменно обработени в стопилка със състав 5AgNO_3 , 95NaNO_3 mol% в зависимост от: а) времето на задръжка; б) допълнителната термична обработка.

XRD диаграмата на образец (F_4) йонообменно обработен в стопилка със състав 5AgNO_3 , 95NaNO_3 mol%, 400°C за 45min е представен на Фигура 37. Дифракционните пикове се регистрират при ъгли 2θ - $38,12^\circ$; $44,31^\circ$ и $64,45^\circ$, съответстващи на (111), (200) и (220) равнини на структурата на среброто и доказват, че са формирани нанокристални частици от елементарно сребро.



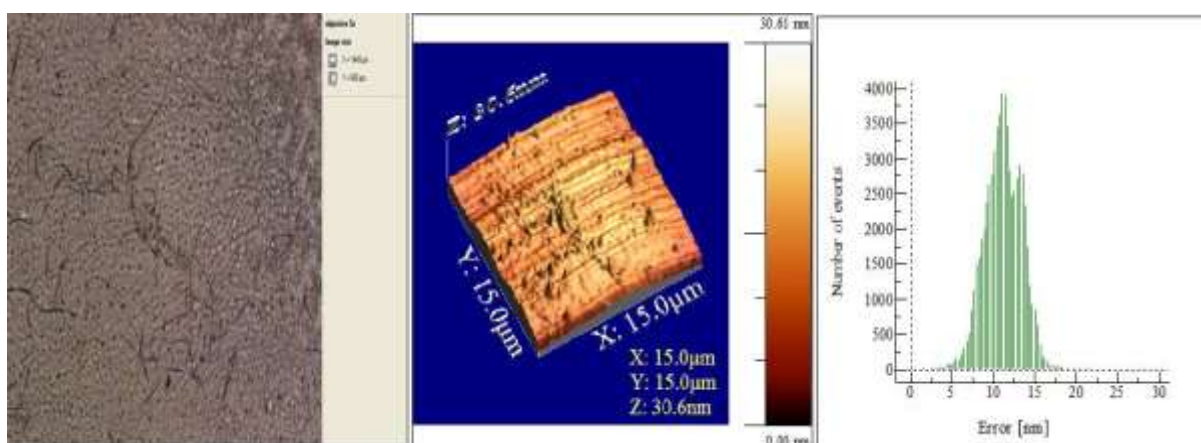
Фигура 37. XRD диаграма на образец йонообменно обработен (F_4) при 400°C 45 min.

SEM микрографиите потвърждават представените по-горе резултати (фиг.38). Изображенията показват присъствие на нанокристални частици със сферична форма и размер, вариращ от 15 до 100nm. След провеждане на допълнителна термична обработка протича нарастване на наночастиците до 200-250nm. По-високата температура (900°C) на допълнителна термична обработка води до формиране на повърхностно кристализирани слоеве с пластинообразна кристална морфология.



Фигура 38. SEM микрографии на флоат стъкла преди (0) и след (F_1) йонообменна обработка в стопилка със състав 5 mol% AgNO_3 , 95 mol% NaNO_3 при 400°C за време 5min и след допълнителна обработка за 60min при температура 700°C (F_{1-2}) и 900°C (F_{1-3}).

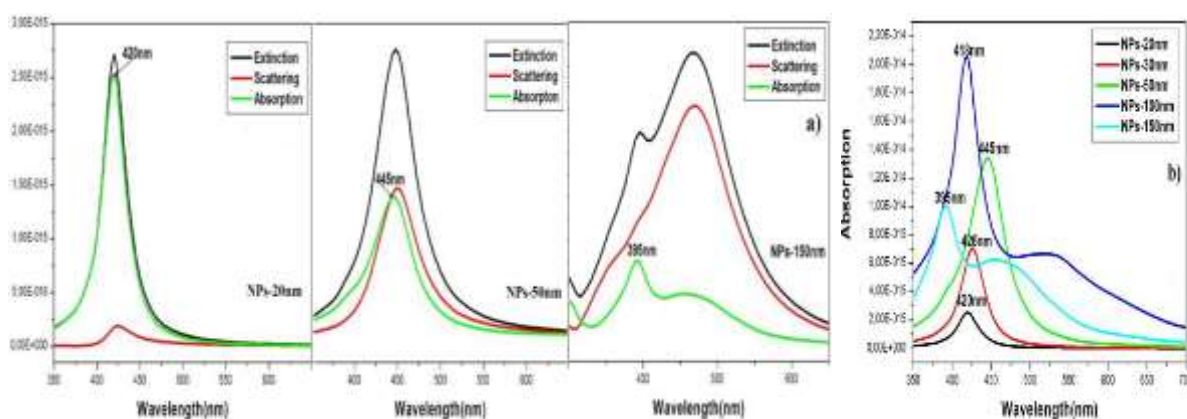
AFM изображенията представят топографията на йонообменно третиран образец (F_1). Анализът показва грапавост на повърхността около 10-12nm и размер на формираните наночастици около 15 nm (фиг. 39).



Фигура 39. AFM изображение на повърхността на йонообменно обработен образец F_1 с внедрени наночастици.

2.3. Определяне на оптичните характеристики на сребърни наночастици чрез компютърна симулация.

Предпоставка за формирането на по-големия брой наночастици, образуването на клъстери и значителната интензивност на оцветяване е високата концентрация на Na_2O в състава на изследваното от нас флоат стъкло. Размерът на формираните сребърни наночастици оказва влияние върху светопропускливостта на стъклото. Оценката на абсорбцията и размера на частиците е предоставена и чрез проведено допълнително изследване на SPR ивицата посредством Mie симулация (Фигура 40). Установено е, че частиците с размер 20 nm проявяват абсорбция, причинена от диполните колебания на свободните електрони и в спектъра се появява тесен SPR пик. Докато присъствието на по-големи наночастици с размер 50nm е причина за равномерно проявени абсорбция и разсейване, а нарастването им до около 150nm води до затихване на абсорбцията (фиг. 40a). Това явление обяснява ограничената пропускливост, дължаща се на нееднородното електромагнитно поле, което преминава през частиците, предизвиквайки възбуждане на мултиполни резонанси и плосък вид на UV-VIS спектри. Следователно, границата на пропускливост след йонообмена може да бъде свързана с образуването на частици по-големи от 50 nm. Например, получените по-големи частици и преобладаването на частиците с размер около 50 nm в образец F₁ са отговорни за плоския спектър и граница на пропускливост около 450 nm. Абсорбционните спектри на формирани частици според размера са сравнени на Фигура 40б. Наблюдава се изместване на пика към по-големи дължини на вълната с нарастване размера на частиците до 50. Появата на два пика в абсорбционния спектър на частици с размер 100 - 150 nm като резултат от мултиполен резонанс може да бъде свързана с изместването на границата на пропускливост към по-големи дължини на вълната, ако оптичните характеристики са представени чрез пропускливост. Това изместване в дясно е доказателство за повишаване концентрацията и размера на наночастиците, също и за тяхното по-дълбоко проникване в стъклената матрица, което води до засилване интензитета на оцветяване на стъклените образци. Също така, това отместване може да бъде свързано с нарастване на показателя на пречупване.



Фигура 40. Оптически свойства на сребърни наночастици определени чрез Mie симулация.

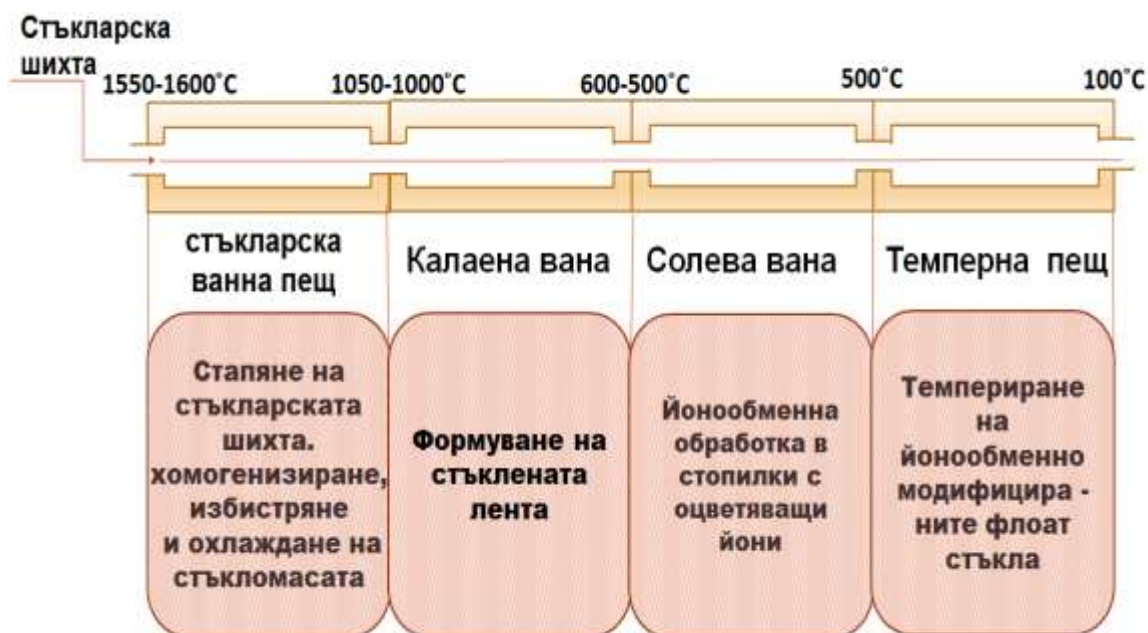
DRIFT – FTIR спектроскопското изучаване на Ag^+/Na^+ йонообмен показва заместване на Na^+ от Ag^+ модифициращи йони, което предизвиква структурни изменения в стъклената матрица. Установено е, че калаят формира граница в повърхностния слой на флоат стъклото, възпрепятствайки по-дълбокото проникване на модифициращите йони. Това явление е свързано с наличието на железни оксиди в състава на стъклото ($\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$). Окислението протича близо до повърхността и ограничава проникването на модифициращите йони. В състава на нашите стъклени образци не присъстват Fe^{3+} йони, следователно в калаения профил не може да се наблюдава наличието на сателитен пик в резултат на натрупване на Sn^{4+} . По този начин се осъществява безпрепятствена дифузия на Ag^+ йони. Това условие позволява по-дълбоко проникване на сребърни йони, определящи високата интензивност на оцветяването, химическата и механичната устойчивост. В този случай кумулативният ефект на Sn^{4+} ще се прояви само след проникването на Ag^+ йони, които окисляват Sn^{2+} , предизвиквайки структурни промени в повърхностния слой. Това се установява с появата на ивици в инфрачервените спектри, съответстващи на $\text{Sn} - \text{O}$ връзката. Освен това, SnO_2 в стъклената повърхност води до намаляване на броя на мостовите кислородни атоми и увеличаване на броя на немостовите, които благоприятстват йонообменния процес. Концентрацията на калаени йони в дълбочина е по-висока и допълнителното термично третиране позволява тяхното включване като мрежообразуватели, което се доказва от отместването на характеристичната ивица, съответстваща на Q_3 асиметричните колебания на Si-O връзките към по-високи честоти. По-високата температура (900°C) води до агрегиране на Ag наночастици и образуване на кристализирани слоеве.

Тези резултати потвърждават данните, получени от други автори относно механизма на йонообмен резултат от дифузията на сребърни йони в стъклената матрица, заместващи Na^+ йони и следваща редукция на Ag^+ до Ag^0 , благоприятствана от присъствието на нисковалентните форми на калаените йони (Sn^0 и Sn^{2+}), разположени в повърхностния слой на стъклото;

Сребърните колоидни частици показват интересни оптични свойства. Индуцираните деформационни изменения в микроструктурата на стъклената матрица могат да осигурят UV защита, висока пропускливост в близкия IR регион и ефективни структурни промени в светочувствителните свойства, което от своя страна може да доведе до тяхното използване за нови приложения.

* * *

Обобщавайки проведените експериментални изследвания в настоящия дисертационен труд, ще си позволим да предложим най-вероятния етап от технологията за производство на флоат стъкло, където би могло да се осъществи йонообменно модифициране на големи профили стъкла. По този начин могат да бъдат избегнати допълнителните енергийни разходи, чрез оползотворяване на топлината от стъкларската пещ ($500-600^\circ\text{C}$), при кратки времена на задръжка (5-30 min), без вторична термообработка. Реализирането обаче ще изисква допълнително компетентно участие на конструктори, топлотехници, еколози и др., за оценка и решения.

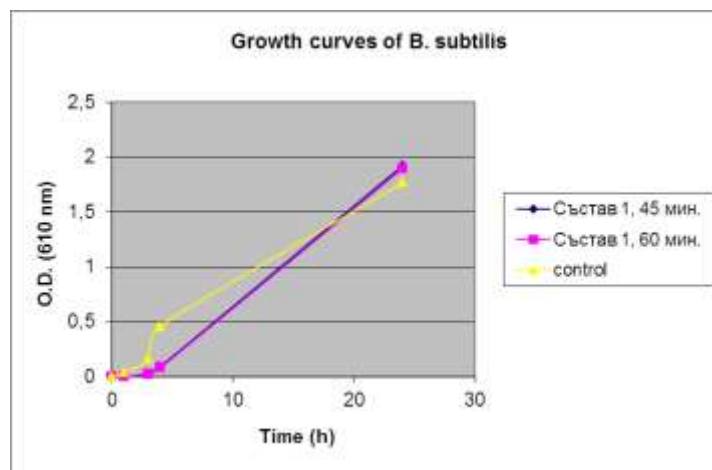


2.4. Тестване на образци за антибактериални свойства

Антибактериалните свойства на среброто ни мотивираха да проведем изследвания с цел да бъде тествана антибактериалната активност на повърхността на йонообменно обработени стъкла с формирано покритие, съдържащо сребърни наночастици. Изследвахме четири образца третириани в стопилка със състав $1\text{AgNO}_3: 99\text{NaNO}_3 \text{ mol}\%$ при температура 400°C и различни времена на задръжка. Антибактериалният ефект на получените покрития е тестван срещу факултативно анаеробни грам-отрицателни Ешерихия коли бактерии (*Escherichia coli* K12) и *Bacillus subtilis*.

Потенциалната антибактериална активност на стъклените образци срещу *E. coli* K12 и *B. subtilis* е оценена на база определяне на инхибиторни зони. $100\mu\text{l}$ суспензия за *B. subtilis* с разреждане 10-1 от получената култура и е нанесена във всяко блюдо петри за инкубационен период една нощ при 37°C . За *E. coli* K12 $50\mu\text{l}$ инкубационният период е 3, 5, 24, 48 и 96 часа.

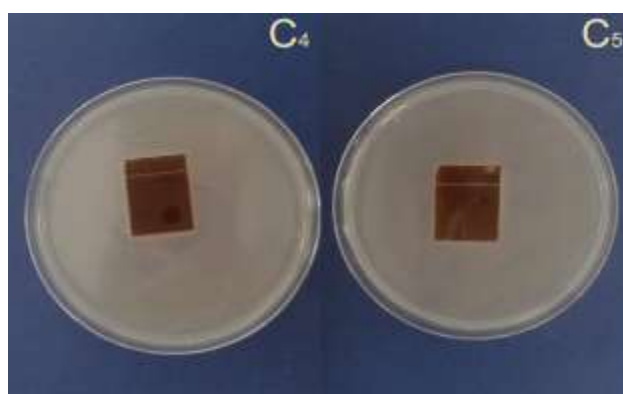
Това е начален етап в изследването на антибактериалната активност на формираните сребърни колоидни частици в повърхността на йонообменно обработени стъкла, поради което се спряхме на образци обработени в стопилка с по-ниска концентрация на сребро. Първоначално подложихме на тест образците третириани по-продължително време ($C_4 - 45\text{min}$ и $C_5 - 60\text{min}$) срещу *Bacillus subtilis*. Кривите на растеж са показани на *фигура 41*.



Фигура 41. Криви на бактериален растеж за *Bacillus subtilis* за образци C_4 (45min) и C_5 (60min) обработени в стопилка със състав $1\text{AgNO}_3 / 99\text{NaNO}_3, \text{mol}\%$

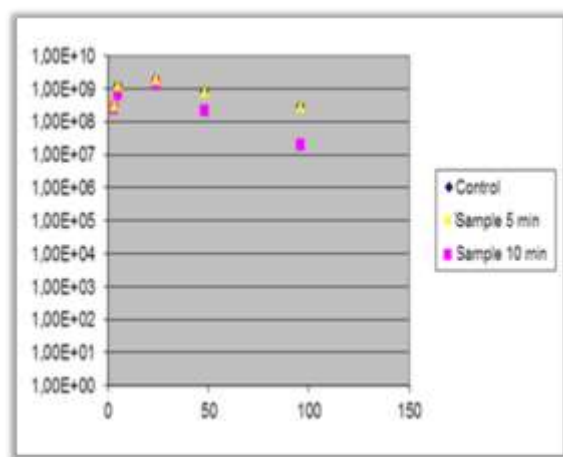
Растежът на щама в течна Luria-Bertani (LB) среда без материал за изследване показва типичните фази на растеж и е използван за контролен образец. *B. subtilis*, култивиран в присъствие на образците съдържащи сребърни наночастици, показва еднакви фази на растеж и за двата образца, като оптичестката плътност е по-малка в сравнение с контролния образец, но не за целия инкубационен период. След 18^я час се наблюдава нарастване на оптичестката плътност свързана с по-високата бактериална концентрация.

Снимките на материалите не показват наличие на инхибиторни зони (фиг.42), което е доказателство за отсъствие на антибактериална активност.



Фигура 42. Антибактериална активност на изследваните образци срещу *Bacillus subtilis*

По-нататъшното изследване се проведе с образци третиранни в стопилка със същия състав, но при по-кратки времена на задръжка (C_1 -5min и C_2 -10 min). Техните повърхности са тествани срещу *Escherichia coli* K12 чрез определяне на броя на колонии формиращи единици от *E. coli* на милилитър в течна LB среда в присъствието на получените наноматериали, сравнен с броя на тези колонии в течна LB среда без материал за изследване (фиг.43).



Фигура 43. Колонии формиращи единици (CFE/ml) за образци C_1 (5min) и C_2 (10min) обработени в стопилка със състав $1AgNO_3:99NaNO_3, mol\%$

Графичното и таблично представяне на CFU/ml, показва че при петминутното третиране на стъкления образец (C_1) броят на колонии формиращи единици не се отличава значително от този на контролната проба. За образца йонообменно третиран при по-голяма задръжка (C_2) техният брой започва да намалява при по-продължителен инкубационен период от 48 и 96 часа. Това е началото на проява на антибактериална активност на тестваните образци.

Таблица 4. Нарастване на колонии $E.coli$ K12(CFE/ml) C_1 (5min) и C_2 (10min)

Time (h) / Dilution	Control		Sample 5 min		Sample 10min	
	10^{-3}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-5}
3 h	Много	148 бр. $29,6 \cdot 10^7$	-	107 бр. $21,4 \cdot 10^7$	-	126 бр. $25,2 \cdot 10^7$
5 h	Много	600 бр. $120 \cdot 10^7$	-	236 бр. $47,2 \cdot 10^7$	-	327 бр. $65,4 \cdot 10^7$
24 h	Много	960 бр. $192 \cdot 10^7$	Много	760 бр. $152 \cdot 10^7$	-	640 бр. $128 \cdot 10^7$
48 h	Не е сято	404 бр. $80,8 \cdot 10^7$	-	154 бр. $30,8 \cdot 10^7$	-	106 бр. $21,2 \cdot 10^7$
96 h	-	137 бр. $27,4 \cdot 10^7$	-	107 бр. $21,4 \cdot 10^7$	-	10 бр. $2 \cdot 10^7$

В потвърждение на изводите, направени по отношение на антибактериалната активност на формираните сребърни наночастици, се явява и липсата на инхибиторни зони върху повърхността на изпитвания наноматериал, където нарастването на бактерията се предотвратява от присъствието на антимикробен компонент. Очевидно такива зони не могат да бъдат измерени при нашите образци като индикация за ефективността на антибактериалния агент-среброто. (фиг. 44), но все пак за образца C_2 -10 min се наблюдава начален стадий на поява на инхибиторни зони.



Фигура 44. Антибактериална активност на изследвани наноматериали срещу *E. coli* K12

Проведените изследвания дават добра насока за осъществяване на по-нататъшни експерименти, свързани с проявата на антимикробни свойства на повърхността на йонообменно обработени флоат стъкла. Високият интензитет на оцветяване на тестваните образци и анализът на оптичните характеристики показват, че по-продължителното време на задръжка води до проникване на наночастиците до по-голяма дълбочина, което потвърждава резултатите докладвани и от други автори. По този начин поради понижената концентрация на сребърни наночастици в повърхностния слой на стъклото се възпрепятства формирането на инхибиторни зони. За постигане на значими резултати по отношение формирането на антибактериалните свойства на повърхностно модифицирани флоат стъкла чрез йонообменна техника е необходимо да бъдат проведени задълбочени системни изследвания при етапна промяна на условията на йонообменна обработка (състав на стопилката, температура и време на третиране).

Изводи:

1. Проведени са приоритетни системни изследвания свързани с оцветяването, наноструктурните трансформации и протичащите кристализационни процеси в повърхностния слой на флоат стъкла след йонообменна обработка в медсъдържащи стопилки.
 - 1.1. Успешно са получени хомогенно оцветени флоат стъкла с различни нюанси (розови, розово-червени и червено-кафяви, жълто-кафяви, жълто-зелени, синьо-зелени и сини) след обарботка медносъдържащи смеси (пари и стопилки) и вариращи условия на йонообмен (състав на стопилката, температура и време на йонообмен, допълнително термично третиране, концентрация на оцветяващите йони).
 - 1.2. Доказано е, че с повишаване температурата и времето на йонообмен интензитетът на оцветяване расте, светопропускливостта на флоат стъклата намалява във видимата област, а границата на пропускливост се измества от 300 до 650nm при обработка в двукомпонентни и многокомпонентни медносулфатни стопилки.

- 1.3. Хомогенни цветни стъкла тип “меден рубин” е възможно да се получат само ако йонообменът на флоат стъкла се провежда на пари и в стопилки на медсъдържащи смеси при следните технологични параметри:
- за меднохлоридните солеви смеси:
 - на пари:** температура - 550°C; време на задръжка - 30min; състав на солевата смес: 80CuCl / 20KCl, mol%.
 - в стопилка:** температура - 500°C; време на задръжка - 15min; състав на солевата смес: 80CuCl / 20KCl, mol%.
 - медносулфатните солеви стопилки: температура - 600°C; време на задръжка - 30min; състав на солевата смес- 45CuSO₄ / 35Na₂SO₄ / 20K₂SO₄, mol%.
- 1.4. Доказано е, че частичната замяна на Na₂SO₄ в състава на трикомпонентните медносулфатни смеси с K₂SO₄ до 30mol% подобрява хомогенността и интензитета на оцветяването, а над тази концентрация светопропускливостта на стъклата расте при по-кратките времена на йонообмен (5-20min).
- 1.5. Установено е, че внасянето на Zn²⁺ йони в състава на медносулфатните стопилки забавя протичането на Cu²⁺ ↔ Cu⁰ окислително-редукционни процеси в повърхностния слой на стъклата и оказва съществено влияние върху хомогенността, интензитета на оцветяване и светопропускливостта на стъклата. Отсъствие на корозия на стъклената повърхност се наблюдава само ако йонообменът се провежда при следните условия: замяна на Na₂SO₄ с K₂SO₄ в състава на стопилката; съдържание на ZnSO₄ - 10mol%; температура на йонообменната обработка - 550°C; време на йонообменната обработка - 5-10min.
- 1.6. Върху UV-VIS спектрите на йонообменно обработените стъкла е регистриран абсорбционен пик в областта 560 – 650 nm, който доказва формирането на медни наноразмерни частици в повърхностния слой на стъклото. С нарастване на йонообменната температура и време, размерът на медните наночастици се увеличава от 10-20nm до 150-200nm, а допълнителната термична обработка води до тяхното агрегиране и нарастване на размера от 200 nm до 2 μm.
- 1.7. Доказана е на база данни от UV-VIS, DRIFT-FTIR и AFM анализи значимата роля на калаените йони върху окислително-редукционното превръщане на Cu²⁺ ↔ Cu⁰, наноструктурните трансформации и кристализационни процеси, протичащи в повърхностния слой на стъклото след йонообмен. Експерименталните резултати потвърждават механизма на оцветяване предложен от Weyl и Stookey.
2. За първи път системно са изучени измененията, протичащи в светопропускливостта, структурата и морфологията на флоат стъкла, произведени в „Тракия глас България“, след йонообменна обработка в сребърнонитратни стопилки при варираща концентрация на оцветителя (1-5mol% AgNO₃), температура и време на йонообмен, допълнителна термична обработка.
- 2.1. Установено е, че независимо от условията на йонообменна обработка отсъства корозия, стъклата са с гладка, равномерно оцветена в жълто-кафяво повърхност.
- 2.2. Установено е, на база UV-VIS спектрални изследвания, рязко понижаване на светопропускливостта на стъклата в зависимост от концентрацията на сребърните йони, температурата и времето на йонообменната и допълнителната обработка. Границата на пропускливост варира от 400 до 520 nm.

- 2.3. Потвърден е механизмът на оцветяване на стъклата след йонообменна обработка в сребросъдържащи стопилки като резултат от дифузията на Ag^+ в стъклената матрица и следващата им редукция до Ag^0 , благоприятствана от присъствието на нисковалентните калаени йони (Sn^0 и Sn^{2+}) в повърхностния слой на флоат стъклото. Размерът на формираните наночастиците варира от 15 до 100nm, а допълнителната термична обработка води до тяхното агрегиране и нарастване до 200-250nm.
- 2.4. Определени са оптималните условия на йонообменна обработка за получаване на хомогенно оцветяване на флоат стъкло в сребърнонитратни стопилки: температура - 400°C; време на задръжка - 5min; състав на солевата смес- $1\text{AgNO}_3 / 99\text{NaNO}_3$, mol%.
- 2.5. Установена е корелация между размера на частиците и границата на пропускливост на йонообменно обработените стъкла въз основа на сравнителен анализ между експерименталните резултати и данни получени чрез компютърна симулация. Границата на пропускливост се измества към по - големи дължини на вълната при преобладаващ размер на частиците над 50nm.
- 2.6. Установено е, че значителната дълбочина на проникване на сребърните наночастици в повърхностния слой на стъклото възпрепятства формирането на инхибиторни зони. Това е предпоставка йонообменната обработка да бъде провеждана при по-кратки времена на задръжка и по-ниски температури с цел проява на антибактериална активност.

Научни приноси

1. Намерени са корелационните зависимости на оптическата абсорбция, размерът и количеството на формираните наночастици, структурните и морфологични изменения при модифициране на флоат стъкла чрез йонообменна обработка в мед и сребросъдържащи стопилки във функция от условията на йонообмен - състава, температурата и времето на йонообмен, допълнителното термично третиране.
2. За първи път е доказана връзка между размера на получените наночастици и формирането на граница на пропускливост във видимата област в UV-VIS спектрите на йонообменно обработени стъклени повърхности, на база експериментални данни и компютърна симулация.
3. Установени са условията за формиране на наноструктурирана високополимеризирана стъклена мрежа с внедрени еднакви по форма и размер, хомогенно разпределени в повърхностния слой на стъклото медни наночастици.
4. За първи път е доказано влиянието на Zn^{2+} , K^+ , Na^+ йони върху окислително-редукционните процеси, протичащи в повърхността на йонообменно модифицирано флоат стъкло и влиянието им върху оптическите характеристики на стъклата.

Научно-приложни приноси

1. Намерени са оптималните технологични условия за провеждане на йонообмен в двукомпонентни меднохлоридни и трикомпонентни медносулфатни смеси и е предложена принципна схема за йонообменно модифициране на големи профили стъкла, като част от технологията за производство на флоат стъкло.

Публикации по дисертационния труд

1. M. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, *Ion - Exchange Colouring of Float Glasses in Vapours and Melts of Copper-Containing Salt*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 47, 4, 2012, 409-414.
2. Mariela T. Dimitrova, Yordanka Y. Ivanova, Yanko B. Dimitriev, Isabel M. Miranda Salvado, M. Helena F. V. Fernandes, “ *Nanostructured Float-Glasses after Ion-exchange in Melts Containing Silver or Copper Ions*”, International Journal of Materials and Chemistry 2013, 3(3A): 29-38 DOI: 10.5923/s.ijmc.201303.05.
3. M. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, I. Salvado, H. Fernandes, *Formation of Copper Nanoparticles in the Surface Layer of Float Glass by Ion-Exchange Technique*, Nanoscience & Nanotechnology, 13, Sofia, 2013, 51-55.
4. Dimitrova M., Vasilev S., Ivanova Y., Dimitriev Y., *Modifying of Float Glass Surface with Silver Nanoparticles by Ion – Exchange*, International Journal of Engineering Science Invention, ISSN (ONLINE): 2319 – 6734, ISSN (PRINT): 2319 – 6726, Vol 5, 12, 2016, pp 63-70.

Забелязани цитати

1. M. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, *Ion - Exchange Colouring of Float Glasses in Vapours and Melts of Copper-Containing Salt*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 47, 4, 2012, 409-414
1. Mardegan Marco, *Luminiscent down-shifting glasses for solar applications obtained by ion-exchange*, CHIM/03, Tesi di dottorato, 2015, Permanent link: <http://dspace.unive.it/handle/10579/5618>
2. M Miola, E Verné, *Bioactive and antibacterial glass powders doped with copper by ion-exchange in aqueous solutions*, Materials, 2016, 9(6), 405; doi:10.3390/ma9060405
3. Demichev I., Nikonorov N., Sidorov A., *Copper ion exchange in silicate glasses: A review*; Book Chapter: Ion Exchange: Theory and Applications, 2017, 251-312
2. Mariela T. Dimitrova, Yordanka Y. Ivanova, Yanko B. Dimitriev, Isabel M. Miranda Salvado, M. Helena F. V. Fernandes, “ *Nanostructured Float-Glasses after Ion-exchange in Melts Containing Silver or Copper Ions*”, International Journal of Materials and Chemistry 2013, 3(3A): 29-38 DOI: 10.5923/s.ijmc.201303.05
495-505
4. A. Awang, S. K. Ghoshal, M. R. Sahar, R. Arifin, *Gold nanoparticles assisted structural and spectroscopic modification in Er³⁺-doped zinc sodium tellurite glass*, Optical Materials, Vol. 42, April 2015, Pages
5. D. Guldiren, İ. Erdem, S. Aydın, *Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 441, 1-9
6. MCÖ Yanık, M. Sarıgüzel, Y. Öztürk, E. Günay, *An investigation of nanometal-glass hybrid nanocomposites produced by ion exchange and annealing process*,

- Journal of the Australian Ceramic Society, April 2017, Volume 53, Issue 1, pp 193–206
7. Gajendra Kumar Inwati, Yashvant Rao, Man Singh, *Thermodynamically induced in Situ and Tunable Cu Plasmonic Behaviour*, Scientific Reports, 2018, 8:3006
DOI: 10.1038/s41598-018-20478-y
 8. Melis Can Özdemir Yanika, Meryem Sarıgüzela, Yusuf Öztürka, Turkey Yıldızb, Ezgi Deniz Kaçarb, Arca İyielb, Burak İzmirlioğlu, Esin Günay; *Influence of different process conditions on mechanical, optical and surface properties of silver ion exchanged soda-lime silicate glass*, J. Non-Cryst. Solids, 2018, 493, 1-10

Участия в научни форуми

- 1) Mariela Dimitrova, Yordanka Ivanova, Yanko Dimitriev, Antibacterial Efficiency of Ion Exchange silver-doped Na-Ca Float Glasses, **Seventh Balkan Conference on Glass Science & Technology and 19th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 1-4.10.2017.**
- 2) Mariela Dimitrova, Yordanka Ivanova, Yanko Dimitriev, Photoluminescence in Copper Embedded float glass surface, **Seventh Balkan Conference on Glass Science & Technology and 19th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 1-4.10.2017.**
- 3) M. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, S. Vasilev, Influence of the Type of Alkali Ions (Na^+ , K^+) in the Composition of Copper-Containing Salt Mixtures for Ion Exchange Treatment on the Optical Properties of Float Glass, **Sixth Balkan Conference on Glass Science & Technology and 18th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 1-4.10.2014.**
- 4) Dimitrova M., Velikova N., Vasilev S., Ivanova Y., Dimitriev Y., Modification of the optical characteristics of float glasses after ion exchange treatment in salt mixtures with different composition, **12th European Society of Glass ESG Conference, 21-24. 09. 2014 г. Парма, Италия.**
- 5) Dimitrova M., Ivanova Y., Dimitriev Y., Salvado I., Fernandes H., Structural transformation in float glasses after ion exchange with copper ions, **23rd International Congress on glass, July 1-5 2013, Prague, Czech Republic.**
- 6) M. Dimitrova, S. Vasilev, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Modifying of Float Glass Surface with Silver Nanoparticles by Ion-Exchange, **Научна конференция с международно участие 60 years UCTM, June 4-5, Sofia (2013).**
- 7) A. С. Янев, Р. К. Петрова, Г. С. Мутафчиева, М. Т. Димитрова, Й. Й. Иванова, „Йонообменно оцветяване на флоат стъкло в трикомпонентни медсъдържащи солеви смеси“, **X научна постерна сесия на ХТМУ, май, София, (2013) 95.**
- 8) M. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, I. Salvado, H. Fernandes, Formation of Copper Nanoparticles in the Surface Layer of Float Glass by Ion-Exchange Technique, **14th**

**International workshop on Nanoscience and Nanotechnology, NANO`2012,
22/11/2012 to 23/11/2012, Sofia, Bulgaria**

- 9)** М. Димитрова, Й. Иванова, Я. Димитриев, С. Михайлова, Р. Петрова. Г. Мутафчиева, „Йонообменно оцветяване на флоат стъкло в стопилки на медни соли“ **IX научна постерна сесия на ХТМУ, май, София, (2012)**
- 10)** М. Dimitrova, Y. Ivanova, Y. Dimitriev, Ion-exchange colouring of float glasses by vapours of copper-containing salt”, **Fifth Balkan Conference on Glass Science & Technology and 17th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 25-29.09.2011 - награда за постер**

Съдържание

Въведение.....	3
Цел на дисертационния труд.....	1
I. Теоретични основи на дисертационния труд.....	4
1. Методи за модифициране на стъклената повърхност.....	4
2. Същност и особености на йонообменния метод за модифициране.....	4
3. Йонообменни процеси, протичащи между $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+$ - съдържащи стъкла и $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Cu}^+/\text{Ag}^+$ от състава на солевата баня.....	6
II. Основни резултати от експерименталната част.....	10
1. Йонообменна обработка в медсъдържащи смеси.....	12
1.1. Абсорбционни свойства на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи пари и стопилки.....	12
1.2. Фотолуминесцентни свойства на модифицираните стъкла.....	17
1.3. Рентгенов фотоелектронен спектроскопски анализ (XPS).....	20
1.4. ИЧ (DRIFT – FTIR) и Раман (Raman) спектроскопски анализ.....	22
1.4.1. DRIFT – FTIR спектроскопия на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи солеви смеси.....	22
1.4.2. Raman спектроскопия на модифицираните стъкла обработени в медсъдържащи солеви смеси.....	23
1.5. Рентгенофазов анализ.....	26
1.6. SEM/EDS анализ (Сканираща електронна микроскопия/Енерго–дисперсна рентгенова спектроскопия).....	26
1.7. Атомно-силова микроскопия (AMF анализ).....	28
2. Йонообменна обработка в сребросъдържащи смеси.....	31
2.1. Абсорбционни свойства на модифицираните стъкла обработени в сребърнонитратни стопилки.....	31
2.2. Структурни и морфологични изменения на йонообменно обработените стъкла в сребърнонитратни стопилки.....	33
2.3. Определяне на оптичните характеристики на сребърни наночастици чрез компютърна симулация.....	36
2.4. Тестване на образци за антибактериални свойства.....	38
Изводи.....	41
Научни приноси.....	43
Научно-приложни приноси.....	43
Публикации по дисертационния труд. Забелязани цитати.....	44
Участия в научни форуми.....	45