

Резюмета на научните публикации и патент (на български и английски език),

представени за участие в конкурса за заемане на академичната длъжност
„професор“ в ИОМТ в професионално направление „Химически науки“,
специалност „Физикохимия“ на

доц. д-р Даниела Карашанова

ORCID ID: 0000-0002-8785-3190

А. Резюмета на публикациите, еквивалентни на хабилитационен труд

Тема 1: Трансмисионна електронна микроскопия на каталитични
материали – 140 т.

A1. L. Ilieva, I. Ivanov, J.W. Sobczak, W. Lisowski, **D. Karashanova**, Z. Kaszkur, P. Petrova, T. Tabakova, “Effect of support preparation method on water-gas shift activity of copper-based catalysts”, International Journal of Hydrogen Energy, (2021) in press, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.207>. Q1

Abstract: Reducing the effect of global warming and increasing the needs for fuel sources appoint hydrogen utilization in fuel cell technology a very promising demand. A step for required pure hydrogen production for this purpose is the water-gas shift (WGS) reaction and the design of well performing but cost effective WGS catalysts, the latter being of growing research interest. In the present study catalysts containing copper (3 wt%) supported on ceria/alumina (30 wt% ceria) and Y-doped ceria/alumina (1 wt% Y₂O₃ regarding ceria content) were prepared by impregnation (IM) and by mechanochemical mixing (MM). The effect of support synthesis methods on the performance in the WGS reaction was discussed based on catalyst characterization by means of XRD, HRTEM, XPS, and H₂-TPR methods. It was established that the effect of Y-doping was strongly dependent on the method of support preparation being positive for MM and unfavourable in the case of impregnation. The IM method caused the formation of a superficial phase with CuO, Y dopant, and ceria in close location. Additionally, a higher amount of oxygen vacancies was related to non-reducible Y₃ ions that interrupted Cu-oxygen vacancy-Ce interaction thus leading to both lower reducibility and WGS activity. The presence of yttria phase located on ceria-free alumina in the case of MM support decreased the negative influence of Ce₃ replacement by Y₃ ions. A positive effect of separate Y₂O₃ could explain the best WGS performance observed. Long-term WGS tests showed good stability thus making this catalyst promising composed mainly of alumina and low amount of active phases. The study contributes to the development of an advantageous formulation of well-performing and economically profitable WGS catalysts for efficient improving of hydrogen purity for small-scale applications.

Резюме: Намаляването на ефекта от глобалното затопляне и увеличаването на нуждите от източници на горива определя използването на водород в технологията на горивните клетки като многообещаващо. Стъпка към необходимото производство на чист водород за тази цел е реакцията на отнемване вода-газ (WGS) и проектирането на добре работещи, но рентабилни WGS катализатори, като последното предизвиква нарастващ изследователски интерес. В настоящото изследване катализаторите, съдържащи мед (3 тегл.%), нанесена върху цериев диоксид/алуминиев оксид (30 тегл.% цериев диоксид)

и Y-легиран цериев диоксид/алуминиев триоксид (1 тегл.% Y_2O_3 по отношение на съдържанието на цериев диоксид), се приготвят чрез импрегниране (ИМ) и чрез механохимично смесване (ММ). Ефектът от методите за синтез на подложките върху производителността в WGS реакцията беше обсъден въз основа на характеризиране на катализатора с помощта на XRD, HRTEM, XPS и H_2 -TPR методи. Установено е, че ефектът от Y-допинга е силно зависим от метода на подготовка на подложката, като той е положителен за ММ и неблагоприятен в случай на импрегниране. Методът ИМ предизвиква образуването на повърхностни фази CuO, Y добавка и цериев диоксид, разположени в близост. Освен това, по-голямо количество кислородни свободни места е свързано с нередуцируеми Y^{3+} йони, които прекъсват взаимодействието Cu-oxygen vacancy-Ce, което води както до по-ниска редуцируемост, така и до активност по отношение на WGS реакцията. Наличието на фаза на итрий, разположена върху алуминиев оксид без церия в случай на подложка, активирана с ММ, намалява отрицателното влияние на заместването на Ce^{3+} с йони Y^{3+} . Положителният ефект на отделен Y_2O_3 може да обясни най-доброто наблюдавано представяне на WGS. Дългосрочните WGS тестове показаха добра стабилност, което прави този катализатор обещаващ, съставен главно от алуминиев оксид и малко количество активни фази. Проучването допринася за разработването на добре работещи и икономически изгодни WGS катализатори за ефективно подобряване на чистотата на водорода за приложения в малък мащаб.

A2. S. Todorova, J.L. Blin, A. Naydenov, B. Lebeau, **D. Karashanova**, H. Kolev, P. Gaudin, R. Velinov, L. Vidal, L. Michelin, L. Josien, D. Filkova, I. Ivanova, A. Dotzeva, K. Tenchev, “Co-Mn oxides supported on hierarchical macro-mesoporous silica for CO and VOCs oxidation”, *Catalysis Today* 361 (2021) 94–101. Q1

Abstract: The hierarchical macro-mesoporous silica (MMS) was used for a first time as a support for catalysts for oxidation reactions. The macro-mesoporous silica was synthesized by the emulsions templating mechanism and modified separately or simultaneously using cobalt and manganese oxides. The obtained materials were characterized by different physicochemical methods and tested in the oxidation of CO and n-hexane combustion reactions. The modification of the MMS materials does not change significantly the mesopores characteristics; however, its pores are partially blocked by the oxides. For Co-MM sample agglomerates consisting of Co_3O_4 with average size of 100–150 nm and small spherical aggregates, encapsulated in the mesopores are formed. The amorphous manganese oxide preferentially fills up the mesopores in Mn-MM sample. Mixed oxide Co-Mn phases situated in the mesoporous network are formed in the bi-component Co-Mn samples. No significant change is observed either in the texture, or in the structural features of the catalysts after reaction. The highest catalytic activity for Co-MM sample in CO and n-hexane oxidation is related to the predomination of Co^{3+} species on the surface of Co_3O_4 and the more accessible oxide particles located outside the mesopores. The encapsulation of mixed Co-Mn oxides particles in the pores of the macro-mesoporous silica is responsible for a lower catalytic activity in comparison with that of the mono-component cobalt sample.

Резюме: Йерархичният макро-мезопорест силициев диоксид (MMS) е използван за първи път като носител за катализатори за окислителни реакции. Макро-мезопорестият силициев диоксид се синтезира чрез механизма за шаблониране на емулсии и се модифицира с помощта на кобалтови и манганови оксиди, приложени по отделно или едновременно. Получените материали бяха характеризирани с различни физикохимични методи и тествани в реакции на окисление на CO и n-хексан. Модификацията на MMS материалите не променя значително характеристиките на мезопорите; порите му обаче са частично блокирани от оксидите. За пробата Co-MM се образуват агломерати, състоящи се от Co_3O_4 със среден размер 100–150 nm и малки сферични агрегати, капсулирани в мезопорите. Аморфният манганов оксид преференциално запълва мезопорите в пробата Mn-MM. Смесени оксидни Co-Mn фази, разположени в мезопорестата мрежа, се образуват в двукомпонентните Co-Mn проби. Не се наблюдава значителна промяна нито в текстурата, нито в структурните характеристики на катализаторите след реакцията. Най-високата каталитична активност за Co-MM проба при окисление на CO и n-хексан е свързана с преобладаването на Co^{3+} видове на повърхността на Co_3O_4 и по-достъпните оксидни частици, разположени извън мезопорите. Капсулирането на смесени Co-Mn оксидни частици в порите на макро-

мезопорестия силициев диоксид е отговорно за по-ниската каталитична активност в сравнение с тази на монокомпонентната кобалтова проба.

A3. T. Tsoncheva, R. Ivanova, N. Velinov, D. Kovacheva, I. Spassova, **D. Karashanova**, N. Petrov, „Design and Catalytic Behaviour of Hosted in Activated Carbon Foam $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites”, *Symmetry*, Article Number 1532, DOI 10.3390/sym13081532. Q1

Abstract: Carbon foams with different surface functionality and tailored texture characteristics were prepared from mixtures containing coal tar pitch and furfural in different proportions. The obtained materials were used as a host matrix for the preparation of zinc- and cobalt-mixed ferrite nanoparticles. The texture, morphology, phase composition, and the related redox and catalytic properties of the obtained composites were characterized by low-temperature nitrogen physisorption, XRD, SEM, HRTEM, FTIR, Mössbauer spectroscopy, TPR and catalytic decomposition of methanol to syngas. The impact of the carbon support on the formation of Co- and Zn-mixed ferrites was discussed in detail using KIT-6 silica-based modifications as reference samples. The catalytic behavior of the ferrites was considered in a complex relation to their composition, morphology, location in the porous matrix and metal ions distribution in the spinel sub-lattices. The higher amount of furfural in the carbon foam precursor promoted the formation of cobalt-rich, more accessible and highly active methanol decomposition to syngas spinel particles.

Резюме: Въглеродни пени с различна повърхностна функционалност и специфични характеристики на текстурата бяха приготвени от смеси, съдържащи каменовъглен катран и фурфурол в различни пропорции. Получените материали бяха използвани като приемна матрица за получаване на смесени цинково-кобалтови феритни наночастици. Текстурата, морфологията, фазовият състав и свързаните с тях редокс и каталитични свойства на получените композити са охарактеризирани чрез нискотемпературна физисорбция на азот, XRD, SEM, HRTEM, FTIR, Мьосбауерова спектроскопия, температурно-програмирана редукция (TPR) и каталитично разлагане на метанол до синтез-газ. Влиянието на въглеродната подложка върху образуването на смесени ферити от Co и Zn беше обсъдено подробно, като за целта бяха използвани като референтни проби феритни частици, отложени върху подложка, базирана на силициев диоксид (KIT-6). Каталитичното поведение на феритите се разглежда в сложна връзка с техния състав, морфология, местоположение в порестата матрица и разпределението на металните йони в подрешетките на шпинела. По-високото количество фурфурал в прекурсора на въглеродната пена насърчава образуването на богати на кобалт шпинелни частици, по-достъпни и силно активни в реакцията на разлагане на метанол до синтез-газ.

A4. M. Popova, A. Szegedi, M. Oyкова, H. Lazarova, N. Koseva, M.R. Mihályi, **D. Karashanova**, Y. Mitrev, P. Shestakova, “Hydrodemethoxylation/Dealkylation on Bifunctional Nanosized Zeolite Beta”, *Molecules*, 26 (2021) 7694, DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26247694>. Q1

Abstract: Mono-, and bimetallic Ni-, Ru-, and Pt-modified nanosized Beta zeolite catalysts were prepared by the post synthesis method and characterized by powder X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, HRTEM microscopy, temperature-programmed reduction (TPR-TGA), ATR FT-IR spectroscopy, and by solid-state MAS-NMR spectroscopy. The presence of nanosized nickel-oxide, ruthenium-oxide, and platinum species was detected on the catalysts. The presence of Brønsted and Lewis acid sites, and incorporation of nickel ions into zeolite lattice was proven by FT-IR of adsorbed pyridine. The structural changes in the catalyst matrix were investigated by solid state NMR spectroscopy. The catalysts were used in a gas-phase hydrodemethoxylation and dealkylation of 2-methoxy-4-propylphenol as a lignin derivative molecule for phenol synthesis.

Резюме: Моно- и биметални Ni-, Ru- и Pt-модифицирани наноразмерни бета зеолитни катализатори бяха приготвени чрез постсинтезен метод и характеризирани чрез прахова рентгенова дифракция (XRD), физисорбция на азот, HRTEM микроскопия, температурно-програмирана редукция (TPR-TGA), ATR FT-IR спектроскопия и чрез MAS-NMR спектроскопия в твърдо състояние. Наличието на наноразмерни частици никелов оксид, рутениев оксид и платина беше открито върху катализаторите. Наличието на киселинни центрове на Brønsted и Lewis и включването на никелови йони в зеолитната решетка е доказано чрез FT-IR на адсорбиран пиридин. Структурните промени в матрицата на катализатора са изследвани чрез NMR спектроскопия в твърдо състояние. Катализаторите са използвани в хидродеметоксиране и деалкиране в газова фаза на 2-метокси-4-пропилфенол като молекула, дериват на лигнина, за синтез на фенол.

A5. L. Ilieva, D. Dimitrov, E. Kolentsova, A.M. Venezia, **D. Karashanova**, G. Avdeev, P. Petrova, R. State, T. Tabakova, “Gold-Based Catalysts for Complete Formaldehyde Oxidation: Insights into the Role of Support Composition”, *Catalysts*, 12, 7, 2022, ISSN:2073-4344, DOI:10.3390/catal12070705, JCR-IF (Web of Science):4.501, Q2

Abstract: Formaldehyde (HCHO) is recognized as one of the most emitted indoor air pollutants with high detrimental effect on human health. Significant research efforts are focused on HCHO removal to meet emission regulations in an effective and economically profitable way. For over three decades, the unique electronic properties and catalytic abilities of nano-gold catalysts continue to be an attractive research area for the catalytic community. Recently, we reported that mechanochemical mixing is a relevant approach to the preparation of Co-Ce mixed oxides with high activity in complete benzene oxidation. A trend of higher surface defectiveness, in particular, oxygen vacancies, caused by close interaction between cobalt oxide and cerium oxide phases, was observed for a mixed oxide composition of 70 wt.% Co₃O₄ and 30 wt.% CeO₂. These results directed further improvement by promotion with gold and optimization of mixed oxide composition, aiming for the development of an efficient catalyst for room temperature HCHO abatement. Support modification with potassium was studied; however, the K addition caused less enhancement of HCHO oxidation activity than expected. This motivated the preparation of new carrier material. In addition to Co₃O₄-CeO₂ mixed metal oxides with preset ratio, γ -Al₂O₃ intentionally containing 33% boehmite and shortly named Al₂O₃-b was used for synthesis. Analysis of the role of support composition in HCHO oxidation was based on the characterization of nano-gold catalysts by textural measurements, XRD, HRTEM, XPS, and TPR techniques. Gold supported on mechanochemically treated Co₃O₄-CeO₂-Al₂O₃-b (50 wt.% Al₂O₃-b) exhibited superior activity owing to high Ce³⁺ and Co³⁺ surface amounts and the most abundant oxygen containing species with enhanced mobility. This catalyst achieved oxidation to CO₂ and H₂O by 95% HCHO conversion at room temperature and 100% at 40°C, thus implying the potential of this composition in developing efficient catalytic materials for indoor air purification.

Резюме: Формалдехидът (HCHO) е признат за един от най-честите замърсители на въздуха в затворени помещения със силно вредно въздействие върху човешкото здраве. Значителни изследователски усилия са съсредоточени върху отстраняването на HCHO, за да се спазят разпоредбите за емисии по един ефективен и икономически изгоден начин. Повече от три десетилетия уникалните електронни свойства и каталитични способности на катализатори със златни наночастици продължават да бъдат привлекателна изследователска област за каталитичната общност. Наскоро съобщихме, че механохимичното смесване е подходящ подход за получаване на Co-Се смесени оксиди с висока активност при пълното окисляване на бензен. Наблюдава се тенденция на по-висока дефектност на повърхността, по-специално свободни места за кислород, причинени от тясно взаимодействие между фазите на кобалтов оксид и цериев оксид, за смесен оксиден състав от 70 тегл.% Co₃O₄ и 30 тегл.% CeO₂. Тези резултати насочиха по-нататъшното изследване към използване на злато и оптимизиране на състава на смесения оксид, с цел разработването на ефективен катализатор за намаляване на HCHO при стайна температура. Изследвана е и модификация на подложката с калий; въпреки това, добавянето на К доведе до по-малко подобрене на разлагането на HCHO от очакваното. Това мотивира подготовката на нов материал като носител. В допълнение към

Co₃O₄-CeO₂ смесени метални оксиди с предварително зададено съотношение, γ -Al₂O₃, умишлено съдържащ 33% босмит и накратко наречен Al₂O₃-b, беше използван за синтез. Анализът на ролята на състава на подложката в окислението на HCHO се основава на характеризирането на нано-златни катализатори чрез текстурни измервания, XRD, HRTEM, XPS и TPR техники. Златото, поддържано върху механохимично обработен Co₃O₄-CeO₂-Al₂O₃-b (50 тегл.% Al₂O₃-b), показва превъзходна активност поради високите повърхностни количества Ce³⁺ и Co³⁺ и голямо количество кислородсъдържащи видове с повишена подвижност. Този катализатор постига окисление до CO₂ и H₂O чрез 95% превръщане на HCHO при стайна температура и 100% при 40°C, което предполага потенциала на този състав за разработване на ефективни каталитични материали за пречистване на въздуха в затворени помещения.

A6. A. Naydenov, R. Velinova, J.-L. Blin, L. Michelin, B. Lebeau, H. Koley, Y. Karakirova, **D. Karashanova**, L. Vidal, A. Dotzeva, K. Tenchev, S. Todorova, “Reaction Kinetics and Mechanism of VOCs Combustion on Mn-Ce-SBA-15”, Catalysts **12** (6) (2022) 583. JCR-IF (Web of Science): 4.15 Q2

Abstract: A propane combustion catalyst based on Mn and Ce and supported by SBA-15 was prepared by the “two-solvents” method aiming at the possible application in catalytic converters for abatement of alkanes in waste (exhaust) gases. The catalyst characterization was carried out by SAXS, N₂-physisorption, XRD, TEM, XPS, EPR and H₂-TPR methods. The catalysts’ performance was evaluated by tests on the combustion of methane, propane and butane. The reaction kinetics investigation showed that the reaction orders towards propane and oxygen were 0.7 and 0.1, respectively. The negative reaction order towards the water ($\approx$ 0.3) shows an inhibiting effect on the water molecules. Based on the data from the instrumental methods, catalytic experiments and mathematic modeling of the reaction kinetics, one may conclude that the Mars–van Krevelen type of mechanism is the most probable for the reaction of complete propane oxidation over single Mn and bi-component Mn-Ce catalysts. The fine dispersion of manganese and cerium oxide and their strong interaction inside the channels of the SBA-15 molecular sieve leads to the formation of difficult to reduce oxide phases and consequently, to lower catalytic activity compared to the mono-component manganese oxide catalyst. It was confirmed that the meso-structure was not modified during the catalytic reaction, thus it can prevent the agglomeration of the oxide particles.

Резюме: Катализатор за горене на пропан на базата на Mn и Ce с подложка от SBA-15 беше приготвен по метода на "два разтворителя", с цел възможно приложение в каталитични конвертори за намаляване на алкани в отпадни (изгорели) газове. Характеризирането на катализатора се извърши чрез SAXS, N₂-физисорбция, XRD, TEM, XPS, EPR и H₂-TPR методи. Ефективността на катализаторите е оценена чрез тестове за изгаряне на метан, пропан и бутан. Изследването на кинетиката на реакцията показва, че порядъкът на реакцията по отношение на пропана и кислорода е съответно 0,7 и 0,1. Отрицателният ред на реакцията към водата ($\approx$ 0.3) показва инхибиращ ефект върху водните молекули. Въз основа на данните от инструменталните методи, каталитичните експерименти и математическото моделиране на кинетиката на реакцията може да се заключи, че механизмът тип Марс-ван Кревелен е най-вероятният за реакцията на пълно окисление на пропан върху единичен Mn и двукомпонентен Mn-Ce катализатори. Фината дисперсия на мангановия и цериевия оксид и тяхното силно взаимодействие вътре в каналите на молекулното сито SBA-15 води до образуването на трудно редуцируеми оксидни фази и следователно до по-ниска каталитична активност в сравнение с монокомпонентния катализатор манганов оксид. Беше потвърдено, че мезоструктурата не е била модифицирана по време на каталитичната реакция, така че може да предотврати агломерацията на оксидните частици.

Б. Публикации извън хабилитационния труд

Тема 2: Трансмисионна електронна микроскопия на графенови и тънкослойни материали – 135 т.

B1. S. Petrov, P. M. Rafailov, V. Marinova, S.-H. Lin, Y.-C. Lai, P. Yu, G.-C. Chi, D.Z. Dimitrov, **D. Karashanova**, M. Gospodinov, “Chemical vapor deposition growth of bilayer graphene via altering gas flux geometry”, Thin Solid Films 690 (2019) 137521. Q2

Abstract: Graphene films with high content of bilayer graphene are obtained by chemical vapor deposition technique on copper (Cu) foil by means of suitably designing the flux geometries of the reactant gases. First single-layer graphene growth is optimized using a preliminary oxygen passivation of the Cu substrate which facilitates the formation of larger graphene grains with low defect density. Then, in order to enhance the transport of reactant species to the catalyst substrate, the gas flux geometry is modified in two ways: (i) fixing a graphite holder next to the Cu substrate perpendicular to the stream of the flux gases or (ii) positioning the Cu foil into a graphite shelter. It is found that both modifications facilitate the growth of a second graphene layer leading to increased formation of bilayer graphene. The obtained graphene layers are characterized by Raman spectroscopy (with special focus on the overtone (2D) of the disorder-induced band), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscope analysis and optical transmission measurements. Narrow symmetric 2D Raman peaks with linewidths ranging down to 22 cm⁻¹ but blue-shifted with respect to that of single layer graphene are obtained from graphite holder- and shelter-grown samples indicating high-quality bilayer graphene.

Резюме: Графенови филми с високо съдържание на двуслоен графен се получават чрез техника на химическо отлагане на пари върху медно (Cu) фолио чрез подходящо проектиране на геометрията на потока на реагентните газове. Растежът на първия едноатомен слой е оптимизиран с помощта на предварителна кислородна пасивация на Cu подложка, което улеснява образуването на по-големи графенови зърна с ниска плътност на дефектите. След това, за да се подобри транспорта на реагентни газове към каталитичната подложка, геометрията на газовия поток се модифицира по два начина: (i) фиксиране на графитен държач в близост до Cu подложка, перпендикулярно на потока от газовете или (ii) позициониране на Cu фолио в графитен заслон. Установено е, че и двете модификации улесняват растежа на втори графенов слой, което води до повишено образуване на двуслоен графен. Получените графенови слоеве се характеризират с Раманова спектроскопия (със специален фокус върху обертона (2D) на ивицата, предизвикана от безпорядъка), сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, анализ с атомно-силов микроскоп и измервания на оптичната трансмисия. Тесни симетрични 2D Раман пикове с ширина на линията, варираща до 22 cm⁻¹, но изместени към синята област в сравнение с тези на еднослойния графен, се получават от проби, израстнати в държача от графит и заслона, което показва наличие на висококачествен двуслоен графен.

B2. T. Milenov, A. Dikovska, G. Avdeev, I. Avramova, K. Kirilov, **D. Karashanova**, P. Terziyska, B. Georgieva, B. Arnaudov, S. Kolev E. Valcheva, “Pulsed laser deposition of thin carbon films on films on SiO₂/Si substrates”, Applied Surface Science 480 (2019) 323–329. Q1

Abstract: Pulsed laser deposition (PLD) of thin carbon films on SiO₂/Si substrates was performed and the resulting films were examined by X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and ellipsometry. The deposition process was accomplished by laser ablation with Nd:YAG laser (third harmonic $\lambda=355$ nm, pulse width $\tau=18$ ns and a repetition rate of 10 Hz) on 320–420 nm SiO₂/(001)

Si substrates with surface area of $15 \times 15 \text{ mm}^2$. The laser ablation process was carried out in two different deposition regimes: i) continuous regime with a deposition time of 15–1800 s; and (ii) pulse mode. As a target, carbon microcrystalline graphite disks (ϕ 15 mm, thickness 0.5 mm) were used. We established that films consisting of graphite nanoparticles/graphene grains of 5 to 30 nm thickness were deposited by the continuous PLD process while films comprising one to few-layered nano-sized graphene were deposited by pulsed PLD. Some films have low resistance ($\rho = (0.1\text{--}1.5) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$) and consist predominantly of sp^2 hybridized carbon with Raman spectrum, which resembles that of nano-sized graphene. Regardless of the PLD process used, we observed an interface film enriched with sp^3 hybridized carbon, which could be related to C-O, C-H and other interface bonds.

Резюме: Извършено е импулсно лазерно отлагане (PLD) на тънки въглеродни филми върху SiO_2/Si подложки и получените филми са изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия (TEM), раманова спектроскопия и елипсометрия. Процесът на отлагане се осъществява чрез лазерна аблация с Nd:YAG лазер (трета хармонична $\lambda = 355 \text{ nm}$, продължителност на импулса $\tau = 18 \text{ ns}$ и честота на повторение 10 Hz) върху $320\text{--}420 \text{ nm}$ $\text{SiO}_2/(001)$ Si субстрати с повърхностна площ от $15 \times 15 \text{ mm}^2$. Процесът на лазерна аблация се провежда в два различни режима на отлагане: i) непрекъснат режим с време на отлагане от 15–1800 s; и (ii) импулсен режим. Като мишена бяха използвани въглеродни микрокристални графитни дискове (ϕ 15 mm, дебелина 0, 5 mm). Установихме, че филми, състоящи се от графитни наночастици/графенови зърна с дебелина от 5 до 30 nm, са отложени чрез непрекъснат PLD процес, докато филми, съдържащи един до няколко слоя графен с наноразмер, са отложени чрез импулсен PLD. Някои филми имат ниско съпротивление ($\rho = (0.1\text{--}1.5) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$) и се състоят предимно от sp^2 хибридизиран въглерод с Раманов спектър, който прилича на този на графен с нано размери. Независимо от използвания PLD процес, ние наблюдавахме интерфейсен филм, обогатен с sp^3 хибридизиран въглерод, който може да бъде свързан с CO, CH и други интерфейсни връзки.

B3. T. Milenov, A. Nikolov, G. Avdeev, I. Avramova, S. Russev, **D. Karashanova**, I. Konstadinov, B. Georgieva, J. Mladenoff, I. Balchev, N. Stankova, S. Kolev, E. Valcheva, “Synthesis of graphene-like phases in a water colloid by laser ablation of graphite”, Materials Science & Engineering B 247 (2019) 114379. Q1

Abstract: The aim of our work was to obtain graphene-like phases (graphene oxide and reduced graphene oxide) as fine suspensions by applying pulsed laser ablation to highly purified microcrystalline graphite targets immersed into a water medium. The fundamental wavelength, the second and the fourth harmonic wavelengths of a Nd:YAG laser system ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) were used. The morphology of the particles dispersed in water was studied by scanning electron microscopy. Their phase composition and structure were explored by SEM, Raman and XP spectroscopy, GIXRD, as well as TEM. We establish that besides of the main phases of reduced graphene oxide (rGO) with flakes of micro- to nano-sized area and graphite micro-particles, the colloids contain some graphene oxide and defected, multilayered and folded multilayered graphene. The spacing of $\{0\ 0\ 1\}$ increases by about 5x.

Резюме: Целта на нашата работа беше да получим графеноподобни фази (графенов оксид и редуциран графенов оксид) като фини суспензии чрез прилагане на импулсна лазерна аблация на високо пречистени микрокристални графитни мишени, потопени във водна среда. Използвани са основната дължина на вълната, втората и четвъртата хармонична дължина на вълната на Nd:YAG лазерната система ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Морфологията на диспергираните във вода частици е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия. Техният фазов състав и структура са изследвани чрез SEM, Раман и XP спектроскопия, GIXRD, както и TEM. Установихме, че освен основните фази на редуциран графенов оксид (rGO) с люспи от микро- до наноразмерна площ и графитни микрочастици, колоидите съдържат малко графенов оксид и дефектен, многослоен и сгънат многослоен графен. Разстоянието на $\{0\ 0\ 1\}$ се увеличава с около 5 пъти.

B4. T. Milenov, D. Dimov, A. Nikolov, N. Stankova, I Avramova, **D. Karashanova**, B. Georgieva, G. Avdeev, D. Karaivanova, E. Valcheva, “Synthesis of graphene-like phases by laser ablation of micro-crystalline graphite in water suspension”, SURFACES AND INTERFACES 230 (2021) 101491.Q1

Abstract: The aim of our work was to obtain graphene-like phases (defected graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide) as fine suspensions by applying pulsed laser ablation (PLA) to microcrystalline graphite suspension in water medium. The fundamental ($\lambda = 1064$ nm), second ($\lambda = 532$ nm), third ($\lambda = 355$ nm) as well as the fourth harmonic ($\lambda = 266$ nm) of a Nd:YAG laser system, 15 ns pulse duration and 10 Hz pulse repetition rate were used in PLA processes. The morphology of the particles was studied by transmission electron microscopy (TEM). Their phase composition and structure were explored by Raman and X-ray Photoelectron spectroscopies, grazing incidence X-ray diffractometry (GIXRD) and high temperature powder X-ray diffraction (HTXRD) and TEM. It can be assumed, in accordance to the XPS, TEM and Raman studies, that the colloids obtained by all experiments contain predominantly rGO and defected graphene, but also some GO, graphite micro-particles, and graphene-like phases. Amorphous carbon is frequently observed in by PLA at $\lambda = 355$ nm as well as at $\lambda = 266$ nm at high laser beam fluences but it can be found in very small quantities in all specimens. The XPS analysis of the samples revealed a significant increment in the quantity of different oxygen-containing radicals as a function of the fluence, which is a result of the quantity of the sp^3 -hybridized carbon. Finally, the established PLA procedures have been found to be highly reproducible.

Резюме: Целта на нашата работа беше да получим графеноподобни фази (дефектен графен, графенов оксид и редуциран графенов оксид) като фини суспензии чрез прилагане на импулсна лазерна аблация (PLA) към микрокристална графитна суспензия във водна среда. Основната ($\lambda = 1064$ nm), втората ($\lambda = 532$ nm), третата ($\lambda = 355$ nm), както и четвъртата хармонична ($\lambda = 266$ nm) на Nd:YAG лазерната система, с 15 ns продължителност на импулса и 10 Hz честота на повторение на импулса се използва в PLA процесите. Морфологията на частиците е изследвана чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Техният фазов състав и структура са изследвани чрез Раман и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, ниско-ъглова рентгенова дифракция (GIXRD) и високотемпературна прахова рентгенова дифракция (HTXRD) и TEM. Може да се предположи, в съответствие с изследванията от XPS, TEM и Raman, че колоидите, получени от всички експерименти, съдържат предимно rGO и дефектен графен, но също така и някои GO, графитни микрочастици и подобни на графен фази. Аморфният въглерод често се наблюдава в PLA при $\lambda = 355$ nm, както и при $\lambda = 266$ nm при високи плътности на енергията на лазерния лъч, но може да се намери в много малки количества във всички проби. XPS анализът на пробите разкрива значително увеличение в количеството на различни кислородсъдържащи радикали като функция на плътността на енергията, което е резултат от количеството на sp^3 -хибридизирания въглерод. И накрая, установено е, че PLA процедурите са възпроизводими.

B5. T. Milenov, P. Terziyska, G. Avdeev, **D. Karashanova**, B. Georgieva, I. Avramova, K. Genkov, E. Valcheva, “Structure and Phase Composition Study of Heavy Doped with Carbon Thin Films of TiO₂:C Deposited by RF Magnetron Sputtering”. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Springer, 67 (2022) 1509–1520. ISSN:0036-0236, DOI:<https://doi.org/10.1134/S0036023622100333>, JCR-IF (Web of Science):1.667, Q3

Abstract: The aim of the present research is to study some aspects of the carbon doping of TiO₂ thin films and the influence of low temperature thermal annealing on the phase precipitation in thin films. Thin films of heavily doped with carbon TiO₂ (up to 3 at % C) were deposited on (15 × 25 × 1 mm) glass substrates by r.f. magnetron co-sputtering of TiO₂ target and carbon plates on its erosion zone in Ar + air (residual pressure of 0.5

and 0.6 Pa, respectively) atmosphere. Two different process's parameters were varied in different experiments in order to change the carbon content: the total area of the carbon plates which was 30, 84, 132, 400 and 830 mm²) and the radial distance between the center of the circle of the erosion zone with maximum rate of sputtering which was 2 and 4 cm. The as-deposited and annealed (air, 400°C, 1h) thin films with thickness of 110–150 nm were studied by ellipsometry, grazing incidence X-ray diffractometry (GIXRD), X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission and scanning electron microscopies. The GIXRD patterns reveal a mix of amorphous and nanocrystalline anatase and rutile TiO₂ phases for all thin films. The Raman study confirms this conclusion but the TEM and GIXRD studies show presence of nonstoichiometric nanocrystalline phase based on Ti₃C₂₀O₁₄ together with the other phases of TiO₂-anatase, rutile and brookite. Similar characterizations were carried out after annealing at 400°C in air for 60 min and the most prominent effects of thermal treatment are discussed.

Резюме: Целта на настоящото изследване е да се проучат някои аспекти на въглеродното легиране на тънки слоеве от TiO₂ и влиянието на нискотемпературното термично отгряване върху формирането на фазите в тънките слоеве. Тънки филми от силно легиран с въглерод TiO₂ (до 3 at% C) се отлагат върху (15 × 25 × 1 mm) стъклени подложки чрез радио-честотно магнетронно разпрашаване съвместно на TiO₂ мишена и въглеродни плочи в атмосфера от Ar + въздух (остатъчно налягане от 0,5 и 0,6 Pa, съответно). Два различни параметъра на процеса бяха променени в различните експерименти, за да се повлияе съдържанието на въглерод: общата площ на въглеродните плочи, която беше 30, 84, 132, 400 и 830 mm²) и радиалното разстояние от центъра на ерозивната зона с максимална скорост на разпрашаване, което беше 2 и 4 cm. Отложените и загряти (във въздух, 400°C, 1 h) тънки филми с дебелина 110–150 nm бяха изследвани чрез елипсометрия, нискоъглова рентгенова дифрактометрия (GIXRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия, раманова спектроскопия, трансмисионна и сканираща електронна микроскопия. Дифрактограмите от GIXRD разкриват смес от аморфни и нанокристални фази на анатаз и рутил TiO₂ за всички тънки филми. Рамановото изследване потвърждава това заключение, но проучванията с TEM и GIXRD показват наличие на нестехиометрична нанокристална фаза на базата на Ti₃C₂₀O₁₄ заедно с другите фази на TiO₂ - анатаз, рутил и брукит. Подобно охарактеризиране беше извършено след отгряване при 400°C на въздух в продължение на 60 минути и са обсъдени най-значимите ефекти от термичната обработка.

B6. I. Avramova, D. Dimov, N. Stankova, M. Petrov, D. Karaivanova, G. Avdeev, S. Russev, **D. Karashanova**, B. Georgieva, E. Valcheva, T. Milenov, “Novel Approach for Synthesis of Graphene-like Phases by Pulsed Laser Ablation in a Flow-Mode Suspension”. Materials, 15, (2022) 7870, JCR-IF (Web of Science): 3.748 Q2

Abstract: The present study investigates the possibility of obtaining graphene-like phases (defected graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide) as fine suspensions by applying a novel pulsed laser ablation (PLA) approach in flow mode. Two types of suspensions of microcrystalline graphite in aqueous suspensions and two types of microcrystalline graphite in suspensions of 6% hydrogen peroxide solution were irradiated in a quartz tube through which they flow. The third ($\lambda = 355$ nm) and fourth harmonics ($\lambda = 266$ nm) of an Nd:YAG laser system (15 ns pulse duration and 10 Hz pulse repetition rate) were used. The morphology of the obtained particles was studied by transmission electron microscopy (TEM). Their phase composition and structure were explored by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometry, and Raman spectroscopy.

Резюме: Настоящото изследване показва възможността за получаване на графеноподобни фази (дефектен графен, графенов оксид и редуциран графенов оксид) като фини суспензии чрез прилагане на нов подход на импулсна лазерна аблация (PLA) в режим на поток. Два вида суспензии от микрокристален графит във вода и два вида микрокристален графит в суспензии от 6% разтвор на водороден прекис бяха облъчени в кварцова тръба, през която течеха. Използвани са третата ($\lambda = 355$ nm) и четвъртата хармонична дължина на вълната ($\lambda = 266$ nm) на Nd:YAG лазерна система (15 ns продължителност на импулса и 10 Hz

честота на повторение на импулса). Морфологията на получените частици е изследвана чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ). Техният фазов състав и структура са изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия, рентгенова дифрактометрия и раманова спектроскопия.

Тема 3: Трансмисионна електронна микроскопия на метални и композитни наночастици, получени чрез лазерна аблация в различни среди – 145 т.

B7. A.S.Nikolov, N.N.Nedyalkov, R.G.Nikov, P.A.Atanasov, M.T.Alexandrov, D.B. Karashanova, “Investigation of Ag nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation in water”, Appl. Phys. A 109 (2012) 315–322.

Abstract: A study is presented of the properties of Ag nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation in twice-distilled water. An Ag target was immersed in the liquid and irradiated by the fundamental, second, third and fourth harmonics of a Nd:YAG laser system to create different colloids. Two specific boundary values of the laser fluence were applied for each wavelength. The properties of the nanoparticles at different wavelengths of the laser radiation were examined. The characterization of the colloids was performed immediately after their fabrication. Spherical and spherical-like shapes of the nanoparticles created were established. The formation of nanowires was observed when the second and the third harmonics of the laser were used. It is connected with self-absorption of the incident laser light from the already-created nanoparticles and depends also on the laser fluence. The size distribution of the nanoparticles is estimated by transmission electron microscopy. Generally, their mean size and standard deviation decreased as the wavelength of the incident laser light was increased and increased with the increase of the laser fluence. The substantial discrepancy between the results already commented on for both characteristics considered and others, obtained by dynamic light scattering, is discussed. The structure of the nanoparticles was established to be single and polycrystalline, and the phase composition in both cases is identified as consisting of cubic silver. The nanoparticles are slightly oxidized.

Резюме: Представено е изследване на свойствата на Ag наночастици, получени чрез наносекундна импулсна лазерна аблация в двойно дестилирана вода. Мишена от Ag беше потопена в течността и облъчена от основната, втората, третата и четвърта хармонична дължина на вълната на Nd:YAG лазерна система за създаване на различни колоиди. За всяка дължина на вълната бяха приложени две специфични гранични стойности на плътността на енергията на лазерния лъч. Изследвани са свойствата на наночастиците при различни дължини на вълната на лазерното лъчение. Характеризирането на колоидите беше извършено веднага след тяхното получаване. Установени са сферични и близки до сферичните форми на създадените наночастици. Образуването на нановериги се наблюдава при използване на втора и трета хармонична на лазера. Това е свързано със самопоглъщането на падащата лазерна светлина от вече създадените наночастици и зависи също от плътността на енергията на лазерния импулс. Разпределението на размерите на наночастиците се оценява чрез трансмисионна електронна микроскопия. Като цяло техният среден размер и стандартно отклонение намаляват, с увеличаване на дължината на вълната на падащата лазерна светлина и се увеличават с увеличаването на плътността на енергията. Обсъжда се същественото несъответствие между вече коментираните резултати за двете разглеждани характеристики и други, получени чрез динамично разсейване на светлината. Установено е, че структурата на наночастиците е единична и поликристална, а фазовият състав и в двата случая е идентифициран като състоящ се от кубично сребро. Наночастиците са леко окислени.

B8. M.E. Koleva, N.N. Nedyalkov, D. Karashanova, G.B. Atanasova, A.L. Stepanov, “Modification of plasmon resonance properties of noble metal nanoparticles inside the glass matrices”, Applied Surface Science 475 (2019) 974–981. Q1

Abstract: The present study focuses on the synthesis of noble metal (Au, Ag) nanoparticles and their incorporation and manipulation in thin film oxide matrix. The structural and functional properties of the nanoparticles embedded in a host matrix of fused SiO₂ films are covered by this research. The effect of post-deposition laser or thermal annealing procedures on the behavior of laser fabricated composite nanostructures is investigated. The coloration of samples is determined by the nano-sized metal particles in a dielectric matrix, due to a surface plasmon resonance effect of the conductive electrons and respective selective absorption. The laser deposition and annealing are performed by a nanosecond Nd:YAG laser at fourth and third harmonics, respectively. The estimation of the temperature and the heating and cooling rates due to the laser annealing is performed. The influence of the nanosecond UV-laser annealing on the optical spectra and plasmon resonance properties of the samples is investigated. The experimental results indicate that the annealing induces plasmon resonance absorption in Ag/SiO₂ nanocomposite and a red-shift of the existing resonance absorption of Au/SiO₂. The tuning of the optical properties of the samples was interpreted as a function of their morphology and structure, formed at certain parameters in the processing stages of laser deposition and annealing.

Резюме: Настоящото изследване се фокусира върху синтеза на наночастици от благороден метал (Au, Ag) и тяхното включване и манипулиране в тънкослойна оксидна матрица. Структурните и функционални свойства на наночастиците, вградени в матрица от топен кварц (SiO₂) под формата на филм, са обхванати от това изследване. Изследва се ефектът от процедурите за лазерно отгряване или термичното отгряване върху поведението на лазерно произведени композитни наноструктури. Оцветяването на пробите се определя от наноразмерните метални частици в диелектрична матрица, поради ефекта на повърхностния плазмонен резонанс на проводимите електрони и съответната селективна абсорбция. Лазерното отлагане и отгряването се извършват от наносекунден Nd:YAG лазер при четвърта и трета хармонична дължина на вълната, съответно. Извършва се оценка на температурата и скоростите на нагряване и охлаждане в резултат на лазерното отгряване. Изследва се влиянието на наносекундното UV-лазерно отгряване върху оптичните спектри и свойствата на плазмонния резонанс на пробите. Експерименталните резултати показват, че отгряването предизвиква плазмонна резонансна абсорбция в нанокompозита Ag/SiO₂ и червено отместване на съществуващата резонансна абсорбция на Au/SiO₂. Настройката на оптичните свойства на пробите се интерпретира като функция на тяхната морфология и структура, формирана при определени параметри в етапите на обработка на лазерно отлагане и отгряване.

B9. M.E. Koleva, N.N. Nedyalkov, Ru. Nikov, Ro. Nikov, G. Atanasova, **D. Karashanova**, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov, A.L. Stepanov, "Fabrication of Ag/ZnO nanostructures for SERS applications", Applied Surface Science 508 (2020) 145227. Q1

Abstract: A novel and effective approach is suggested for fabrication of composite Ag/ZnO nanostructures for surface enhanced Raman scattering (SERS) by combining laser and ion implantation techniques. The study explores the relation between the nanoscopic features of the prepared Ag/ZnO nanocomposites and their effectiveness as SERS active substrates. The ZnO thin films are grown by pulsed laser deposition (PLD). Ag⁺-ion implantation is used for surface synthesis of Ag nanoparticles (NPs) in the ZnO matrix. The implanted samples are annealed by a Nd:YAG laser at various parameters. The surface morphology, composition and optical properties of the nanocomposites are studied before and after the ion and laser modifications. The possibility to apply these structures to ammonium nitrate detection is investigated by identifying the most suitable conditions for laser annealing of the implanted Ag/ZnO structures in view of producing the strongest SERS signal. A comparative Raman study is performed at two laser excitation wavelengths. New results are obtained for different ammonium nitrate (AN) concentrations. The strongest Raman signal of ammonium nitrate is detected for the Ag/ZnO substrate annealed at 532 nm and characterized by a high surface roughness and a wide nanoparticles' size distribution, where a low surface electron density of silver was obtained.

Резюме: Предлага се нов и ефективен подход за производство на композитни Ag/ZnO наноструктури за повърхностно усилено раманово разсейване (SERS) чрез комбиниране на техники за лазерно и йонно имплантиране. Проучването проследява връзката между характеристиките на наноструктурите в подготвените нанокompозити Ag/ZnO и тяхната ефективност като SERS активни подложки. Тънките слоеве ZnO се получават чрез импулсно лазерно отлагане (PLD). Имплантирането на Ag⁺-йони се използва за синтез на Ag наночастици (NP) в ZnO матрицата. Имплантираните проби се отгряват с Nd:YAG лазер при различни параметри. Морфологията на повърхността, съставът и оптичните свойства на нанокompозитите са изследвани преди и след йонните и лазерни модификации. Възможността за прилагане на тези структури за откриване на амониев нитрат се изследва чрез идентифициране на най-подходящите условия за лазерно отгряване на имплантираните Ag/ZnO структури с оглед на производството на най-силния SERS сигнал. Извършва се сравнително Раманово изследване при две дължини на вълната на лазерно възбуждане. Получени са нови резултати за различни концентрации на амониев нитрат (AN). Най-силният Raman сигнал на амониев нитрат се открива за Ag/ZnO субстрат, отгрят с 532 nm и характеризиращ се с висока повърхностна грапавост и широко разпределение на размера на наночастиците, където е получена ниска повърхностна електронна плътност на среброто.

B10. Ro. G. Nikov, N.N. Nedyalkov, D.B. Karashanova, “Laser ablation of Ni in the presence of external magnetic field: Selection of micro-sized particles”, Applied Surface Science 518 (2020) 146211. Q1

Abstract: The study presents results of nanosecond laser ablation of a Ni target in a liquid as a method of producing contamination-free micro- and nanosized colloidal structures. The ablation was performed in two liquids – double distilled water and ethanol, as their role on the characteristics of the ablated material is clarified. The laser ablation method in liquid was extended by applying an external magnetic field during the ablation process. A separation of micron and submicron particles from the nanoparticles in the colloidal solution is achieved by placing a substrate in the liquid, where the micron size structures are deposited under the action of the external magnetic field. At certain experimental conditions, the deposition of ordered one-dimensional microstructures on the substrate can be realized. The influence of different laser wavelengths on the features of the nanostructures dispersed in the liquid and microstructures deposited on the substrate was also investigated. On the basis of detailed analyses using Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Selected area electron diffraction, and Transmission Electron Microscopy the morphology, composition, and size distribution of the fabricated structures were studied. The presented method allows the fabrication of contamination-free micro and nanostructures with potential applications in biotechnology, catalysis, and magneto-optics devices.

Резюме: Изследването представя резултати от наносекундна лазерна аблация на Ni мишена в течност като метод за производство на незамърсени микро- и наноразмерни колоидни структури. Аблацията е извършена в две течности – двойно дестилирана вода и етанол, като е изяснена ролята им върху характеристиките на аблацияния материал. Методът на лазерна аблация в течност беше разширен чрез прилагане на външно магнитно поле по време на процеса на аблация. Отделянето на микронни и субмикронни частици от наночастиците в колоидния разтвор се постига чрез поставяне на субстрат в течността, където структурите с микронни размери се отлагат под действието на външното магнитно поле. При определени експериментални условия може да се реализира отлагането на подредени едномерни микроструктури върху субстрата. Изследвано е и влиянието на различни дължини на вълната на лазера върху характеристиките на наноструктурите, диспергирани в течността и микроструктурите, отложени върху субстрата. На базата на подробни анализи с помощта на оптична микроскопия, сканираща електронна микроскопия, електронна дифракция от избрана област и трансмисионна електронна микроскопия бяха изследвани морфологията, съставът и разпределението по размер на произведените структури. Представеният метод позволява производството на незамърсени микро и наноструктури с потенциални приложения в биотехнологиите, катализа и магнитооптичните устройства.

B11. Ru.G. Nikov, A.Og. Dikovska, G.V. Avdeev, G.B. Atanasova, **D.B. Karashanova**, S. Amoroso, G. Ausanio, N.N. Nedyalkov, „Single-step fabrication of oriented composite nanowires by pulsed laser deposition in magnetic field“, *Materials Today Communications* 26 (2021) 101717.Q2

Abstract: In this work, we demonstrate a novel way of fabricating oriented composite nanowires consisting of arranged nanoparticles. The structures are produced by an advanced pulsed laser deposition technology involving the simultaneous ablation of two metal targets, Fe and Ag. The depositions are carried out in air at atmospheric pressure in the presence of a magnetic field by using nanosecond laser pulses delivered by a Nd:YAG laser system operating at its fundamental wavelength. Samples are thus produced composed by iron oxide and silver at different percentage ratios. Their morphology represents nanowires with few tens of microns in length and an orientation predominantly following the direction of the magnetic force lines. The study on the optical properties of the structures thus produced revealed plasmon resonance behavior in their transmission spectra with its position depending on the ratio between the two building materials. UV-vis spectra were also obtained with polarized light. Higher transmission was measured for light polarized perpendicular to the length of the nanowires, compared to the case of polarization parallel to the nanowires. The structures can find applications in the design of novel polarization and magneto-optics devices, as well as in nanoelectronics and spintronics.

Резюме: В тази работа ние демонстрираме нов начин за производство на ориентирани композитни нанопроводници, състоящи се от подредени наночастици. Структурите са произведени чрез усъвършенствана технология за импулсно лазерно отлагане, включваща едновременно аблация на две метални мишени, Fe и Ag. Отлаганията се извършват във въздух при атмосферно налягане в присъствието на магнитно поле чрез използване на наносекундни лазерни импулси, доставяни от лазерна система Nd:YAG, работеща на основната дължина на вълната. По този начин се произвеждат проби, съставени от железен оксид и сребро в различни процентни съотношения. Тяхната морфология представлява нанонишки с дължина няколко десетки микрона и ориентация, следваща предимно посоката на магнитните силови линии. Проучването на оптичните свойства на така получените структури разкри поведението на плазмонния резонанс в техните трансмисионни оптични спектри, като позицията му зависи от съотношението между двата материала. UV-vis спектри също бяха получени с поляризирана светлина. Измерено е по-високо предаване за светлина, поляризирана перпендикулярно на дължината на нановеригите, в сравнение със случая на поляризация, успоредна на тях. Структурите могат да намерят приложения при проектирането на нови поляризационни и магнитооптични устройства, както и в наноелектрониката и спинтрониката.

B12. A.S. Nikolov, N.E. Stankova, **D.B. Karashanova**, N.N. Nedyalkov, E.L. Pavlov, K.Tz. Koev, Hr. Najdenski, V. Kussovski, L.A. Avramov, C. Ristoscu, M. Badiceanu, I.N. Mihailescu, “Synergistic effect in two-phase laser procedure for production of silver nanoparticles colloids applicable in ophthalmology”, *Optics and Laser Technology* 138 (2021) 106850. Q1

Abstract: This paper reports on the production of Ag nanoparticles (AgNPs) in a water solution based on a two-phase pulsed laser procedure in view of therapeutic ophthalmological applications requiring AgNPs size of ≤ 10 nm with a narrow size distribution. Nanoparticles of this size scale are capable of penetrating the complex ocular barriers, thus ensuring effective non-invasive drug delivery to the retina. Moreover, the ocular irritation, which is currently associated to the conventional ocular drug administration routes, would be avoided. In the first phase, AgNPs larger than 20 nm were fabricated via laser ablation of a Ag target in water by irradiation with the fundamental wavelength ($\lambda = 1064$ nm) generated by a Nd:YAG laser. During the second phase, to reduce the mean size of the as-obtained nanoparticles and properly adjust the size distribution, the water colloids were additionally irradiated with the ultraviolet harmonics (355 nm and 266 nm) of the same laser source. The effect of

the key laser parameters - wavelength, fluence and laser exposure time - upon the nanoparticles morphology was studied. The most suitable post-ablation treatment of initial colloids was obtained by a consecutive irradiation with the third ($\lambda = 355$ nm) and the fourth ($\lambda = 266$ nm) harmonics of the fundamental laser wavelength. By using this approach, a synergistic effect between two mechanisms of light absorption by AgNPs was induced. As a result, contaminant-free colloids of AgNPs with sizes of less than 10 nm and quite a narrow size distribution with a standard deviation of 1.6 nm were fabricated. The toxic effect of the as-produced AgNPs on Gram-positive and Gram-negative bacteria and *Candida albicans* was explored. The most efficient action was reached against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*. A potential application was proposed of the synthesized AgNPs colloidal aqueous solutions with antimicrobial action as a non-invasive method for ocular infections prevention and treatment.

Резюме: Тази статия докладва за производството на Ag наночастици (AgNPs) във воден колоиден разтвор на базата на двуфазна импулсна лазерна процедура с оглед на терапевтични офталмологични приложения, изискващи размер на AgNPs от ≤ 10 nm и с тясно разпределение на размера. Наночастиците от този мащаб са способни да проникнат през сложните очни бариери, като по този начин осигуряват ефективно неинвазивно доставяне на лекарства до ретината. Освен това, очното дразнене, което понастоящем е свързано с конвенционалните пътища на очно приложение на лекарства, ще бъде избегнато. В първата фаза AgNPs, по-големи от 20 nm, бяха произведени чрез лазерна аблация на Ag мишена във вода чрез облъчване с основна дължина на вълната ($\lambda = 1064$ nm), генерирана от Nd: YAG лазер. По време на втората фаза, за да се намали средния размер на получените наночастици и да се коригира разпределението на частиците по размер в правилната посока, водните колоиди бяха допълнително облъчени с ултравиолетовите хармонични (355 nm и 266 nm) на същия лазерен източник. Изследван е ефектът на ключовите лазерни параметри - дължина на вълната, плътност на енергията и време на лазерна експозиция - върху морфологията на наночастиците. Най-подходящото лечение след аблация на първоначалните колоиди се получава чрез последователно облъчване с третата ($\lambda = 355$ nm) и четвъртата ($\lambda = 266$ nm) хармонична на основната лазерна дължина на вълната. Чрез използването на този подход се индуцира синергичен ефект между два механизма на абсорбция на светлина от AgNPs. В резултат на това бяха произведени свободни от замърсители колоиди на AgNP с размери по-малки от 10 nm и доста тясно разпределение на размера със стандартно отклонение от 1,6 nm. Изследван е токсичният ефект на получените AgNP върху Грам-положителни и Грам-отрицателни бактерии и *Candida albicans*. Най-ефективно действие е постигнато срещу *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli*. Предложено е потенциално приложение на синтезираните колоидни водни разтвори на AgNPs с антимикробно действие като неинвазивен метод за профилактика и лечение на очни инфекции.

С. Патент

С1. Анастас Николов, Надя Станкова, Лъчезар Аврамов, Красимир Цонев, Николай Недялков, Емил Павлов, **Даниела Карашанова**, „Метод за получаване на свръхфини монодисперсни наночастици с лазерни импулси“, защитен номер 112999, 24.09.2019.

Реферат: Изобретението се отнася до метод за получаване на свръхфини монодисперсни наночастици с лазерни импулси в течна среда – вода – с приложение в медицината, биомедицината, фотониката и др. Съгласно метода за получаване на свръхфини монодисперсни наночастици с лазерни импулси, на дъното на контейнер, прикрепен неподвижно към компютърно управляема X-Y маса, се поставя пластина от сребро, която се покрива със слой от двойно-дестилирана вода. На лъчението на наносекунден Nd:YAG лазер с дължина на вълната 1064 nm се задава енергия над аблационния праг. От отделения материал от пластината от сребро при аблацията в двойно-дестилираната вода се образуват

наночастици от сребро и се формира колоиден разтвор. Пластината от сребро се екранира от лазерното лъчение посредством аблацията на материал и плазмения факел. За да се поддържа скоростта на аблация за определен период от време, плътността на лазерната енергия се повишава в процеса на аблация от 12.0 J/cm^2 до 21.0 J/cm^2 , след което аблационният процес се преустановява. Полученият колоиден разтвор се прехвърля в стъклена кювета, поставя се върху въртяща се маса за хомогенизирането му и последващо се облъчва с наносекундния Nd:YAG лазер посредством последователно прилагане на дължина на вълната 355 nm с плътност на енергията в интервал $0.059 \text{ J/cm}^2 - 0.068 \text{ J/cm}^2$ и на дължина на вълната 266 nm с плътност на енергията от 0.023 J/cm^2 . На равни интервали от време лазерното ултравиолетово лъчение се прекратява и се измерва оптичното пропускане на колоидния разтвор. От получения профил на плазмонната ивица на оптичния трансмисионен спектър се правят изводи за степента на изменение на средния размер и разпределението по размери на наночастиците от сребро. Тези действия се повтарят многократно, докато са налични изменения, показващи намаление на средния размер и стесняване на разпределението по размер на наночастиците от сребро. След което процесът на лазерно облъчване на с ултравиолетово лъчение се прекратява. Тези размери се онагледяват посредством трансмисионен електронен микроскоп. Методът дава възможност да се получат наночастици от сребро с размери под 10 nm и ширина на разпределението им по размери 2 nm . Това създава възможности за по-широкото им приложение в медицината (например офталмологията), фотониката и др.

Abstract: The invention relates to a method for obtaining ultrafine monodisperse nanoparticles with laser pulses in a liquid medium - water - with application in medicine, biomedicine, photonics, etc. According to the method for obtaining ultrafine monodisperse nanoparticles with laser pulses, a silver plate is placed at the bottom of a container attached to a computer-controlled X-Y table, which is covered with a layer of double-distilled water. The radiation of a nanosecond Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm is set at an energy above the ablation threshold. From the material separated from the silver plate during the ablation in the double-distilled water, silver nanoparticles are formed in a colloidal solution. The silver plate is shielded from the laser radiation by the ablated material and the plasma torch. To maintain the ablation rate for a certain period of time, the laser energy density was increased in the ablation process from 12.0 J/cm^2 to 21.0 J/cm^2 , then the ablation process was stopped. The resulting colloidal solution is transferred to a glass cuvette, placed on a rotating table to homogenize it, and subsequently irradiated with the nanosecond Nd:YAG laser by sequentially applying a wavelength of 355 nm with an energy density in the range $0.059 \text{ J/cm}^2 - 0.068 \text{ J/cm}^2$ and at a wavelength of 266 nm with an energy density of 0.023 J/cm^2 . At regular time intervals, the laser UV radiation is stopped and the optical transmittance of the colloidal solution is measured. From the resulting profile of the plasmon band of the optical transmission spectrum, conclusions are made about the degree of change in the average size and size distribution of the silver nanoparticles. These steps are repeated repeatedly until changes are present showing a decrease in the average size and a narrowing of the size distribution of the silver nanoparticles. After that, the process of laser irradiation with ultraviolet radiation is terminated. These dimensions are visualized using a transmission electron microscope. The method makes it possible to obtain silver nanoparticles with dimensions below 10 nm and a size distribution width of 2 nm . This creates opportunities for their wider application in medicine (for example, ophthalmology), photonics, etc.