

РЕЗЮМЕТА

на научни публикации на гл.ас.Катерина Емилова Лазарова,

на български и английски език,

За участие в конкурс за заемане на академичната длъжност доцент по професионално направление 4.1 „Физически науки”, научна специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”, обявен от ИОМТ-БАН в ДВ брой 35 от 10 май 2022 г.

В – 4. Показател 4: Хабилизационен труд – научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

1. **Lazarova, K**, Todorova, L, Christova, D, Vasileva, M, Georgiev, R, Madjarova, V, Babeva, T. Thin films from hydrophilic poly(N,N-dimethyl acrylamide) copolymers as optical indicators for humidity. Journal of Physics: Conference Series, 794, 2017, 012022.

Abstract. In the present paper we study thin films from poly(N,N-dimethyl acrylamide)-poly(ethylene oxide) (PDMAA/PEO) copolymers of different composition and structure in order to implement them as sensitive media for optical indicators for humidity. PDMAA/PEO di- and triblock copolymers were synthesized via redox polymerization in aqueous media. Thin films were deposited on silicon substrates by spin coating method using polymers solutions with appropriate concentrations. Refractive index, extinction coefficient and thickness of the films are calculated from reflectance spectra of the films deposited on silicon substrates using non-linear curve fitting method. Sensing properties of the films were tested by films exposure to different humidity levels followed by in-situ monitoring of the changes in the optical properties. The influence of the polymer structure and postdeposition annealing on the optical and sensing properties of the films was investigated. The potential application of selected polymers for optical sensing of humidity were demonstrated and discussed.

Абстракт. В настоящата статия са изследвани тънки филми от съполимери на поли(N,N-диметилакриламид) и поли(етиленоксид) (ПДМАА/ПЕО) с различен състав и структура с цел тяхното използване като чувствителни среди за оптични индикатори за влажност.

ПДМАА/ПЕО ди- и триблокови съполимери са синтезирани чрез редукционнокислителна (редокси) полимеризация във водна среда, след което от тях са отложени тънки филми върху силициеви подложки чрез метода на центрофужното нанасяне, като са използвани полимерни разтвори с подходящи концентрации. Показателите на пречупване, коефициентите на поглъщане и дебелината на филмите са изчислени от измерените спектри на отражение на филмите като е използван методът на минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Сензорните свойства на филмите са тествани чрез излагането им на различни нива на влажност и последващо наблюдение на промените в оптичните свойства в една и съща точка. Изследвано е влиянието на полимерната структура и на температурното третиране на образците след отлагане върху оптичните и сензорните им свойства. Дискутирано и демонстрирано е потенциалното приложение на избраните полимери за оптично детектиране на влага.

2. **Lazarova, K,** Vasileva, M, Ivanova, S, Novakov, Ch, Christova, D, Babeva, T. Influence of Macromolecular Architecture on the Optical and Humidity-Sensing Properties of Poly(N,N-Dimethylacrylamide)-Based Block Copolymers. *Polymers*, 10, 769, 2018.

Abstract. The influence of the macromolecular architecture of block copolymers containing poly(N,N-dimethyl acrylamide) (PDMA) on the optical characteristics and sensing properties of corresponding thin films is discussed. Series of hydrophilic PDMA-based copolymers of different chemical composition and chain architecture such as triblock, star-shaped, and branched were synthesized. The copolymers were characterized using conventional spectroscopic techniques as well as methods for characterization of copolymer macromolecular characteristics in solution, namely size-exclusion chromatography and static light scattering. Thin films of the copolymers of nanometer scale thickness were deposited on silicon substrates by the spin-coating method. The refractive index and extinction coefficient of the copolymer films were calculated from the reflectance spectra by using non-linear curve fitting methods and the composition-structure-optical properties relationships were evaluated. Humidity-sensing properties of the films were studied by measuring reflectance spectra of the films at a relative humidity range from 5 to 95% RH. The implementation of the copolymer films as optical sensors of humidity is justified and discussed.

Абстракт. В настоящата статия се обсъжда влиянието на макромолекулната архитектура на блокови съполимери, съдържащи поли(N,N-диметилакриламид) (ПДМА) върху оптичните характеристики и сензорните свойства на съответните тънки филми. Синтезирани са серия от хидрофилни съполимери на базата на ПДМА с различен химичен състав и макромолекулна архитектура - триблокови, звездовидни и разклонени. Съполимерите са охарактеризирани с помощта на конвенционални спектроскопски техники, както и с методи за изследване на макромолекулните характеристики на съполимерите в разтвор, а именно хроматография с изключване по размер и статично разсейване на светлината. Тънки филми от съполимерите с дебелина от порядъка на нанометриса отложени върху силициеви подложки по метода на центрофужното нанасяне. Показателят на пречупване и коефициентът на поглъщане на съполимерните филми са изчислени от спектрите на отражение чрез използване на метода на минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Изследвани са връзките състав – структура - оптични свойства. Сензорните свойства на филмите са изследвани чрез измерване на спектрите на отражение на филмите при различна относителна влажност в диапазона от 5 до 95 % RH. Обосновано е и дискутирано прилагането на съполимерните филми като оптични сензори за влага.

3. **Lazarova, K.,** Christova, D, Georgiev, R, Georgieva, B, Babeva, T. Optical Sensing of Humidity Using Polymer Top-Covered Bragg Stacks and Polymer/Metal Thin Film Structures. *Nanomaterials*, 9(6), 875, 2019.

Abstract. Thin films with nanometer thicknesses in the range 100–400 nm are prepared from double hydrophilic copolymers of complex branched structures containing poly(N,N-dimethylacrylamide) and poly(ethylene oxide) blocks and are used as humidity sensitive media. Instead of using glass or opaque wafer for substrates, polymer thin films are deposited on Bragg stacks and thin (30 nm) sputtered Au–Pd films thus bringing color for the colorless polymer/glass system and enabling transmittance measurements for humidity sensing. All samples are characterized by transmittance measurements at different humidity levels in the range from 5 % to 90 % relative humidity. Additionally, the humidity induced color change is studied by calculating the color coordinates at different relative humidity using measured spectra of transmittance or reflectance. A special attention is paid to the selection of wavelength(s) of measurements and discriminating between different humidity levels when sensing is performed by measuring transmittance at fixed wavelengths. The influence of initial

film thickness, sensor architecture and measuring configuration on sensitivity is studied. The potential and advantages of using top covered Bragg stacks and polymer/metal thin film structures as humidity sensors with simple optical read-outs are demonstrated and discussed.

Абстракт. Отложени са тънки филми от двойно хидрофилни съполимери със сложни разклонени структури, съдържащи блокове от поли(N,N-диметилакриламид) и поли(етиленоксид) с дебелина в диапазона 100-400 нм и са използвани като среда, чувствителна към влага. Вместо да се използва стъкло или непрозрачна подложка, полимерните филми са отложени върху стекове на Браг покрити с тънки (30 нм) Au-Pd филми (нанесени чрез разпрашване), като по този начин се внася цвят за безцветната система полимер/стъкло, а това позволява измерване на спектри в режим на пропускане при различна степен на влажност. Всички образци са охарактеризирани чрез измерване на спектри на пропускане T при различни нива на относителна влажност в диапазона от 5% до 90%. Индуцираната от влагата промяна на цвета на образците е изследвана чрез изчисляване на цветните координати при различна относителна влажност, като са използвани измерените спектри на пропускане или отражение. При изследването на сензорните свойства на образците чрез измерване в режим на пропускане, специално внимание е отделено при избора на дължина(и) на вълната за измерванията при фиксирани дължини на вълната и на точното разграничаване между различните нива на влажност. Изследвано е и влиянието на първоначалната дебелина на филма, архитектурата на сензора и конфигурацията на измерването върху чувствителността. Потенциалът и предимствата на използването на структури от Браг стекове, покрити с полимер и метални тънкослойни филми, като сензори за влажност с просто оптично отчитане, са демонстрирани и дискутирани.

4. **Lazarova, K.**, Bozhilova, S., Christova, D., Babeva, T. Poly(vinyl alcohol)-based thin films for optical humidity sensing. Journal of Physics: Conference Series, 1492, 012040, 2020.

Abstract. The optical and humidity-sensing properties are studied of hydrophobically modified PVA, namely poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetal)s of varied copolymer composition. Copolymers are synthesized by reacting PVA with acetaldehyde in aqueous solution, thus introducing cyclic acetal functionalities in the polymer chain. Thin polymer films are deposited by spin-coating and their optical properties are studied as a function of the copolymer

composition, i.e., degree of acetalization. Reflectance measurements at different relative humidities in the range 5 – 95 % RH are conducted in order to probe the sensing behavior. The comparison with neat PVA thin films confirms the influence of the copolymer's acetal fraction on the optical and sensing properties and degree of hysteresis. The feasibility of applying poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetal) thin films for optical sensing of humidity is demonstrated and discussed.

Абстракт. Изследвани са оптичните и сензорни свойства спрямо влага на хидрофобно модифициран ПВА, а именно поли(винилалкохол-съ-винилацетал) с различен състав на съполимера. Съполимерите са синтезирани чрез взаимодействие на ПВА с ацеталдехид във воден разтвор, като по този начин са въведени циклични ацетални функционалности в полимерната верига. Отложени са тънки филми от съполимерите чрез центрофужно нанасяне и техните оптични свойства са изследвани като функция от състава на съполимера, т.е. от степента на ацеталиране. С цел да се изучи поведението на сензора при различна влажност са измерени спектри на отражение при различни стойности на относителната влажност в диапазона 5 – 95 % RH. Направеното сравнение на резултатите с тези на тънки филми от чист ПВА потвърждава влиянието на ацеталната фракция на съполимера върху оптичните и сензорни свойства и степента на хистерезис. Демонстрирана е и обсъдена възможността за използването на тънките филми от поли(винилалкохол-съ-винилацетал) за оптично измерване на влажност.

5. **Lazarova, K.,** Bozhilova, S., Novakov, Ch., Christova, D., Babeva, T. Amphiphilic Poly(vinyl Alcohol) Copolymers Designed for Optical Sensor Applications—Synthesis and Properties. *Coatings*, 10(5), 460, 2020.

Abstract. A possible approach for enhancement of Poly(vinyl alcohol) (PVA) humidity-sensing performance using hydrophobically modified PVA copolymers is studied. Series of poly(vinylalcohol-co-vinylacetal)s (PVA–Ac) of acetal content in the range 18 % – 28 % are synthesized by partial acetalization of hydroxyl groups of PVA with acetaldehyde and thin films are deposited by spin-coating using silicon substrates and glass substrates covered with Au–Pd thin film with thickness of 30 nm. Sensing properties are probed through reflectance measurements at relative humidity (RH) in the range 5 % – 95 % RH. The influence of film thickness, post-deposition annealing temperature, and substrate type/configuration on hysteresis, sensitivity, and accuracy/resolution of humidity sensing is studied for partially

acetalized PVA copolymer films, and comparison with neat PVA is made. Enhancement of sensing behavior through preparation of polymer–silica hybrids is demonstrated. The possibility of color sensing is discussed.

Абстракт. Изследван е възможен подход за подобряване на характеристиките на чувствителността към влажност на поли(винилов алкохол) (ПВА), като се използват хидрофобно модифицирани ПВА съполимери. Серия от поли(винилалкохол-съ-винилацетал)и (ПВА-Ац) със съдържание на ацетални групи в диапазона 18 % - 28 % са синтезирани чрез частично ацеталиране на хидроксилните групи на ПВА с ацеталдехид и от тях чрез центрофужно нанасяне са отложени тънки филми върху силициева подложка и върху стъкло, покрито с тънък филм от Au-Pd с дебелина 30 nm. Сензорните свойства на образците са изследвани чрез измерване на спектрите на отражение при относителна влажност (RH) в диапазона 5 % – 95 % RH. Изследвано е влиянието на дебелината на филма, температурата на отгряване след отлагане и типа/конфигурацията на подложката върху хистерезиса, чувствителността и точността/резолюцията на измерването за частично ацетализираните ПВА съполимерни филми, като е направено сравнение с резултатите на филм от чист ПВА. Показано е подобряване на сензорните свойства чрез използването на хибридни филми от полимери с включен силициев диоксид. Обсъдена е възможността за детекция на влага чрез промяна на цвета.

6. **Lazarova, K.,** Bozhilova, S., Ivanova, S., Christova, D., Babeva, T. Flexible and Transparent Polymer-Based Optical Humidity Sensor. *Sensors*, 21(11), 36742021, 2021.

Abstract. Thin spin-coated polymer films of amphiphilic copolymer obtained by partial acetalization of poly (vinyl alcohol) are used as humidity-sensitive media. They are deposited on polymer substrate (PET) in order to obtain a flexible humidity sensor. Premetallization of substrate is implemented for increasing the optical contrast of the sensor, thus improving the sensitivity. The morphology of the sensors is studied by surface profiling, while the transparency of the sensor is controlled by transmittance measurements. The sensing behavior is evaluated through monitoring of transmittance values at different levels of relative humidity gradually changing in the range 5 % – 95 % and the influence of up to 1000 bending deformations is estimated by determining the hysteresis and sensitivity of the flexible sensor

after each set of deformations. The successful development of a flexible sensor for optical monitoring of humidity in a wide humidity range is demonstrated and discussed.

Абстракт. Отложени чрез центрофужно нанасяне тънки филми от амфифилен съполимер, получен чрез частично ацеталиране на поли(винилов алкохол), са използвани като чувствителна към влажност среда. Те са отложени върху полимерна подложка (ПЕТ), с цел получаване на гъвкав сензор за влага. Увеличаване на оптичния контраст на сензора, като и подобряване на чувствителността са постигнати чрез предварително метализиране на подложката. Морфологията на повърхността на образците е изучена чрез 3D оптичен профиломер, а степента на прозрачност на сензора е следена чрез измерване на спектрите на пропускане. Поведението на сензора е оценено чрез наблюдение на стойностите на коефициента на пропускане при различни нива на относителната влажност, променяща се в диапазона 5 % – 95 %. Влиянието на до 1000 деформации на огъване върху работата на сензора е изследвано чрез определяне на хистерезиса и чувствителността на гъвкавия сензор след всяка серия от деформации. Демонстрирано е и обсъдено успешното разработване на гъвкав сензор за оптичен мониторинг на нивото на влажност в широк диапазон.

Г-7. Показател 7: Научни публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд.

7. Babeva, T, Awala, H, Vasileva, M, Fallah, J. El, **Lazarova, K**, Mintova, S. Pure silica MFI zeolite films as antireflection coatings. Bulgarian Chemical Communications, 45, B, 18-22, 2013.

Abstract. Densely packed thin films of pure silica MFI (Mordenite Framework Inverted) type zeolites nanocrystals (35 nm) are deposited by spin coating method. The influence of coating suspension and spin-on rotation conditions on films thickness is investigated. The optical constant and thickness of the films are defined from the reflection spectra using nonlinear curve fitting method. It is demonstrated that the MFI thin films with appropriate thickness deposited on both sides of glass substrate operate as an antireflection coating in the visible spectral range. An increase of transmission with 6 % and decrease of reflection with 7.5 % are observed.

Абстракт. Плътни тънки филми с дебелина 35 нм от зеолитни нанокристали от чист силициев диоксид тип MFI (Mordenite Framework Inverted) са отложени по метода на центрофужното нанасяне. Изследвано е влиянието на използваните за отлагането на покритието суспензии и скоростта на ротация на подложката върху дебелината на филма. Оптичната константа и дебелината на филмите са определени от спектрите на отражение, като е използван метод на минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Показано е, че тънки зеолитни филми с подходяща дебелина, нанесени от двете страни на стъклена подложка, действат като антирефлексно покритие във видимия спектрален диапазон. Наблюдавано е увеличение на коефициента на пропускане с 6 % и намаляване на коефициента на отражение със 7.5 %.

8. **Lazarova, K.**, Vasileva, M, Marinov, G, Babeva, T. Sol-gel derived Nb₂O₅ thin films for photonic applications. Bulgarian Chemical Communications, 45, B, 23-27, 2013.

Abstract. The fabrication and optical characterization of thin Nb₂O₅ films, obtained by spin coating of Nb sol on silicon substrate are presented. The Nb sol is prepared by sonocatalytic method using niobium chloride as a source for Nb and ethanol for solvent. The structure and morphology of the films are inspected through XRD and SEM measurements. Refractive index, extinction coefficient and thickness of the films are determined from measured reflectance spectra using non-linear curve fitting method. The impacts of ageing of the Nb sol, the duration of sonocatalytic treatment and post deposition annealing on the optical properties and thickness of the films are investigated. The possibility for fabrication of one dimensional photonic crystals using Nb₂O₅ and SiO₂ as high and low refractive index materials is discussed.

Абстракт. В настоящата работа е представена изработката и оптичното характеризиране на тънки филми от Nb₂O₅, получени чрез центрофужно нанасяне на Nb зол върху силициева подложка. Nb зол е получен чрез използване на ниобиев хлорид като източник на Nb и етанол за разтворител и ултразвуково третиране. Структурата и морфологията на филмите е изследвана чрез XRD и SEM измервания. Показателят на пречупване, коефициентът на поглъщане и дебелината на филмите са определени от измерените спектри на отражение използвайки метода на минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Изследвано е влиянието на стареенето на Nb зол, продължителността на ултразвуковото третиране и последващото отгряване на

филмите след отлагане върху оптичните свойства и дебелината на филмите. Обсъдена е възможността за изработката на едномерни фотонни кристали чрез използване на Nb_2O_5 и SiO_2 като материали с висок и нисък показател на пречупване.

9. **Lazarova, K**, Awala, H, Fallah, J El, Vasileva, M, Mintova, S, Babeva, T. Optimization of optical and sensing properties of sol-gel oxides through zeolite doping. Bulgarian Chemical Communications, 49, 88-94, 2017.

Abstract. The modification of the optical and sensing properties of Nb_2O_5 and SiO_2 oxides thin films through doping with nanosized zeolite crystals with MFI and EMT- types framework was studied. Thin films of pure oxides and oxo-zeolite composites consisting of oxide matrix embedded with zeolites were deposited by spin-coating method using presynthesized metal sols and colloidal stable zeolite suspension mixed at the desired ratios and subjected to postdeposition annealing. The surface morphology of the films and their optical properties were investigated by SEM and UV-VIS-NIR spectroscopy, respectively. The sensing behavior was studied by measuring the reflectance spectra before and after exposure to probe molecule (acetone vapors) and successive calculation of the changes in effective refractive index due to vapor condensation in the porous films. The potential of the developed materials for optical sensing applications is discussed.

Абстракт. Изследвана е модификацията на оптичните и сензорните свойства на тънки филми от Nb_2O_5 и SiO_2 чрез дотиране с наноразмерни зеолитни кристали от тип MFI и EMT. Тънките филми от чисти оксиди и оксо-зеолитни композити, състоящи се от оксидна матрица със зеолити, са отложени чрез метода на центрофужното нанасяне, като се използват предварително синтезираните метални золове и колоидно стабилна зеолитна суспензия, смесени в желаните съотношения и подложени на отгряване след отлагане. Повърхностната морфология на филмите и техните оптични свойства са изследвани съответно чрез SEM и UV-VIS-NIR спектроскопия. Сензорните свойства са изследвани чрез измерване на спектрите на отражение преди и след излагане на тестовата молекула (ацетонови пари) и последващо изчисляване на промените в ефективния показател на пречупване поради кондензацията на пари в порестите филми. Дискутиран е потенциалът на разработените материали за приложението оптични сензори.

10. Babeva, T, Awala, H, Grand, J, **Lazarova, K**, Vasileva, M, Mintova, S. Optical and sensing properties of sol-gel derived vanadium pentaoxide thin films and structures. Journal of Physics: Conf. Series, 992,012038 (IOP Conf. Series), 2018.

Abstract. The sol-gel and spin-coating methods were used for deposition of thin transparent V_2O_5 films on optical glass substrates and silicon wafers. Different synthesis and deposition conditions, including synthesis temperatures and post-deposition annealing, were used aiming at obtaining transparent films with high refractive index and good optical quality. The surface morphology and structure of the films were studied by SEM and XRD. The optical properties (refractive index, extinction coefficient and optical band gap) and thickness of the V_2O_5 films were determined from their transmittance and reflectance spectra. The potential application of the films as building blocks of optical sensors was demonstrated by preparation of multilayered structures comprising both V_2O_5 and BEA-type zeolite films and testing their response towards acetone vapors.

Абстракт. Методите зол-гел и центрофужно нанасяне са използвани за отлагането на тънки прозрачни V_2O_5 филми върху подложка от оптично стъкло и силициева шайба. За да се получат прозрачни филми с висок показател на пречупване и добро оптично качество са използвани различни условия на синтез и отлагане, включително различни температури на синтез и отгряване след отлагане. Повърхностната морфология и структура на филмите са изследвани чрез SEM и XRD. Оптичните свойства (показател на пречупване, коефициент на поглъщане и ширина на забранената зона) и дебелината на V_2O_5 филмите са определени от техните спектри на пропускане и отражение. Потенциалното приложение на филмите като градивни елементи на оптични сензори е демонстрирано чрез изграждане на многослойни структури, включващи както V_2O_5 , така и BEA-тип зеолитни филми и тестване на тяхната реакция към ацетонови пари.

11. Dimitrov, O, Stambolova, I, **Lazarova, K**, Babeva, T, Vasilev, S, Shipochka, M. The effect of different acid stabilizers on the morphology and optical properties of ZrO_2 sol-gel films. Bulgarian Chemical Communications, 50, F, 167-172, 2018.

Abstract. Transparent and homogeneous ZrO_2 films were obtained by sol-gel technique using different acids as stabilizing agents. Tetragonal ZrO_2 phase with small nanosized crystallites is characteristic for the studied films. The surface morphology of the samples is smooth and

continuous without visible cracks. An average transmittance of about 80 % was observed for the samples in the visible range. The refractive indexes of the films prepared using CH_3COOH and HNO_3 are 1.672 and 1.602, respectively. The chemical composition of the films as revealed by XPS analysis shows the presence of oxygen defects. Photoluminescence (PL) properties were also studied in the range of 300–550 nm. The PL spectra of the samples obtained from solutions with CH_3COOH and HNO_3 exhibit broad emission band with maximum at 401 and 415 nm, respectively. The later PL peak has stronger intensity, due to the larger size of crystallites of the HNO_3 films, as opposed to the CH_3COOH samples.

Абстракт. Получени са прозрачни и хомогенни ZrO_2 филми чрез зол-гел метода с използване на различни киселини като стабилизиращи агенти. За изследваните филми е характерна тетрагонална ZrO_2 фаза с малки наноразмерни кристали. Морфологията на повърхността на пробите е гладка и непрекъсната без видими пукнатини. Наблюдава се средна стойност на коефициента на пропускане от около 80 % за образците във видимия диапазон. Показателите на пречупване на филмите, получени с използване на CH_3COOH и HNO_3 , са съответно 1.672 и 1.602. Химичният състав на филмите, получен чрез XPS анализ, показва наличието на кислородни дефекти. Фотолуминесцентните свойства (ФЛ) също са изследвани в диапазона от 300–550 nm. ФЛ спектри на образците, получени от разтвори с CH_3COOH и HNO_3 , показват широк диапазон на излъчване с максимуми съответно при 401 и 415 nm. Вторият пик има по-силен интензитет, поради по-големия размер на кристалитите на филмите от HNO_3 , за разлика от тези от CH_3COOH .

12. **Lazarova, K.**, Boycheva S. V., Vasileva, M., Zgureva, D., Georgieva, B., Babeva, T. Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications. Journal of Physics Conference Series, 1186:012024, IOP, 2019.

Abstract. Thin films consisting of a sol-gel Nb_2O_5 matrix doped with fly ash zeolites in different volume fractions were deposited by the method of spin-coating. Zeolites of Na-X phase were prepared by long-term alkaline atmospheric conversion of coal ash collected from the electrostatic precipitators in TPP "AES Galabovo" supplied by lignite coal from the "Maritza East" basin using two different molarities of alkaline activator (NaOH). The surface morphology and structure of zeolite powders and films were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Optical constants (refractive index and extinction coefficient) along with thickness of the films were calculated using a previously

developed procedure comprising two steps of nonlinear minimization of the discrepancies between the measured and calculated reflectance spectra of films deposited on silicon substrates. The liquid adsorption and vapor sensing ability of fly ash zeolites were tested by measuring the reflectance spectra of the films prior to and after exposure to probe acetone molecules. The application of zeolites from fly ash for optical sensing is demonstrated and discussed.

Абстракт. Тънки филми, състоящи се от Nb_2O_5 матрица, дотирана със зеолити от пепел в различни обемни фракции, са отложени по метода на центрофужното нанасяне. Зеолити от Na-X фаза са получени чрез продължително алкално атмосферно преобразуване на въглищна пепел, събрана от електростатичните утайтели в ТЕЦ „AES Гълъбово“, лигнитен басейн "Марица Изток", с две различни моларности на алкалния активатор (NaOH) . Повърхностната морфология и структура на зеолитните прахове и тънките филми са изследвани съответно чрез сканираща електронна микроскопия и рентгенова дифракция. Оптичните константи (показател на пречупване и коефициент на поглъщане) както и дебелината на филмите отложени върху силициеви подложки са изчислени с помощта на предварително разработена процедура, включваща две стъпки на нелинейно минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Течната адсорбция и сензорните свойства на зеолитите от летяща пепел са тествани чрез измерване на спектрите на отражение на филмите преди и след излагане на молекулите на ацетона. Демонстрирано е приложението на зеолитите от летяща въглищна пепел за оптична детекция.

13. Georgiev, R., **Lazarova, K.**, Vasileva, M., Babeva, T. All niobia Bragg stacks for optical sensing of vapors. Springer, Optical and Quantum Electronics, 52, 114, 2020.

Abstract. Vapor responsive all Nb_2O_5 Bragg stacks were prepared using spin-coating of alternating dense and porous films with quarter-wavelength thickness. The required porosity in the films was achieved by soft-templating method using micellar solution of Pluronic copolymer as an organic template. The surface morphology and structure of the films were studied by transmission electron microscopy and selected area electron diffraction, respectively, while optical characterization was performed by combination of ellipsometric and reflectance measurements. Vapor sensing response of the films was tested by reflectance measurements of the samples prior to and after exposure to acetone vapors selected as probe

molecules. Incorporation of “defect” layer in the multilayered structures was firstly simulated theoretically and then realized experimentally aiming at improvement of the optical response to volatile organic compounds. Furthermore, the potential of all niobia stacks consisting of alternating dense and porous sol–gel Nb₂O₅ films as chemical sensors with optical read-out is demonstrated and discussed.

Абстракт. Чувствителни на пара Браг стекове изцяло от Nb₂O₅ са изградени чрез центрофужно нанасяне на редуващи се плътни и порести филми с дебелина равна на една четвърт от дължина на вълната. Необходимата порьозност във филмите е постигната чрез т.нар. soft-templating method, използвайки мицеларен разтвор на съполимер Pluronic като органичен шаблон. Повърхностната морфология и структурата на филмите са изследвани съответно чрез трансмисионна електронна микроскопия и електронна дифракция на избрана площ, а оптичното характеризиране е извършено чрез комбинация от елипсометрични измервания и измервания на спектрите на отражение. Реакцията на тънките филми към пари е тествана чрез измерване на спектрите на отражение на образците преди и след излагане на ацетонови пари. Вграждането на “дефектен” слой в многослойните структури първо е симулирано теоретично, а след това е реализирано експериментално с цел подобряване на оптичния отклик към летливи органични съединения. Освен това е демонстриран и обсъден потенциалът на стековете, изградени изцяло от ниобий и състоящи се от редуващи се плътни и порести филми от Nb₂O₅, като химически сензори с оптично детектиране.

14. Georgiev, R, Georgieva, B, **Lazarova, K**, Vasileva, M, Babeva, T. Sol–gel tantalum pentoxide thin films with tunable refractive index for optical sensing applications. Springer, Optical and Quantum Electronics, 52, 437, 1-12. 2020.

Abstract. Present study aims at development of thin films of sol–gel Ta₂O₅ with tunable refractive index that could be used as an active medium for volatile organic compound (VOCs) optical detection. In order to tune the refractive index, mesoporosity is introduced through soft templating approach where series of copolymers (Pluronic) are utilized as structure-directing agents. Thin films are prepared by spin-coating method using tantalum sol synthesized from TaCl₅ as a precursor and ethanol as a solvent. The temperature annealing at 320°C finalizes the tantalum oxide lattice formation and decomposes the template being used. The morphology and elemental composition of the films are studied by transmission electron microscopy (TEM) and

energy dispersive X-ray spectroscopy in STEM, respectively, and the amorphous status of the films is confirmed by selected area electron diffraction. Non-linear curve fitting method and non-destructive UV–VIS reflectance measurements are used for determination of optical parameters of the films. The free volume fraction in the films is estimated through modeling of refractive index by Bruggeman effective medium approximation. The films are exposed to acetone vapors as a commonly studied VOC. The reaction of the film due to vapors' exposure is recorded as a change in the reflection spectra of the film and the adsorbed acetone quantity is estimated. The influence of template composition on optical and sensing properties of Ta₂O₅ films is revealed and discussed.

Абстракт. Настоящото изследване има за цел разработването на тънки филми получени чрез зол-гел метода от Ta₂O₅ с променлив показател на пречупване, които могат да се използват като активна среда за оптично детектиране на летливи органични съединения (ЛОС). За да се контролира показателя на пречупване, мезопорьозността се постига чрез т.нар. soft templating approach, при който серия от съполимери (Pluronic) се използват като структуро-насочващи агенти. Тънките филми са приготвени чрез метода на центрофужното нанасяне, като се използва танталов зол, синтезиран от TaCl₅ като прекурсор и етанол като разтворител. Последващото температурното третиране на филмите при 320°C финализира образуването на решетка от танталов оксид и разлага използвания съполимер. Морфологията и елементният състав на филмите са изследвани съответно чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия в STEM, а аморфният статус на филмите е потвърдена чрез дифракция на електрони на избрана площ. За определяне на оптичните параметри на филмите е използван метод нанелинейно минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Свободния обем във филмите е оценен чрез моделиране на показателя на пречупване чрез модела на Бругеман за ефективната среда. Филмите са изложени на ацетонови пари като често изследвано ЛОС. Реакцията на филма поради излагането на парите е отчетено като промяна в спектрите на отражение на филма и така е пресметнато количеството на адсорбирания ацетон. Открита е връзка между състава на шаблона, използван при формирането на слоевете, върху оптичните и сензорните свойства на Ta₂O₅ филмите.

15. P Boycheva, S., Zgureva, D., **Lazarova, K.**, Babeva, T., Popov, C., Lazarova, H., Popova, M. Progress in the Utilization of Coal Fly Ash by Conversion to Zeolites with Green Energy Applications. Materials, MDPI, 13, 9, 2020.

Abstract. Fly ash (FA) from lignite coal combusted in different Thermal Power Plants (TPPs) was used for the synthesis of zeolites (FAZs) of the Na-X type by alkaline activation via three laboratory procedures. FAZs were characterized with respect to their morphology, phase composition and surface properties, which predetermine their suitability for applications as catalysts and adsorbents. FAZs were subsequently modified with metal oxides (CuO) to improve their catalytic properties. The catalytic activity of non-modified and CuO-modified FAZs in the total oxidation of volatile organic compounds was investigated. FAZs were studied for their potential to retain CO₂, as their favorable surface characteristics and the presence of iron oxides make them suitable for carbon capture technologies. Thin films of FAZs were deposited by in-situ crystallization, and investigated for their morphology and optical sensitivity when exposed to pollutants in the gas phase, e.g., acetone. This study contributes to the development of novel technological solutions for the smart and valuable utilization of FA in the context of the circular economy and green energy production.

Абстракт. Летяща пепел (ЛП) от лигнитни въглища, изгаряни в различни топлоелектрически централи (ТЕЦ), е използвана за синтеза на зеолити (FAZs) от Na-X тип чрез алкално активиране чрез три лабораторни процедури. FAZs са характеризирани по отношение на тяхната морфология, фазов състав и повърхностни свойства, които предопределят тяхната пригодност за приложения като катализатори и адсорбенти. В последствие FAZ са модифицирани с метални оксиди (CuO) за подобряване на техните каталитични свойства. Изследвана е каталитичната активност на немодифицирани и CuO-модифицирани FAZs при тоталното окисление на летливите органични съединения. FAZ са изследвани за техния потенциал да задържат CO₂, тъй като техните благоприятни характеристики на повърхността и наличието на желязни оксиди ги правят подходящи за технологии за улавяне на въглерод. Тънки филми от FAZ са отложени чрез кристализация и са изследвани техните морфология и оптична чувствителност, когато са изложени на замърсители в газовата фаза, например ацетон. Това изследване допринася за разработването на нови технологични решения за интелигентно и ценно използване на ЛП в контекста на кръговата икономика и производството на зелена енергия.

16. Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, H., **Lazarova, K.**, Popov, C., Babeva, T., Popova, M. Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes. *Manufacturing Review*, 7, 22, 2020.

Abstract. High-grade zeolite nanocomposites are synthesized utilizing solid by-products from combustion of coal for energy production in Thermal Power Plants applying alkaline aging, hydrothermal and fusion-hydrothermal activation procedures. The obtained coal ash zeolites were studied with respect to their chemical and phase composition, morphology, surface parameters and thermal properties. It was found that they are distinguished in nanocrystalline morphology and significant content of iron oxide nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) and doping elements (Cu, Co, Mn, V, W, etc.) transferred from the raw coal ash, and therefore they are assumed as nanocomposites. Coal fly ash zeolite nanocomposites are characterized by a mixed micro-mesoporous texture, significant concentration of acidic Brønsted centers due to their high surface insaturation, high chemical and thermal stability. This unique combination of compositional and textural properties predetermines the application of these materials as catalysts for thermal oxidation processes, anticorrosion barrier coatings, carbon capture adsorbents, matrices for hosting functional groups, detergents etc. Examples for coal fly ash zeolite applications for substitution of critical raw materials in practice are provided.

Абстракт. Висококачествени зеолитни нанокомпозити са синтезирани чрез използване на твърдите странични продукти от изгарянето на въглища за производство на енергия в топлоелектрическите централи, като се прилагат процедури за алкално стареене, хидротермални и термоядрено-хидротермални активиращи процедури. Получените зеолити от въглищна пепел са изследвани по отношение на техния химичен и фазов състав, морфология, повърхностни параметри и термични свойства. Установено е, че те се отличават по нанокристална морфология и значително съдържание на наночастици от железен оксид ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) и легиращи елементи (Cu, Co, Mn, V, W и др.), пренесени от сурова въглищна пепел и следователно те се приемат като нанокомпозити. Зеолитните нанокомпозити от летлива пепел се характеризират със смесена микро-мезопореста текстура, значителна концентрация на киселинни центрове на Brønsted поради високата им наситеност на повърхността, висока химическа и термична стабилност. Тази уникална комбинация от композиционни и текстурни свойства предопределя приложението на тези материали като катализатори за процеси на термично окисление, антикорозионни бариерни покрития, адсорбенти за улавяне на

въглерод, матрици за приемане на функционални групи, детергенти и др. Предоставени са примери за прилагане на зеолит от летлива пепел от въглища за заместване на критични суровини на практика.

17. Dimitrov, O., Stambolova, I., Vassilev, S., **Lazarova, K.**, Babeva, T. Morphological features and optical properties of nanosized ZrO_2 films prepared by sol-gel spin coating. Journal of Physics Conference Series, 1492, 012024, 2020.

Abstract. Homogeneous thin ZrO_2 films were prepared by spin coating. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the presence of a mixture of monoclinic and tetragonal ZrO_2 polycrystalline phases with nanosized crystallites. The samples were smooth and crack-free with a ganglia-like microstructure and had transmittance of about 80 % in the UV-visible range. We established that adding polyethylene glycol (PEG) to the precursor affects the phase composition, morphology and optical properties of the films. The photoluminescence (PL) spectra of the samples revealed a broad violet emission. Some of the PEG-modified films exhibited about twice as intense PL emission as the non-modified films. Their emission bands were more complex, consisting of several additional peaks after deconvolution.

Абстракт. Хомогенни тънки филми от ZrO_2 са получени чрез метода на центрофужното нанасяне. Анализът с рентгенова дифракция (XRD) разкрива наличието на смес от моноклинни и тетрагонални ZrO_2 поликристални фази с наноразмерни кристалити. Образците са гладки и без пукнатини с микроструктура, подобна на ганглии, и имат коефициент на пропускане от около 80 % в UV-видимия диапазон. Установено е, че добавянето на полиетилен гликол (ПЕГ) към прекурсора влияе върху фазовия състав, морфологията и оптичните свойства на филмите. Спектрите на фотолуминесценция (ФЛ) на пробите разкриват широка ивица на виолетово излъчване. Някои от ПЕГ-модифицираните филми показват около два пъти по-интензивна ФЛ емисия от немодифицираните филми. Техните емисионни ивици са по-сложни и състоящи се от няколко допълнителни пика след деконволюция.

18. **Lazarova, K.**, Boycheva, S., Vasileva, M., Zgureva, D., Georgieva, B., Babeva, T. Acetone-sensitive thin films comprising coal fly ash Na-X zeolites and sol-gel Nb_2O_5 matrix. Nanomaterials (MDPI), 11(9), 2399, 2021.

Abstract. In this study, thin composite films of a sol–gel Nb_2O_5 matrix doped with coal fly ash Na-X zeolites were deposited by the spin-coating method. Fly ash of lignite coal collected from the electrostatic precipitators of one of the biggest TPPs in Bulgaria was used as a raw material for obtaining zeolites. Zeolite Na-X was synthesized by ultrasonic-assisted double stage fusion-hydrothermal alkaline conversion of coal fly ash. In order to improve the optical quality and sensing properties of the deposited thin films, synthesized zeolites were wet-milled for 60, 120, and 540 s prior to film deposition. The surface morphology of zeolite powders was studied both by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, while their porosity was investigated by N_2 -physisorption. Refractive index, extinction coefficient, and thickness of the films were determined through fitting of their reflectance spectra. The sensing ability of thin films towards acetone vapors was tested by measuring the reflectance spectra prior to and during exposure to the analyte, and the change in the reflection coefficient ΔR of the films was calculated. The influence of milling time of zeolites on the sensing and optical properties of the films was assumed and confirmed.

Абстракт. В това изследване са отложени тънки композитни филми от зол-гел матрица от Nb_2O_5 , дотирана с Na-X зеолити от летяща въглищна пепел, чрез метода на центрофужното нанасяне. Като суровина за получаване на зеолитите е използвана летяща пепел от лигнитни въглища, събрана от електрофилтрите на една от най-големите ТЕЦ в България. Зеолит Na-X е синтезиран чрез подпомогнато от ултразвук двуетапно синтез-хидротермално алкално преобразуване на пепелта от въглища. За да се подобрят оптичното качество и сензорните свойства на отложените тънки филми, синтезираните зеолити са смелени чрез мокър метод за 60, 120 и 540 сек преди отлагането на филма. Повърхностната морфология на зеолитните прахове е изследвана както чрез сканираща електронна микроскопия, така и чрез трансмисионна електронна микроскопия, докато порьозността им е изследвана чрез N_2 -физиосорбция. Показателят на пречупване, коефициентът на поглъщане и дебелината на филмите са определени чрез метода на нелинейно минимизиране на разликата между измерени и изчислени криви на отражение. Сензорните свойства на тънките филми към ацетоновите пари са тествани чрез измерване на спектрите на отражение преди и по време на излагане на анализа и е изчислена промяната в коефициента на отражение ΔR на филмите. Предполагаемото влияние на времето за смилане на зеолитите върху сензорните и оптичните свойства на филмите е потвърдено.

19. Dimitrov, O., Stambolova, I., Babeva, T., **Lazarova, K.**, Avdeev, G., Shipochka, M., Mladenova, R., Simeonova, S. High intensity orange-red emission of chemically deposited Sm^{3+} -doped ZrO_2 thin films - beneficial effects of host and dopant. Journal of Materials Research and Technology (Elsevier), 18, 3026-3034, 2022.

Abstract. Samarium doped (0.5-5 at.%) ZrO_2 films with high surface and optical quality were obtained by sol-gel method using inorganic zirconium precursor. The morphology and roughness of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). A phase transition following the doping with Sm^{3+} ions was registered by the X-ray diffraction (XRD) method, leading to stabilization of the tetragonal ZrO_2 phase. Optical parameters such as refractive index and extinction coefficient were determined for each sample. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the presence of carbon impurities as well as a shift of the valence band (VB) edge to lower binding energies with the increase of the dopant level. The electron paramagnetic resonance (EPR) proved the presence of oxygen vacancies and other defects (Zr^{3+} , T-centers) in the structure of the films which prompted photoluminescence (PL) in the material. The emission spectra of the pure ZrO_2 and Sm-doped samples revealed the beneficial effect of the host matrix, capable of boosting the characteristic orange-red emission of the Sm^{3+} ions. The obtained films have very high ratio of acceptor/donor emission intensity ($I_a/I_d=25$) making them promising candidates for applications in the field of photonics, including in the development of white LEDs.

Абстракт. Легирани със самарий (0.5-5 ат.%) ZrO_2 филми с високо повърхностно и оптично качество бяха получени чрез зол-гел метод с използване на неорганичен циркониев прекурсор. Морфологията и грапавостта на образците са изследвани чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно-силова микроскопия (AFM). Чрез метода на рентгенова дифракция (XRD) се регистрира фазов преход след легиране с йони Sm^{3+} , което води до стабилизиране на тетрагоналната ZrO_2 фаза. За всеки образец са определени оптичните параметри като показател на пречупване и коефициент на поглъщане. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS) разкрива наличието на въглеродни примеси, както и изместване на ръба на валентната лента (VB) към по-ниски енергии на свързване с повишаване на количеството надопанта. Електронният парамагнитен резонанс (EPR) доказва наличието на кислородни свободни места и други дефекти (Zr^{3+} , Т-центрове) в структурата на филмите, които предизвикват фотолуминесценция (ФЛ) в материала. Емисионните спектри на чистите ZrO_2 и Sm-

легираните филми разкриват благоприятния ефект на матрицата на приемника, способна да засили характерната оранжево-червена емисия на йони Sm^{3+} . Получените филми имат много високо съотношение на интензитета на излъчване акцептор/донор ($I_a/I_d=25$), което ги прави обещаващи кандидати за приложения в областта на фотониката, включително при разработването на бели светодиоди.

20. Lazarova, K, Todorova, L, Christova, D, Babeva, T. Color Sensing of Humidity Using Thin Films of Hydrophilic Cationic Copolymers. Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology (40thISSE), 1-6, 2017.

Abstract. The possibility for color sensing of humidity at room temperature using thin films from hydrophilic cationic block copolymers of different compositions and thickness is demonstrated. Diblock copolymers of composition poly [(ethylene oxide)-b-(N, N-dimethyl acrylamide)] (PEO-b-PDMAA), the PDMAA block being modified with different amounts of quaternary ammonium groups, are synthesized via redox copolymerization in aqueous media. Silicon wafers and Bragg stacks are used as substrates for spin-coating of thin polymers films with thickness in the range 50-200 nm. The color change is quantified through calculation of CIE tristimulus color coordinates using reflectance spectra of the films measured at relative humidity (RH) of 5 % and 97 %. The influence of film thickness, substrate type and chemical modification on the humidity sensitivity and color change of the films is demonstrated and discussed.

Абстракт. Демонстрирана е възможността за цветно детектиране на влажност при стайна температура с помощта на тънки филми от хидрофилни катионни блок съполимери с различен състав и дебелина. Диблокови съполимери със състав поли[(етилен оксид)-блок-(N,N-диметил акриламид)] (ПЕО-*b*-ПДМАА), като ПДМАА блокът е модифициран с различни количества кватернерни амониеви групи, са синтезирани чрез редукционно-окислителна съполимеризация във водна среда. Силициевы шайби и стекове на Браг са използвани като подложки за отлагане на тънки полимерни филми с дебелина в диапазона 50-200 нм чрез центрофужно нанасяне. Количествено е определена промяната на цвета чрез изчисляване на CIE тристимулни стойности на цветните координатите (XYZ стойности), като са използвани спектрите на отражение на филмите, измерени при относителна влажност (RH) съответно 5 % и 97 %. Демонстрирано е и дискутирано влиянието на дебелината на филма, вида на подложката

и химическата модификация върху чувствителността към влага и промяната на цвета на филмите.