

Резюме
на основните резултати и приноси в научните
трудове на
гл. ас. д-р Ружа Георгиева Харизанова

Данните в справката се основават на представените 26 публикации:

- 24 публикации, неприложени към автореферата, от които 13 в български и международни списания с импакт фактор и 11 в пълен текст в международни списания без импакт фактор и сборници с доклади от национални и международни конференции.
- Автореферат за присъждане на научно-образователна степен “доктор”, към който са приложени 2 публикации, тематично свързани с горепосочените работи.

Основните резултати и научни приноси са свързани с набирането на нови данни и потвърждаването на вече известни хипотези при:

- проучване възможностите за синтез, изследване кристализационното поведение, микроструктурата и изучаване влиянието на микроструктурата върху електричните и магнитни свойства на стъкла и стъклокерамики в многокомпонентни оксидни системи с висока концентрация на преходни 3d-метали.

- изследване структурата и някои физически характеристики на метални материали.

Тези приноси имат фундаментално-приложен характер и могат да се обединят както следва:

I. Приноси при изследване на фазообразуването, микроструктурата, кинетиката на кристализация, термофизичните, електрични и магнитни свойства на продуктите на синтеза в многокомпонентни системи с участието на оксиди на един или повече 3d-преходни метали

1. За първи път е проучена възможността за синтезирането на стъкла в системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ със съдържание на железен оксид над 5 мол%. Изследвана е микроструктурата и нейното влияние върху електричните свойства на получените материали [A.3, A.4, A.8, B.16, B.18].

1.1 За синтезираните от изходната суровина Fe_2O_3 образци е установено, че са аморфни до 15 мол% Fe_2O_3 , както за случая на кисели, така и за основни стъклени матрици, докато при използването на $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ като изходна суровина стъклообразуване се наблюдава до 25 мол% $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$.

1.2 При изследване микроструктурата на образците от разглежданата система, за които се наблюдава кристализация в процеса на охлаждане на стопилката, се установи че, основните образувани кристални фази са магнетит и хематит. За първи път е наблюдавана комбинация от растящи заедно кристали от магнетит и хематит, което е установено с използване на сканираща електронна микроскопия с приставка за анализ на продуктите от дифракцията на обратно разсеяни електрони (EBSD) [A.2, A.8]. Потвърдена е хипотезата, че фазовият състав на получените кристали, а също така

количеството и видът на формираната кристална фаза зависят от масата на стопилката и скоростта на охлаждане.

1.3 Изследванията на електричните свойства по метода на импедансната спектроскопия показват, че електропроводимостта нараства с увеличаване на концентрацията на Fe_2O_3 [A.3, A.4, B.16, B.18]. Проследена е взаимовръзката между химичен състав, микроструктура и способността за електропровеждане на синтезираните материали. Съгласно проведените експерименти е установено, че стъклата от системата са изолатори при стайна температура и проявяват полупроводящи свойства при температури над 100°C . При наличие на кристална фаза и за концентрации ≥ 20 мол% Fe_2O_3 се наблюдава скокообразно нарастване и надвишаване на перколационния праг на проводимостта [B.16, B.18].

1.4 Доказано е за първи път, че присъствието на CaO в концентрации, съизмерими с тази на Na_2O , води до подтискане на йонната компонента на електропроводимостта и доминираща електронна проводимост за изследвания температурен и концентрационен интервал. Установена е силна зависимост на микроструктурата, а оттам и на електропроводимостта от термичната история на образците [A.4, B.16, B.18].

1.5 За първи път за стъклата от разглежданата система са изчислени средните разстояния между съседните Fe йони и е проследено как те зависят от концентрацията на желязния оксид и изходните суровини – редуциращи и окислителни условия на топене. От сметите импедансни спектри са определени обемните съпротивления и е изчислена активиращата енергия за електронната проводимост. Направен е извод, че съгласно получената стойност на фактора на тунелиране, процесът на електропровеждане може да се определи за изследвания температурен и честотен интервал като неадиабатен, термично активиран хопинг на малки полярони [A.3]. Показано е, че всички изучавани състави имат Арениусов тип зависимост на електропроводимостта от температурата и отрицателен температурен коефициент на съпротивлението, т.е. полупроводникови електрични свойства. Доказано е, че температурната зависимост на специфичната електропроводимост доминира над честотната за изучените температурен и честотен интервали [A.3, B.16, B.18].

2. Изучено е влиянието на добавен втори стъклообразувател към силикатни системи с висока концентрация на железен оксид - системите $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [A.6, A.11, A.13, B.15, B.17, B.19, B.20].

2.1 Установено е възникване на фазово разслояване и кристализация на магнетит в образуваните отслоени капки, което потвърждава формулираната от Vogel теория за боросиликатни системи. В разглежданите състави за първи път е потвърдена вече доказаната за подобни съставни оксидни системи хипотеза, че в разслоените капки се натрупват модификаторите на стъклената мрежа (Димитриев, Кашчиева, Vogel, Ehrh). В настоящия случай това са Fe йоните, както е наблюдавано в сходни изследвания на Vogel и Ehrh. При охлаждане на стопилката в капкообразните разслоени области, които са обогатени на желязо, кристализира кубичен магнетит със среден размер 30-40 nm [A.6, B.15, B.17, B.19].

2.2 Проверена и потвърдена е възможността за контрол на размера на разслоените капки чрез промяна на съотношението в концентрациите на амфотерния по отношение на стъклообразуването Al_2O_3 и модификатора Na_2O , т.е. чрез контрол на вискозитета на стопилката [A.6, A.11, A.13, B.15, B.17, B.19].

2.3 За първи път са изучени електричните и магнитни свойства на стъклокерамиките в системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установено е, че получените наноразмерни кристали на магнетита със среден размер около 30 nm са суперпарамагнитни при стайна температура. Отделните капкообразни области (със субмикронни размери от 200 до 800 nm) проявяват монодоменни магнитни свойства, като съответните хистерезисни криви добре се фитват с функция на Ланжвен [A.11].

2.4 Замяната на Na_2O с K_2O в системата $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ позволява получаването на по-малки по размер капкообразни разслоени области със среден размер 100-150 nm. В тях отново кристализира кубичен магнетит със среден размер 10-20 nm, което е установено с използване на методите на рентгенофазовия анализ, Мьосбауеровата спектроскопия и електронната микроскопия. За първи път са изследвани магнитните свойства на получените материали в зависимост от температурата с помощта на SQUID магнитометър и е констатирано суперпарамагнитно поведение.

Определени са основните параметри на получените хистерезисни криви - коерцитивна сила, намагнитеност на насищане и остатъчна намагнитеност [A.13].

2.5 За изследване на магнитните свойства на образци от системата $K_2O/Al_2O_3/SiO_2/B_2O_3/Fe_2O_3$ допълнително е използвана температурно зависима магниторелаксометрия (temperature-dependent magnetorelaxometry - TMRX), за да се получи информация за релаксационното поведение на магнитните моменти на получените сферични магнитни частици и за температурната зависимост на намагнитеността на насищане и остатъчната намагнитеност. Въз основа на проведените TMRX-измервания е направен извод, че между отделните частици съществуват магнитни взаимодействия [A.13].

3. В рамките на системите $Na_2O/MnO/SiO_2/Fe_2O_3$ и $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2/B_2O_3/V_2O_5/Fe_2O_3$ е проследено влиянието на втори преходен метал, манган или ванадий, върху способността за стъклообразуване, микроструктурата, а оттам и върху стойностите на електропроводимостта [A.7, A.9, A.10, A.12, B.20, B.22-25].

3.1 Определени са термофизичните свойства на синтезираните материали – температури на стъклообразуване, кристализация и топене. Установено е, че присъствието на манган не води до съществено стабилизиране на стъклената структура и намалява електропроводимостта в сравнение с аналогичните състави с CaO. Наблюдавано е, че замяната на CaO с MnO води до получаването в съответните материали на различни като морфология и с потенциално интересни магнитни свойства шпинелни фази. За изследване на получените стъклокерамики са използвани рентгенофазов анализ и атомносилов микроскоп с магнитна игла (MFM) [A.7, B.22].

3.2 Наблюдавано е, че способността за стъклообразуване в разглежданата система се влияе от вида на изходните суровини, с които се внася железният оксид. Установено е, че за получените с използване на $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ материали стъклообразуване се наблюдава при по-високи концентрации на желязото. Показано е, че склонността към спонтанна кристализация при охлаждане на стопилката за случая на високи концентрации на железния и

манганов оксид може да се подтисне чрез увеличаване съдържанието на Na_2O [A.7, B.22, B.23].

3.3 За първи път е установено, че в системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ не е необходимо добавянето на редуциращи агенти за получаването на магнетит, без съпътстваща кристализация на хематит, в процеса на охлаждане на стопилката [A.7, A.9, A.10] или след прилагане на подходящи програми температура-време върху стъклата от системата [A.9, A.10, A.12, B.23-B.25].

3.4 Изследвани са процесът на кристалообразуване, кинетиката и механизмът на нарастване на получените съставни core-shell наноразмерни кристали в отгретите при различни условия стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [A.9, A.12, B.24, B.25]. За съставите, които имат по-кисел характер (повече SiO_2) и са стопени при редуциращи условия в широк температурен интервал се наблюдава образуване на една кристална фаза – съставни наноразмерни шпинелни кристали на базата на Fe, Mn и O. За съставите с по-основен характер (по-малко SiO_2 и повече Na_2O) допълнително на шпинела се образува втора кристална фаза, $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ при еднакви концентрации на желязния оксид и схема на термично третиране [A.9, A.10, B.23, B.24].

3.5 С използване на метода на малкоъгловото и аномалното малкоъглово разсейване (SAXS, ASAXS) е установено, че в получените core-shell структури ядрото е обогатено на Fe – състои се на практика от магнетит, а обвивката е съставена от Mn, Fe-съдържаща фаза от типа на якобита [A.12]. За настоящата система е проверена изказаната вече хипотеза (Rüssel, Аврамов, Гугов), че нарастването на кристалите се самовъзпрепятства от образуващия се около тях кристализационен двор, който е обеднен на кристализиращите елементи и обогатен на стъклообразувателите. Резултатите от електронномикроскопските анализи и обработката на SAXS данните потвърждават съществуването на слой, обеднен на кристализиращите елементи, който се характеризира с по-голям вискозитет и затруднява дифузията на йоните, участващи в кристалната фаза [A.9, A.10, B.23, B.24]. Наблюдавано е получаване на сферолитни кристали с размери 10-80 nm [A.10, A.12]. Построяването на кинетичната крива на нарастване на кристалите потвърждава изказаната хипотеза за самовъзпрепятстваща се (self-constrained) кристализация в разглеждания състав [A.9, A.10].

3.6 С помощта на вибрационен магнитометър за първи път са изследвани магнитните свойства на стъклокерамиките, получени чрез отгряване на стъкла от манган-съдържащата система при различни температури за различни времена. Снети са зависимостите на намагнитеността на избрани образци от температурата. Установено е, че при стайна температура хистерезисните криви на съставните Fe, Mn-базирани нанокристали отговарят на суперпарамагнитни или парамагнитни свойства в зависимост от приложената при кристализацията термична програма [A.10].

3.7 Добавянето на ванадий като втори преходен метал за системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ не води до увеличаване на електропроводимостта спрямо същите състави без ванадиев оксид, но намалява температурата на топене на системата. В синтезираните образци отново се наблюдава фазово разслояване и кристализация на кубичен магнетит в разслоените капки. Рентгенофазовият анализ показва, че в системата с ванадий се появява хематит като втора кристална фаза при температури на топене около 1300-1350°C за едни и същи изходни състави [B.20]. С използване метода на Рамановата спектроскопия е направен фазов анализ на получените кристали и е установено предимно наличието на магнетит, но и на известно количество хематит. Варирането на отношението $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ не води до забележима промяна в размера на наблюдаваните капкообразни области или до промяна във вида на кристализиращата фаза [B.20].

4. Изучени са възможностите за получаване на стъкла и стъклокерамики в системата $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ и са изследвани микроструктурата и електричните свойства на синтезираните материали.

4.1 За първи път са получени аморфни образци в системата $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ за концентрации на литиевия ниобат до 80 мол%. В тези стъкла след подходящо термично третиране кристализира фероелектричната фаза LiNbO_3 . Изследването на микроструктурата на синтезираните стъкла показва, че те са фазово разслоени. Получените стъклокерамики, независимо от използвания режим на термично третиране, се отличават с висока степен на кристализация на литиево-ниобатната фаза. При по-високи температури на отгряване (над 900°C) се появява и малко количество кристобалит [B.21].

4.2 Диелектричните свойства на получените стъкла и стъклокерамики са изследвани с използване метода на импедансната спектроскопия. Установено е, че получените стъклокерамики са с високо обемно съдържание на кристалната фаза и като резултат имат относително високи диелектрични константи. Снети са честотните и температурни зависимости на диелектричните константи и е показано, че те се подчиняват на предсказаното от теорията [A.5].

5. Изучени са възможностите за получаване на стъкла и стъклокерамики в системата $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

5.1 В посочената система успешно са синтезирани инверсни стъкла с използване на конвенционална технология за стапяне на суровините. Получените материали са аморфни и съдържат под 30 мол% стъклообразуващи оксиди. Определени са характеристикните температури чрез ДТА, след което е избрана подходяща програма за термично третиране [B.26].

5.2 След проведеното отгряване са получени стъклокерамики, в които с помощта на ренгенофазов анализ е определена кристализиращата фаза - BaTiO_3 . СЕМ и СЕМ/EDAX анализите на получените стъклокерамики показват кристализация на сферолити от кубичен BaTiO_3 с високо обемно съдържание на кристалите. Електронномикроскопският анализ на микроструктурата показва, че с нарастване броя на кристалитите отделните сферолити се допират и образуват свързани структури. Констатирано е, че добавянето на Fe_2O_3 към състава в разглеждания концентрационен диапазон не влияе забележимо върху вида и симетрията на получената модификация на BaTiO_3 [B.26].

II. Приноси при изследване на структурата и физическите характеристики на метални материали

6. За първи път са изследвани химичният състав и кинетиката на възникване и нарастване на оксидните филми, получени върху повърхността на мартензитна стомана тип MANET с високо съдържание на хром,

разработена като потенциален радиационноустойчив материал за изграждането на ядрени реактори [A.1].

6.1 Чрез директна термична обработка при 600°C за различни времена на задържане във въздушна и водородна атмосфера върху повърхността на стоманата тип MANET са получени различни по дебелина, фазов състав и структура защитни оксидни слоеве.

6.2 Фазовият състав и структурата на полученото защитно оксидно покритие са изследвани с помощта на рентгенофазов анализ и ядрените методи обратно Ръдърфордско разсейване (RBS) и изследване продуктите на ядрени реакции (NRA). Използвана е специализираната компютърна програма SIMS, предоставена от Radiation Centre of Birmingham University, UK, за да се фитнат получените от RBS и NRA данни. Резултатите от фита позволяват определянето на елементния състав и разпределението по дебелина на елементите в получения оксиден слой.

6.3 Установено е, че при окисляването на MANET на въздух при стайна температура и при 600°C възниква сложна трислойна структура на оксидния повърхностен филм от типа (гледано от повърхността навън): M_2O_3 (триклинна симетрия), M_3O_4 (шпинелен тип структура), M_2O_3 (кубична симетрия), където М е смес от елементите Fe, Cr, Mn и Mo.

6.4 Окисляването на стоманата във водородна атмосфера също води до формиране на сложносъставен оксиден филм, в който липсва междинният шпинелен слой. Отгряването на стоманата в кислороднодефицитна атмосфера е свързано с формирането на кислородни ваканции в получените оксидни слоеве.

6.5 Доказано е, че и в двата разгледани случая получените оксидни слоеве са обогатени на Mn спрямо Fe и Cr, поне по отношение на състава на самата стомана. Установено е, че кинетиката на изотермно повърхностно окисление на стоманата MANET на въздух не следва прост параболичен закон през целия окислителен процес. Наблюдаваният сложен закон за нарастване на оксидното покритие с времето е резултат от различната скорост на дифузия на отделните метални йони и присъствието на повърхността на нарастващия многослоен филм.

7. С използване метода на молекулярната динамика са направени компютърни симулации с цел изследване механизма на клъстерообразуване и нарастване на съставени от малък брой атоми метални клъстери в зависимост от избора на потенциалите на взаимодействие [B.14].

7.1 В рамките на приближението на метода на вградения атом е избран потенциал (embedded atom method potential) и за случая на метали с кубична стеноцентрирана елементарна клетка е направено заключение, че в зависимост от броя на атомите в клъстера при охлаждане могат да възникнат различни структури от типа на икосаедъра на Маскау.

7.2 Резултатите от проведените симулации показват, че при увеличаване броя на изграждащите клъстера атоми над 600, локален минимум на потенциалната енергия на многочастично взаимодействие се получава за стеноцентрираната кубична структура, а не за структури от икосаедричен тип.

СПИСЪК
на публикациите на гл. ас. д-р Ружа Георгиева Харизанова
/с курсив и подчертаване са отбелязани публикациите, приложени към
автореферата/

А. Списания с импакт фактор:

A.1. I. Iordanova, K. S. Forcey, **R. Harizanova**, Y. Georgiev, M. Surtchev, Investigation of structure and composition of surface oxides in a high chromium martensitic steel, J. Nuclear Materials 257 (1998) 126-133.

A.2. G.Völksch, **R.Harizanova**, C.Rüssel, S.Mitsche, P.Pölt, Crystallization of high iron containing silicate glasses – electron microscopy investigation, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 77C (2004) 438-441.

A.3. **R.Harizanova**, R. Keding, C. Ruessel, Electric conductivity of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, J. Non-cryst. Sol. 354 (2008) 65-71.

A.4. **R. Harizanova**, R. Keding, G. Völksch, C. Rüssel, Effect of the thermal history on the conductivity in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Phys. Chem. Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B 49 (2008) 177-181.

A.5. P. Prapitpongwanich, **R. Harizanova**, K. Pengpat, C. Rüssel, Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ glasses, Mat. Lett. 63 (2009) 1027-1029.

A.6. **R. Harizanova**, G. Völksch, C. Rüssel, Microstructures formed during devitrification of $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses, J Mater Sci 45 (2010) 1350-1353.

A.7. **R. Harizanova**, G. Völksch, C. Rüssel, Crystallization and microstructure of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Mater. Res. Bull. 46 (2010) 81–86, doi:10.1016/j.materresbull.2010.09.036.

A.8. W. Wisniewski, **R. Harizanova**, G. Völksch, C. Rüssel, Crystallisation of iron containing glass–ceramics and the transformation of hematite to magnetite, CrystEngComm 13 (2011) 4025–4031, doi: 10.1039/c0ce00629g.

A.9. **R. Harizanova**, I. Gugov, C. Rüssel, D. Tatchev, V. S. Raghuwanshi, A. Hoell, Crystallization of (Fe, Mn)-based nanoparticles in sodium-silicate glasses, J Mater Sci: Size Dependent Effects 46 (2011) 7169–7176, doi: 10.1007/s10853-011-5840-x.

A.10. **R. Harizanova**, I. Gugov, C. Rüssel, BCC3169'Crystallization behaviour and magnetic properties of sodium-silicate glasses containing iron and manganese oxide', Bulgarian Chemical Communications –accepted march 2012

A.11. C. Worsch, P. Schaaf, **R. Harizanova**, C. Rüssel, Magnetisation effects of multicore magnetite nanoparticles crystallized from a silicate glass, J Mater Sci 47 (2012) 5886-5890

A.12. V. S. Raghuwanshi, D. Tatchev, S. Haas, **R. Harizanova**, I. Gugov, C. Rüssel, A. Hoell, Structural analysis of magnetic nanocrystals embedded in silicate glasses by SAXS, J Appl Cryst 45 (2012) 644-651, doi:10.1107/S002188981202064X

A. 13. C. Worsch, M. Büttner, P. Schaaf, **R. Harizanova**, C. Rüssel, F. Schmidl, P. Seidel, Magnetic properties of multicore magnetite nanoparticles prepared by glass crystallisation, J Mater. Sci, doi: 10.1007/s10853-012-7009-7 (in print)

Б. Списания без импакт фактор и сборници с материали от национални и международни конференции:

B.14. **R. Harizanova**, Molecular static relaxation simulation study of small clusters by using embedded atom method potentials, Rapidly Quenched and Metastable Materials - *Supplement to the Proceedings of the 9th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Bratislava, 1996*, edited by P. Duhaj,

P. Mrafko and P. Svec, Elsevier, Amsterdam, Mat. Sci. and Engineering A (1996) 147-149.

B.15. **R. Harizanova**, G.Völksch, C.Rüssel, Phase separation and crystallisation in high iron containing borosilicate glasses, NATO Science series: Functional Properties of Nanostructured Materials, Ed.: R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2006, p.169-172.

B.16. **R. Harizanova**, R.Keding, C.Rüssel, Conductivity and its dependence on the thermal history in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Proceedings of the Third Balkan Conference on Glass Science and Technology/ 15th Conference on Glass and Ceramics, 26 - 30 September 2005, Varna (Bulgaria), p. 454-459.

B.17. **R. Harizanova**, Crystallization behaviour of high iron-containing borosilicate glasses, Сборник доклади от Четвърта национална младежка научно-практическа сесия 2006, 19-21 Май, 2006г., София, стр. 182-187.

B.18. **R. Harizanova**, R.Keding, G.Völksch, C.Rüssel, Influence of the composition and the thermal history on the microstructure and conductivity in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Nanoscience and Nanotechnology, 6, Eds.: E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2006, p. 188-190.

B.19. **R. Harizanova**, Investigation of the microstructure of borosilicate glasses containing transition metal oxides, Proceedings of the International Scientific Conference UNITECH'06, 24 - 25 November 2006, Gabrovo (Bulgaria), Vol. III, p. 381-384.

B.20. **R. Harizanova**, Phase separation and crystallization in borosilicate glasses containing transition metal oxides, Nanoscience and Nanotechnology 7, Eds. E. Balabanova and I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2007, p. 153-155.

B.21. P. Prapitpongwanich, **R. Harizanova**, C. Rüssel, K. Pengpat, Transparent glass ceramics from $65\text{LiNbO}_3\text{-}35\text{SiO}_2$ glass composition, Advanced Materials Research 55-57 (2008) 313-316.

B.22. **R. Harizanova**, C. Rüssel, Conductivity and its dependence on the microstructure in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Proceedings of the Fourth Balkan Conference on Glass Science and Technology/ 16th Conference on Glass and Ceramics, 27 - 30 September 2008, Varna (Bulgaria), p. 284-289.

B.23. **R. Harizanova**, I. Gugov, Nanocrystallization in silicate glasses containing iron and manganese oxide, Nanoscience and Nanotechnology 9, Eds.: E. Balabanova, I. Dragieva, BPS Ltd., Sofia, 2009, p. 179-181.

B.24. **R. Harizanova**, V. S. Raghuwanshi, D. Tatchev, I. Gugov, A. Hoell, C. Rüssel, Synthesis and phase composition of Fe/Mn containing nanocrystals in glasses from the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, NATO Science for Peace and Security Series - B: Physics and Biophysics, Volume: Nanotechnological Basis for Advanced Sensors, Eds.: J. P. Reithmaier, P. Paunovic, W. Kulisch, C. Popov, P. Petkov, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2011, p. 249-254.

B.25. **R. Harizanova**, I. Gugov, C. Rüssel, D. Tatchev, V. S. Raghuwanshi, A. Hoell, Synthesis and phase composition of nanosized particles in iron-containing silicate glasses, oral presentation at the Seventh National Conference on Chemistry/ International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria, <http://7ncc.unionchem.org/presentations/7NCC-1-O1-R%20Harizanova.pdf>

B.26. L. Vladislavova, **R. Harizanova**, S. Vasilev, I. Gugov, Synthesis, Phase composition and microstructure of glasses and glass-ceramics in the system $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Advances in Natural Science: Theory and Applications 1 (2012) 89-94.

B. Автореферат за присъждане на научно-образователна степен “доктор”

C. 27. **Р. Харизанова**, Автореферат към дисертация на тема “Електропроводимост на стъкла с висока концентрация на желязо”, защитена на 04.05.2005г.