

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

за участие в конкурса за заемане на академична длъжност „Доцент“ по научна специалност 4.1 Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя), обявен от ХТМУ в ДВ брой 14 /18.02.2022, представени от гл. ас. д-р инж. Ани Ангелова Стоилова

Публикационната активност, с която участвам в конкурса за заемане на академична длъжност „Доцент“, включва общо 21 статии, като 13 от тях са в списания с импакт фактор (общ $IF=23.22$) и 8 в реферирани и индексирани издания без импакт фактор. Те са резултат от съвместна работа с колегите в научно-изследователските колективи на проф. Пламен Петков (ХТМУ) и проф. Димана Назърова (ИОМТ-БАН). Научните изследвания, представени в тези публикации, са в областта на:

(1) Получаване на нови, поляризационно чувствителни материали и изучаване на тяхната структура и свойства.

(2) Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани.

Приносите по направление (1) могат да бъдат класифицирани като такива с фундаментален характер и с приложна насоченост в областта на получаването на нови оптични материали на основата на халкогенидни стъкла или азобензени. Резултатите по направление (2) имат своя фундаментален принос в натрупването на статистика за изменението на поляризираната светлина при разпространението ѝ в хистологични препарати, на основата на която се разработват нови, неинвазивни методи за медицинска диагностика. Изследванията по направление (2) имат и своя приложен характер в демонстрирането на възможността, след подходяща реконструкция на изображения получени с поляризирана светлина, да се визуализират с по-добър контраст патоморфологични изменения в тъканите на човек вследствие на различни заболявания.

I. Приноси с фундаментален характер:

По направление (1): Получаване на нови, поляризационно чувствителни материали и изучаване на тяхната структура и свойства

- Синтезирани са обемни халкогенидни материали от системите Ge-Se-In, Ge-Se-B и Ge-Te-Cu със състав, който не е докладван в научната литература [Публикации: 5_6a, 10_6g].
- Изучена е структурата на новосинтезирани обемни стъклообразни материали със състав $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{85}\text{B}_{15}$ и $(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{85}\text{In}_{15}$ чрез методите X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction, Extended X-Ray Absorption Spectroscopy и симулации по метода Reverse Monte Carlo [Публикации: 5_6a]. Основната структурна единица изграждаща получените халкогенидни стъкла е тетраедричен $\text{GeSe}_{4/2}$; Излишекът от селен води до образуването на хомополярни Se-Se връзки; При добавянето на индий, съответно на бор, се формират Se-In, респективно Se-B, връзки, като индият, съответно борът, се свързва преимуществено със селенови атоми от Se-Se веригите.
- Изучена е структурата на нови обемни халкогенидни материали от системата Ge-Te-Cu с помощта на рентгенов фазов анализ, който показва, че синтезираните материали са кристални и са изградени от GeTe_4 и CuTe_4 тетраедри и вериги телур. Определени са основни кристалографски параметри на идентифицираните фази [Публикация: 10_6g].
- Получени са нови тънкослойни материали за приложение в оптоелектрониката от новосинтезирани халкогенидни обемни образци [Публикации: 1_6g, 6_6g, 9_6g], както и композитни материали на основата на нови азо багрила, омрежени в

полимерна матрица [Публикации: 1_6a, 3_6a, 4_6a, 9_6a], и на азо полимера (poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo) benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt], по-долу обозначаван като PAZO, легиран с халкогенидни частици [Публикации: 11_6a, 10_6г] или с частици от нови метални комплекси [Публикации: 1_6a, 3_6г, 5_6г]. За получаването на слоевете са използвани различни методи-вакуумно термично изпарение, центрофужно нанасяне и електроразпръскване.

- Изследвана е кинетиката на изпарение и кондензация при отлагането чрез вакуумно-термично изпарение на тънки аморфни слоеве от системата Ge-Se-In. Определените енергии на изпарение и кондензация като функция от съдържанието на халкогенида са важен параметър за оптимизиране на условията за получаване на тънки слоеве с предварително зададени свойства [Публикация: 9_6г].
- Определени са оптични параметри, като показател на пречупване, коефициент на екстинкция, коефициент на абсорбция, широчина на забранената зона на нови халкогенидни тънкослойни материали [Публикация: 7_6a] и на композитни слоеве на основата на азо полимера PAZO, легиран с частици от новосинтезирани халкогенидни обемни материали или нови метални комплекси [Публикации: 1_6a, 11_6a, 3_6г, 10_6г].
- Предложена е нова минимизационна процедура за пресмятане на комплексния показател на пречупване на тънки слоеве от азо полимери [Публикация: 4_6г].
- Изследвана е кинетиката на фотоиндуцирано двулъчепречупване в тънкослойни материали от: Нови перилени диимидни азо багрила [Публикация: 3_6a]; Нови N-фталимид азо-азометинови багрила [Публикация: 4_6a]; Съполимери с различни тегловни съотношения на два мономера, които се различават по дължината на страничната верига, свързваща азокхромофора с главната полимерна верига [Публикация 8_6г]; Търговски достъпния PAZO полимер, легиран с халкогенидни частици [Публикация 10_6г] или с частици от нови метални комплекси на хидантоина [Публикация 5_6г].
- За първи път са докладвани резултати от изследване на кинетиката на фотоиндуцирано двулъчепречупване в слоеве на базата на шифови бази, характеризиращи се с тавтомерни превръщания [Публикация 9_6a].
- Установена е връзка между големината на фотоиндуцираното двулъчепречупване в изброените по-горе тънкослойни материали и вида и броя на хромофорните групи в молекулата им, присъствието на донорни или акцепторни заместители, омрежването на багрилото в матрица или легирането на азо полимера. В композитните слоеве, омрежени в матрица [3_6a], и в тези на основата на PAZO полимера, легиран с частици от метални комплекси на 3-амино-5,5'-диметилхидантоина [1_6a, 5_6г], е измерена по-висока стойност на максималното фотоиндуцирано двулъчепречупване в сравнение със слоевете, съдържащи само полимера. За композитните слоеве от новосинтезираните перилени диимидни азо багрила, които съдържат електронно донорни групи във фенилазо фрагментите [3_6a], е измерена по-висока стойност на максималното фотоиндуцирано двулъчепречупване в сравнение с тези, съдържащи електронно акцепторни групи. Присъствието на електронно акцепторни заместители в този случай води до по-бърз отклик. За слоевете от новосинтезираните багрила, съдържащи двете хромофорни групи $-\text{CH}=\text{N}-$ и $-\text{N}=\text{N}-$, са измерени по-ниски стойности на максималното двулъчепречупване в сравнение с тези, получени от багрилата съдържащи само $\text{N}=\text{N}-$ групата [4_6a]. За първи път е докладвано комбинираното влияние на азо ($-\text{N}=\text{N}-$) и азометиновата ($-\text{CH}=\text{N}-$) група върху двулъчепречувания ефект в анизотропни среди.

- Измерена е дифракционната ефективност в тънки аморфни халкогенидни слоеве от двойната система Ge-Se и от тройните системи Ge-Se-Ga (In). Установено е, че добавянето на трети компонент към двойната система Ge-Se води до нарастване на дифракционната ефективност. За слоевете, съдържащи индий, е измерена по-висока дифракционна ефективност в сравнение с тези, съдържащи галий [1_6г].

По направление (2): Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани

- Натрупана е статистика за изменението на поляризираната светлина при разпространението ѝ в хистологични препарати от бял и черен дроб с патоморфологични находки вследствие на различни заболявания [8_6а, 10_6а].

II. Приноси с приложен характер:

По направление (1): Получаване на нови, поляризационно чувствителни материали и изучаване на тяхната структура и свойства

- Осъществен е многократен оптичен запис в тънкослойни материали на основата на нови азо багрила [3_6а; 4_6а; 9_6а].
- Записани са поляризационни дифракционни решетки в композитни слоеве на основата на азо полимера PAZO, легиран с частици от нови метални комплекси на хидантоина, Cu(II) 3-amino-5,5'-dimethylhydantoin и Ni(II) 3-amino-5,5'-dimethylhydantoin [1_6а]. Установено е, че при концентрацията на частиците, при която се постига максимално двулъчепречупване, се наблюдава и най-висок релеф, както и че наред с анизотропната решетка в обема на средата се образува и повърхностен релеф.

По направление (2): Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани

- Получени са поляризационни изображения, визуализиращи патоморфологични изменения в хистологични препарати от бял и черен дроб на човек с по-висок контраст в сравнение с изображения, получени с неполяризирана светлина или преди реконструиране, целящо да ограничи приноса в крайното изображение на разсеяните от дълбочината на биологичния образец фотони [8_6а, 10_6а].

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

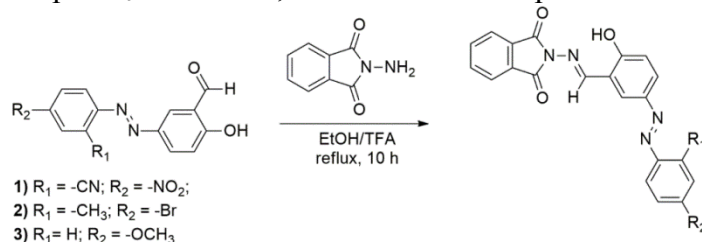
[1_6а] A. Stoilova, G. Mateev, D. Nazarova, L. Nedelchev, E. Stoykova, B. Blagoeva, N. Berberova, S. Georgieva, P. Todorov, Polarization holographic gratings in PAZO polymer films doped with particles of biometals” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 411, 2021, 113196, IF=3.982

По центрофужен метод са отложени композитни слоеве на основата на търговски достъпния азополимер PAZO (поли[1-[4-(3-карбокси-4-хидроксифенилазо) бензенсулфонамидо]-1,2-етанедил, натриева сол]), легиран с частици на един от следните два комплекса на преходните метали мед и никел с хидантоинови лиганди: Cu(II) 3-амино-5,5'-диметилхидантоин (CLP) и Ni(II) 3-амино-5,5'-диметилхидантоин (NLP). В получените слоеве са записани с помощта на He-Cd лазер с дължина на вълната 442 nm стабилни във времето поляризационни холографски решетки и е изследвана тяхната дифракционна ефективност. Изучено е влиянието на състава и концентрацията на легиращите частици върху параметрите на поляризационните холографски решетки. Установена е по-висока дифракционна ефективност и височина

на релефа при композитните слоеве в сравнение с нелигирания азополимерен слой. Постигната е ефективност на записа от 33,0% и височина на профила от 586nm за композитния слой легиран с 1 мас.% NLP частици. Сред образците, легирани с частици на Cu (II) 3-амино-5,5'-диметилхидантоин с най-голяма дифракционна ефективност, $\eta + 1 = 31,1\%$ и най-висока височина на профила, $h = 586 \text{ nm}$, е композитният слой, легиран с 2 мас.% CLP.

[2_6a] A. Georgiev, A. Stoilova, D. Dimov, D. Yordanov, I. Zhivkov, M. Weiter, Synthesis and photochromic properties of some N-phthalimide azo-azomethine dyes. A DFT quantum mechanical calculations on imine-enamine tautomerism and trans-cis photoisomerization, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 210, 2019, 230-244, IF=4.098

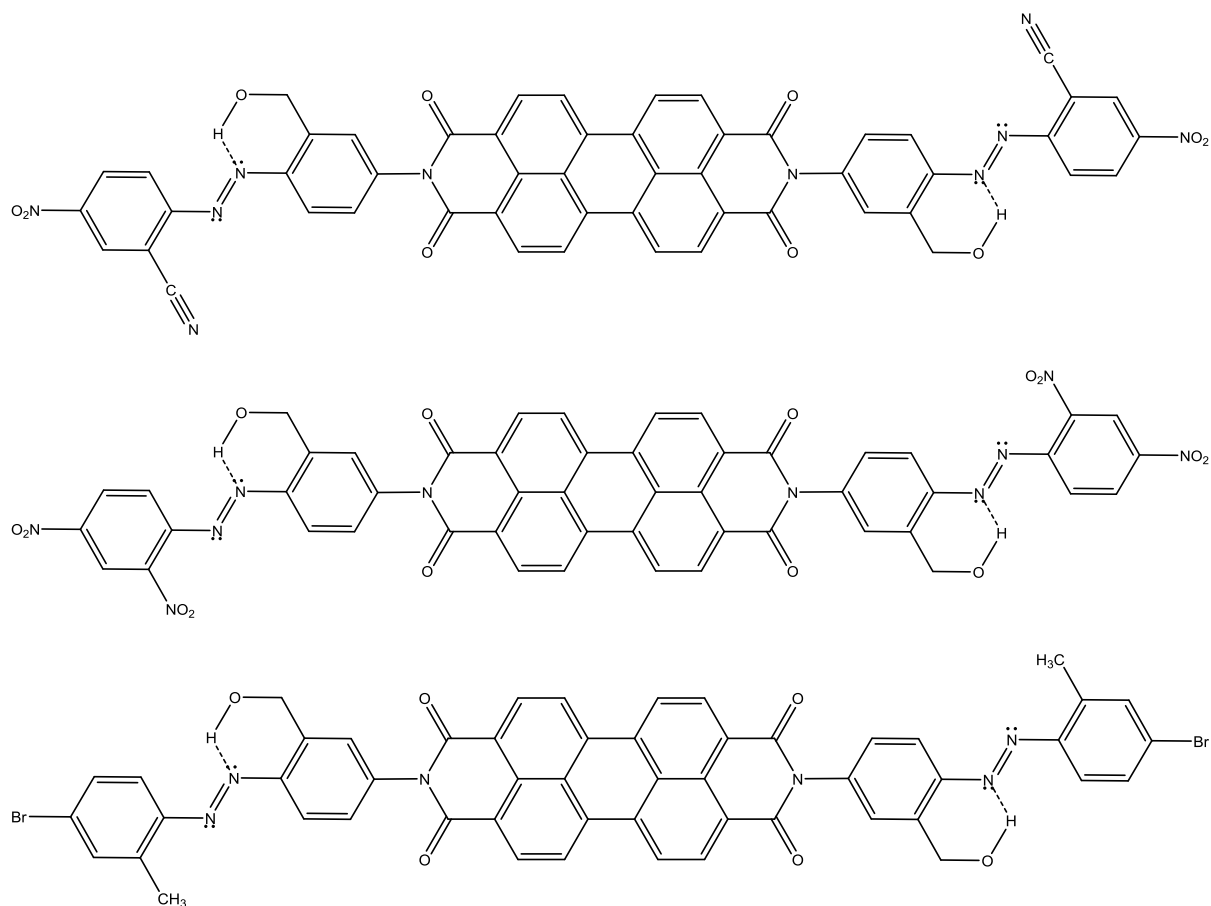
Синтезирани са три нови N-фталимид азо-азометинови багрила, за които са характерни процеси на тавтомерни превръщания с пренос на протон към азометиновата група ($-\text{CH}=\text{N}-$) и $\text{E} \rightarrow \text{Z}$ фотоизомеризация на азо групата ($-\text{N}=\text{N}-$) (Фиг. 1). Експериментално и теоретично е изследвано фотохромното поведение на трите багрила в разтворители с различна полярност. Проведена е лазерно индуцирана транс-цис-транс фотоизомеризация в разтвор на DMF и при стайна температура за оценка на степента на фотоизомеризация и фотостационарното състояние на новосинтезираните багрила. Най-висока степен на изомеризация показва багрилото, съдържащо $-\text{NO}_2$ и $-\text{CH}$ групи, приблизително 80% при $\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ nm}$, достигната след време на облъчване 60 min.



Фиг.1: Структура на синтезираните нови N-фталимид азо-азометинови багрила.

[3_6a] A. Georgiev, D. Dimov, A. Stoilova, F. Markova, D. Nazarova, Vapour deposited nanocomposite films of perylene bis azo-imides with improved photoresponsiveness by visible light, Optical Materials 89, 2019, 5-13, IF=2.779

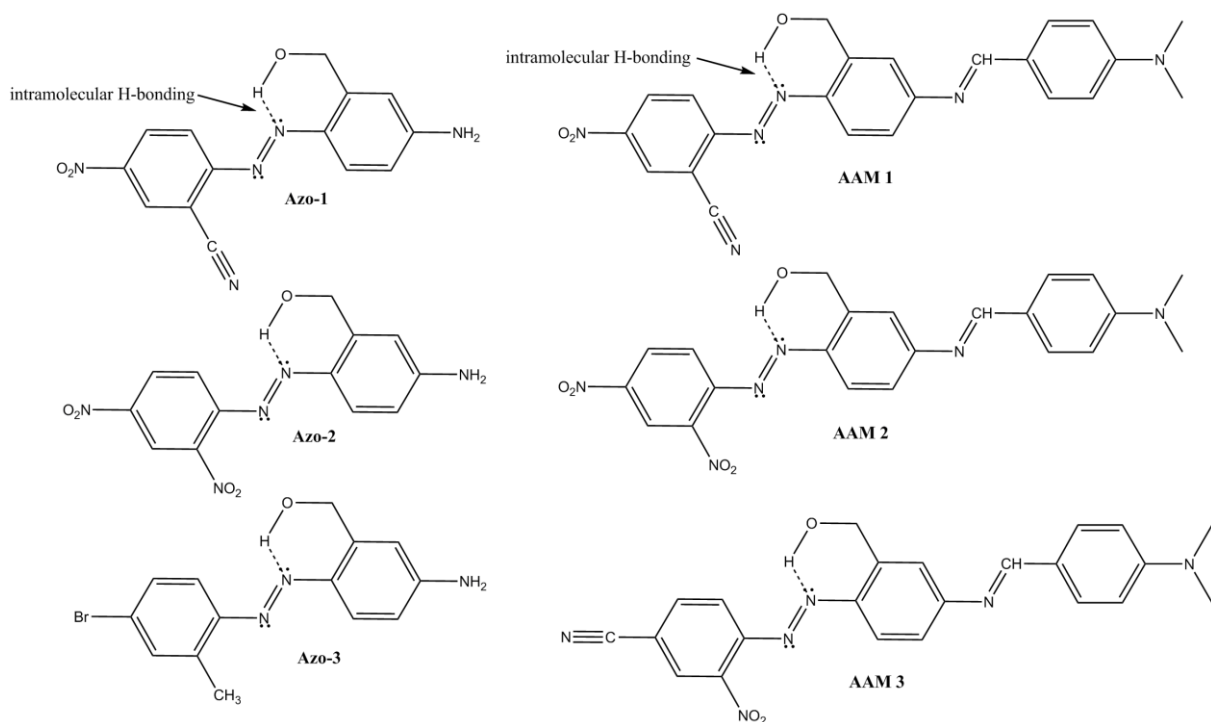
Чрез вакуумно-термично изпарение са отложени слоеве от три нови перилени диимидни азо багрила (PADs) със структура, показана на фиг. 2, както и композитни слоеве на тяхна основа, омрежени в полиимидна матрица. Проведени са квантово-химични изчисления за изучаване на структурата им, UV-VIS и флуоресцентен анализ, както и поляриметрични изследвания на кинетиката на фотоиндуцирано двулъчепречупване. Установено е, че филмите от новосинтезираните багрила, омрежени в полиимидна матрица, т. нар. “host-guest” система, имат по-висока оптична активност, като ефектът се засилва при повишаване на концентрацията на багрилото в матрицата. В композитните слоеве експериментално е демонстрирана възможността за осъществяването на няколко цикъла на запис-презапис при облъчване с видима светлина.



Фиг. 2: Структура на новосинтезираните перилен диимидни азо багрила.

[4_6a] A. Stoilova, A. Georgiev, L. Nedelchev, D. Nazarova, D. Dimov, Structure-property relationship and photoinduced birefringence of the azo and azo-azomethine dyes thin films in PMMA matrix, Optical Materials 87, 2019, 16-23, IF= 2.779

По центрофужен метод са получени композитни тънкослойни материали на основата на три нови 4-аминоазобензенови и три нови азо-азометинови багрила (фиг. 3), съдържащи различни електронно-акцепторни и електронно-донорни заместители на о- и р- място спрямо хромофорната група (push-pull структура), омрежени в PMMA матрица. Индуцирано е двулъчепречупване в слоевете при облъчване със светлина с дължина на вълната 355 и 422 nm. Максимално двулъчепречупване е измерено за слоя, съдържащ багрилото Azo-3, съответно $\Delta n_{\max} = 4.11 \times 10^{-3}$ при $\lambda = 355$ nm и $\Delta n_{\max} = 5.43 \times 10^{-3}$ при $\lambda = 442$ nm. Направена е връзка между структурата на багрилата и стойностите на фотоиндуцираното двулъчепречупване (Δn), измерено в слоевете в зависимост от хромофорните групи. Слоевете на багрилата, съдържащи двете хромофорни групи – $\text{CH}=\text{N}-$ и $-\text{N}=\text{N}-$ показват по-ниски стойности на максимално двулъчепречупване в сравнение с тези, съдържащи само $-\text{N}=\text{N}-$ група. Установено е също така, че багрилата, съдържащи само азо група имат по-висока стабилност на записа във времето в сравнение със слоевете на базата на азо-азометиновите багрила.



Фиг. 3: Структура на новосинтезираните 4-аминоазобензенови (Azo-1, Azo-2 и Azo-3) и азо-азометинови (AAM 1, AAM 2 и AAM 3) багрила.

[5_6a] Kaban I., P. J  v  ri, T. Petkova, P. Petkov, A. Stoilova, B. Beuneu, W. Hoyer, Atomic Structure of (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅B₁₅ and (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅In₁₅ Glasses, Nanotechnological Basis for Advanced Sensors, 195-202, 2009

По метода на директния еднотемпературен синтез в затворен обем са получени халкогенидни обемни образци със състав (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅B₁₅ и (Ge_{0.2}Se_{0.8})₈₅In₁₅. Структурата на новосинтезираните материали е изучена посредством спектроскопия на фината структура на прага на рентгеновото поглъщане (EXAFS), синхротронна рентгенова дифракция (XRD) и неутронна дифракция (ND). Експерименталните данни са сравнени с теоретични такива, получени чрез компютърна симулация по метода Reverse Monte Carlo, като е предложен модел за атомната структура на новосинтезираните материали съгласно, който: Основната структурна единица, изграждаща получените халкогенидни ст  кла е тетраедричен GeSe_{4/2}; Излиш  кът от селен води до образуването на хомополярни Se-Se връзки; При добавянето на индий, съответно на бор, се формират Se-In, респективно Se-B, връзки, като In, съответно B, се свързва преимуществено със селенови атоми от Se-Se веригите, а не със селенови атоми от GeSe_{4/2} тетраедри.

[6_6a] I. Mitov, A. Stoilova, B.Yordanov, D. Krastev, Technological research on converting iron ore tailings into a marketable product, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 121 (5), 2021, 181–186, IF=0.69

Материал от сгуроотвала на металургичния комбинат Кремиковци е преработен по три различни технологични схеми с цел получаването на железни палети с търговска стойност. Съставът на отпад  чния материал е изучен с помощта на XRD анализ. Съгласно първата технологична схема, железният концентрат е извлечен чрез комбиниране на два процеса на флотация с дешламация и магнитна сепарация. Втората схема включва четири последователни операции на магнитна сепарация съчетани със селективна магнитна флокулация. Третият технологичен път включва рядко използвания процес на обогатяване чрез магнетизиращо п  ржене, последван от

селективна магнитна флокулация, дешламация и магнитна сепарация. Железният концентрат, добит по трите технологични схеми, е пелетизиран на стандартен лабораторен дисков пелетизатор. Направена е оценка на всяка една от използваните технологии по отношение на масовия добив и качеството на добития железен концентрат. Установено е, че използвайки първите две технологични схеми може да се извлече само желязото със силни магнитни свойства. Третият технологичен път е по-скъп и труден за реализиране, но предлага по-висок масов добив на желязо.

[7_6a] P. Petkov, A. Stoilova, Y. Nedeva, E. Petkov, Optical behaviors of thin indium-containing chalcogenide films, Surface and Interface Analysis 42 (6-7), 2010, 1235-1238, IF=1.374

Изследвано е оптичното поведение на тънки слоеве от системата $(\text{GeSe}_5)_{1-x}\text{In}_x$, $x = 0; 5; 15$ и $20 \text{ mol.}\%$, получени чрез вакуумно-термично изпарение. Снети са спектрите на пропускане и отражение в интервала $400 \div 2500 \text{ nm}$ и са изчислени показателят на пречупване (n), коефициентът на екстинкция (k), коефициентът на абсорбция и оптичната широчина на забранената зона на отложените слоеве преди и след отгряване. Установено е, че стойностите на n и k намаляват с увеличаване дължината на вълната, като добавянето на индий води до слабо нарастване на стойностите на показателя на пречупване. Наблюдава се намаляване на широчината на забранената зона на тънките слоеве с увеличаване на концентрацията на индий, както и след термичното им отгряване.

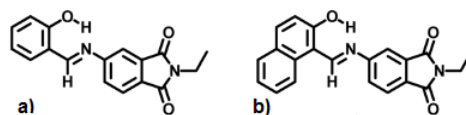
[8_6a] Stoilova, B. Blagoeva, D. Nazarova, E. Stoykova, N. Berberova-Buhova, L. Nedelchev, A. Machikhin, Visualization of pathologic changes in liver tissue via polarized light, accepted for publication in Optica Applicata, IF=0.673

Експериментално е изследвано изменението на поляризацията на светлината при разпространението ѝ в хистологични препарати от черен дроб на човек с различна диагноза. Резултатите показват възможност за използване на азимута и мощността на светлината като оптичен маркер за разграничаване на здрава от болна тъкан, както и за разпознаване на произхода на патоморфологичните изменения. С помощта на оптична система, предложена от Жак и Лий [Jacques et al. 1998], включваща източник на светлина, поляризатор, изследваната проба и анализатор, поставен пред CCD камера, който се завърта, за да позволи заснемането на изображения със светлина, поляризирана в равнини, успоредни (P_{par}) и перпендикулярни (P_{per}) на поляризационната равнина на падащата светлина, са получени след реконструиране по формулата $P_{\text{pol}} = (P_{\text{par}} - P_{\text{per}}) / (P_{\text{par}} + P_{\text{per}})$ поляризационни картини на посочените по-горе хистологични препарати, които осигуряват по-добър контраст в сравнение с нереконструирани изображения.

[9_6a] B. Blagoeva, A. Stoilova, D. Dimov, D. Yordanov, D. Nazarova, A. Georgiev, L. Antonov, Tautomeric influence on the photoinduced birefringence of 4-substituted phthalimide 2-hydroxy Schiff bases in PMMA matrix, Photochemical & Photobiological Sciences (2021) 20:687–697, IF=3.982

По центруфужен метод са отложени композитни слоеве на основата на две нови 2-хидрокси Шифови бази на 4-заместен фталимид (фиг. 4a и 4b), омрежени в РММА матрица. Предложен е енергетичен модел на фотоиндуцираното преобразуване между енол и кето тавтомерните форми и Z/E изомерите на молекулите на двете новосинтезирани вещества в основно и възбудено състояние на базата на проведени квантово-химични изчисления. Измерено е двулъчепречупването в слоевете при облъчване със светлина с подходяща дължина на вълната и вариране на мощността на

лазерния лъч. Най-висока стойност на двулъчепречупването е постигната за композитния слой, съдържащ азометиновата база, обозначена с (b) на фиг. 3, $\Delta n_{\max} = 2.8 \times 10^{-3}$, при $\lambda = 442 \text{ nm}$ и $P = 170 \text{ mW}$. Най-висока стабилност на записа, $\Gamma_{\text{after } 3 \text{ min}} = 99\%$, е постигната за същия слой, но при облъчване с 355 nm и $P = 8.7 \text{ mW}$. При композитния слой, съдържащ шифова база (a) от фиг. 4 се измерва значително по-ниска стойност на фотоиндуцирано двулъчепречупване, $\Delta n_{\max} = 1.3 \times 10^{-3}$, постигната при дължина на вълната 355 nm и мощност на записващия лазер 13.5 mW .



Фиг. 4: Структура на новосинтезираните шифови бази.

[10_6a] A. Stoilova, D. Nazarova, B. Blagoeva, V. Strijkova, P. Petkov, Polarized light for detection of pathological changes within biological tissues, Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats, 2020

С поляризационен микроскоп са получени изображения на хистологични препарати от бял дроб на човек, които след подходящо реконструиране показват добър контраст и ясно определяне на границите на изследваната патология, спрямо изображенията в режим на облъчване с неполяризирана светлина. За изследване на хистологичните проби е използвана и тъканна поляриметрия и е показано, че тъгълът на елиптичност, азимутът, мощността на светлината и степента на поляризация могат да се използват за разграничаване на патологични изменения в тъканни проби от бял дроб на човек вследствие на различни заболявания.

[11_6a] A. Stoilova, V. Lilova, V. Ivanova, Y. Trifonova, D. Dimov, Optical properties of electrospray deposited PAZO polymer films doped with $\text{GeTe}_4\text{-Cu}$ chalcogenide particles, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 57, 1, 2022, 126-131

Чрез електроразпръскване са получени композитни слоеве на основата на азо-полимера PAZO (poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt]), легиран с 1 мас.% частици от системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$, $x = 5, 10, 15$ и $20 \text{ mol.}\%$. Слоевете се отличават със силно развита повърхностна морфология при наблюдение с поляризационен микроскоп, като добавянето на халкогенидните частици води до образуването на пореста микроструктура. Определени са някои оптични параметри на тънките слоеве като коефициент на пропускане, коефициент на отражение, показател на пречупване, коефициент на абсорбция, коефициент на екстинкция и оптична широчина на забранената зона. Установено е, че абсорбцията на тези нови композитни материали е в резултат на недириктни, позволени електронни преходи ($\Gamma = 2$) и се извършва при енергия на фотона между 1.37 и 1.72 eV в зависимост от концентрацията на медта в халкогенидните частици.

[1_6r] Y. Trifonova, A. Stoilova, V. Ivanova, V. Lilova, P. Petkov, Se-based chalcogenide glasses as holographic media, Journal of Chemical Technology and Metallurgy 55 (4), 2020, 810-813

Синтезирани са обемни халкогенидни стъкла от двойната система Ge-Se и от тройната система Ge-Se-M ($M = \text{Ga}, \text{In}$). От получените материали, както и от чист селен, са отложени по метода на вакуумно-термичното изпарение тънки слоеве с дебелина $500 \text{ nm} \pm 5\%$. Изследвана е кинетиката на дифракционна ефективност на получените тънки

слоеве при запис с аргонов лазер с дължина на вълната 448 nm. Установено е съществено нарастване на дифракционната ефективност при добавянето на галий или индий към двойната система Ge-Se. Максималната дифракционна ефективност ($\eta_{\max}$), постигната в тънките слоеве от чист селен е $\eta_{\max}=0,45 \cdot 10^{-4}$ при мощност на лазерния лъч $P=5.0 \text{ kW/m}^2$ след 30 min време на облъчване. В слоеве на основата на Ge-Se е постигната $\eta_{\max}=0,7 \cdot 10^{-2}\%$ при мощност на лазерния лъч $P=3.5 \text{ kW/m}^2$ и време на облъчване ≈ 15 мин. Максимална дифракционна ефективност при слоевете, легирани с галий е постигната за образец със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{Ga}_{15}$, съответно $\eta_{\max} = 0,61 \%$ при $P=3.5 \text{ kW/m}^2$ и време на облъчване 20 min, а при слоевете, дотирани с индий, максималната ефективност на записа е постигната за образец със състав $\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$, съответно $\eta_{\max} = 0,74 \%$ при $P=3.5 \text{ kW/m}^2$ и време на облъчване 20 min.

[2_6r] A. Stoilova, A. Georgiev, D. Nazarova, L. Nedelchev, D. Dimov, P. Petkov, Development of Nanostructured Materials with CBRN Agents Sensing Properties, Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents, 2018, 499-507

Работата представя кратък обзор на възможностите за приложение на наноматериалите за детектиране на биологични агенти, класифицирани като биологично оръжие от категория А, както и на разработени на основата на азобензени сензори за регистриране на невротоксини, вируси при растенията и други биологични молекули.

[3_6r] V. Lilova, Y. Trifonova, A. Stoilova, S. Georgieva, P. Todorov, Optical properties of PAZO polymer composite films doped with particles of a novel copper hydantoin complex, accepted for publication in The Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021

Определени са оптични параметри на центрофужно отложени композитни слоеве на основата на азополимера PAZO легиран с частици $\text{Cu(II) 3-amino-5,5'-dimethylhydantoin}$ като коефициент на пропускане (T), коефициент на отражение (R), показател на пречупване (n), коефициент на абсорбция (α), коефициент на екстинкция (k) и оптична широчина на забранената зона (E_g). С увеличаване на концентрацията на легиращото вещество се наблюдава слабо намаляване на стойностите на T , R , n , k , α и E_g . Установено е, че абсорбцията на тези нови композитни тънкослойни материали е в резултат на неdireктни, позволени електронни преходи ($r = 2$) и се извършва при енергия на фотона в диапазона $2.57 \div 2.46 \text{ eV}$ в зависимост от състава.

[4_6r] N. Berberova, P. Sharlandjiev, A. Stoilova, L. Nedelchev, D. Nazarova, Optical constants of azopolymer PAZO thin films in the spectral range 320–800 nm, Journal of Physics: Conference Series 992 (1), 2018, 012019, IF=0.55

Предложена е минимизационна процедура за изчисляване на комплексния показател на пречупване на слой от азополимера PAZO, като за изходни данни са използвани спектрите на пропускане и отражение на тънкослойния материал в спектралния диапазон между 320 nm и 800 nm при нормално падане на светлината. Процедурата е базирана на решаването на набор от две нелинейни уравнения с две неизвестни-имагинерната и реалната част на показателя на пречупване, за всяка отделна дължина на вълната в изследвания диапазон. Обратната задача е решена като е използван т. нар. "trust-region-dogleg" алгоритъм, т. е. определянето на доверителен интервал в обхвата от стойности на n и k , в който оптичният отговор на слоя може да бъде апроксимиран чрез по-проста функция.

[5_6r] G. Mateev, A. Stoilova, D. Nazarova, L. Nedelchev, P. Todorov, S.Georgieva, Y. Trifonova, V. Lilova, Photoinduced birefringence in PAZO polymer nanocomposite films with embedded particles of biologically active metal complexes, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 6, 2019, 1123-1127

По центрофужен метод са отложени композитни слоеве на основата на азо-полимера PAZO, легиран с метални комплекси (Cu^{2+} и Ni^{2+}) на 3-амино-5,5'-диметилхидантоина при три различни концентрации на допанта, 1 мас.%, 2 мас.% и 5 мас.%. Изследвана е кинетиката на фотоиндуцирано двулъчепречупване в получените нови материали чрез стандартна поляриметрична схема, като е използван вертикално поляризиран He-Cd лазер (Kimmon Koka), излъчващ при $\lambda = 442 \text{ nm}$ ($P_{442} = 108 \text{ mW}$) и линейно поляризиран под 45° четящ лазер, DPSS laser (B&W TEK), $\lambda = 635 \text{ nm}$ ($P_{635} = 2 \text{ mW}$). Установено е нарастване на фотоиндуцираното двулъчепречупване с увеличаване на концентрацията на вградените в PAZO полимера метални производни на хидантоина, като при концентрация 5 мас. % на легиращото вещество Δn намалява. Образците показват относително високи стойности на остатъчно двулъчепречупване (над 91 %) и относително кратко време на отклик.

[6_6r] P. Petkov, A. Stoilova, T. Petkova, Nanoscaled chalcogenide films for optical applications, Dielectric Materials and Applications: ISyDMA'2016 1, 119, 2016

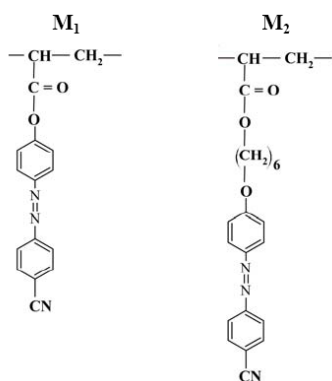
Работата представя сравнително разглеждане на оптичните свойства на тънки слоеве от системите $[\text{Ge}(\text{Se/Te})_5]_{1-x}\text{In}_x$, $x=5; 10; 15; 20; 25 \text{ mol.}\%$, получени чрез вакуумно-термично изпарение. Дискутирана е промяната в коефициента на абсорбция, показателя на пречупване, широчината на забранената зона, плътността, моларния обем и енергията на осцилация на тънките слоеве при добавянето на индий и след термичното им отгряване. И при двете системи се наблюдава линейно нарастване на плътността и моларния обем с увеличаване на концентрацията на добавения индий със слабо отклонение от тази тенденция при 10 mol.% In ($N_{\text{Co}}=3$). Увеличаването на концентрацията на индия води също така до изместване на абсорбционния ръб към по-дълговълновата част на спектъра, нарастване на показателя на пречупване и коефициента на абсорбция и намаляване на широчината на забранената зона. Отгряването на филмите води до значително нарастване на показателя на пречупване и намаляване на широчината на забранената зона.

[7_6r] Y. Trifonova, V. Ivanova, A. Stoilova, V. Lilova, Comparative analysis of some physico-chemical properties of the glassy systems $(\text{GeSe}_5)(100-x) \text{In}_x$ and $(\text{GeTe}_5)(100-x) \text{In}_x$, Bulgarian Chemical Communications 48 (4), 2016, 624-627, IF=0.4

Определени са някои физико-химични свойства, като плътност, компактност, моларен обем, брой атоми на връзка и пълна средна енергия на връзката, на обемни образи от халкогенидните стъклообразни системи $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $x=0$ и 5 mol.%. Телур съдържащият образец има по-голяма плътност в сравнение с този съдържащ селен. Промяна в плътността се наблюдава и при двете изследвани системи с добавянето на индий към тях; В системата Ge-Se добавянето на индий води до увеличаване на плътността, а в системата Ge-Te до намаляване. Образецът от системата Ge-Te-In се характеризира с по-малка компактност в сравнение с този от системата Ge-Se-In, по-голям моларен обем и по-голяма средна енергия на връзките при едно и също средно координационно число $Z_{\text{glassy}} = 2.37$. Добавянето на In към системите Ge-Se/Ge-Te води до стабилизиране на структурата на стъклото.

[8_6r] L. Nedelchev, D. Nazarova, V. Dragostinova, P. Petkov, A. Stoilova, Photoinduced anisotropy in a series of azobenzene copolymers, Bulgarian Chemical Communications 45, 2013, 145-148, IF=0.4

С цел оптимизиране параметрите на фотоиндуцираното двулъчепречупване в азополимери са синтезирани и изследвани съполимери с различни тегловни отношения на двата мономера, показани на фиг. 5, които се различават по дължината на страничната верига, свързваща азокхромофора с главната полимерна верига. Полимерът P1, изграден само от единия мономер, е аморфен, докато полимерът P2, който е съставен само от втория мономер, е течнокристален. Освен това са синтезирани още пет съполимера, описани от общата формула P1(100-x)P2(x), където x дава тегловното съдържание в проценти на втория мономер в крайния съполимер и $x = 0, 25, 40, 50, 60, 75, 100$. В резултат на това са получени следните седем полимера – P1, P1(75)P2(25), P1(60)P2(40), P1(50)P2(50), P1(40)P2(60), P1(25)P2(75), P2. От тях центрофужно са отложени тънки слоеве. В образците е индуцирано двулъчепречупване с помощта на вертикално поляризирана светлина (DPSS лазер) с дължина на вълната 473 nm ($I = 400 \text{ mW/cm}^2$). Измерени са основните параметри на фотоиндуцираното двулъчепречупване в тези полимери – максималната му стойност, времето на отклик и стабилността във времето – и е направено сравнение между тях. За хомополимера P2 ($\Delta n_{\text{max}} = 0,102$) е измерена максимална стойност на двулъчепречупването, а за съполимера P1(75)P2(25) най-кратко време на отклик. – 6 s.



Фиг. 5: Структура на изходните мономери.

[9_6r] A. Stoilova, P. Petkov, Y. Nedeva, B. Monchev, Kinetics of Ge-Se-In Film Growth, AIP Conference Proceedings 1203 (1), 2010, 398-402, IF=0.4

Изследвана е кинетиката на изпарение и кондензация при отлагането чрез вакуумно-термично изпарение на тънки аморфни слоеве от системата Ge-Se-In. Определени са енергиите на изпарение (Q_e) и кондензация (Q_c). Установено е, че добавянето на индий води до увеличаване на Q_e и Q_c , съответно до намаляване на скоростта на изпарение и кондензация. При образците от двойната система Ge-Se се наблюдава намаляване на енергията на изпарение и увеличаване на енергията на кондензация с нарастване на концентрацията на селен в тях. Установено е, че високото съдържание на селен в образците от тройната система улеснява кондензацията.

[10_6r] A. Stoilova, D. Dimov, Y. Trifonova, V. Lilova, B. Blagoeva, D. Nazarova, L. Nedelchev, Preparation, structural investigation and optical properties determination of composite films based on PAZO polymer doped with GeTe4-Cu chalcogenide particles, The European Physical Journal AP, 2021, 95, 30301, DOI: 10.1051/epjap/2021210104, IF=0.993

По центрофужен метод са отложени композитни слоеве на основата на азо полимера (poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt]), легиран с 1 мас.% частици от тройната халкогенидна система $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$, $x = 5, 10, 15$ и $20 \text{ mol.}\%$. Структурата на обемните халкогениди е изучена с помощта на рентгенов фазов анализ, който показва, че синтезираните от нас материали са кристални и са изградени от GeTe_4 и CuTe_4 тетраедри и вериги телур. Композитните слоеве имат микроскопски сходна морфология, като халкогенидните частици са разпределени под формата на сравнително големи кълстери. Определени са някои оптични параметри на отложените слоеве, като стойностите, получени за показателя на пречупване, коефициента на екстинкция, коефициента на абсорбция и оптичната широчина на забранената зона слабо се различават за отделните слоеве. Установено е, че абсорбцията на тези нови композитни тънкослойни материали произлиза от недиректни, позволени електронни преходи ($\Gamma = 2$) и се осъществява при енергия на фотона между 2.54 и 2.56 eV в зависимост от състава. За слоя, съдържащ частици $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{Cu}_{15}$ е установено нарастване на двулъчепречупването ($\Delta n_{\text{max}} \approx 0.09$) при облъчване с линейно поляризирана светлина с $\lambda = 442 \text{ nm}$ в сравнение с нелегирания азо-полимерен слой ($\Delta n_{\text{max}} \approx 0.07$).