

Резюмета на рецензирани публикации (на английски и български език)

на гл. ас. д-р Любомир Александров

представени за участие в конкурса в група от показатели В

Glass formation in the MoO₃–Nd₂O₃–La₂O₃–B₂O₃ system

L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev

In MoO₃–Nd₂O₃–B₂O₃ and MoO₃–Nd₂O₃–La₂O₃–B₂O₃ systems, glasses were obtained in the region between 20 and 30 mol% Ln₂O₃. A liquid-phase separation region was observed near the MoO₃–B₂O₃ side up to 20 mol% Ln₂O₃ (La, Nd). The amorphous phases were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), UV–VIS and infrared spectroscopy (IR). According to DTA data B₂O₃-rich glasses are stable up to 630 °C while glasses rich in MoO₃ are stable up to 430 °C. The glasses are transparent in the visible region. Structural models for the glasses network were suggested on the basis of IR spectral investigations. It was established that BO₃ (1380 cm⁻¹), BO₄ (1100–950 cm⁻¹) and MoO₄ (860 cm⁻¹) groups build up the glass network. MoO₆ units (band at 880 cm⁻¹) together with BO₃ units participate in the formation of the glass network with a high MoO₃ content (80–90 mol%).

Стъклообразуване в системата MoO₃–Nd₂O₃–La₂O₃–B₂O₃

Л. Александров, Р. Йорданова, Я. Димитриев

Получени са стъкла в системите MoO₃–Nd₂O₃–B₂O₃ и MoO₃–Nd₂O₃–La₂O₃–B₂O₃ в интервала между 20 и 30 мол.% Ln₂O₃. Област на течно-фазово разслояване се наблюдава в близост до системата MoO₃–B₂O₃ със съдържание на Ln₂O₃ до 20 mol% (La, Nd). Аморфните фази се охарактеризирани с рентгенова дифракция (XRD), диференциално термичен анализ (DTA), UV-VIS и инфрачервена спектроскопии (IR). Според данните от DTA анализа стъклата, богати на B₂O₃, са стабилни до 630 °C, докато стъклата, богати на MoO₃, са стабилни до 430 °C. Стъклата са прозрачни и пропускливи във видимата област. Предложени са структурни модели за аморфната мрежа на стъклата въз основа на IR спектралните изследвания. Установено е, че групите BO₃ (1380 cm⁻¹), BO₄ (1100–950 cm⁻¹) и MoO₄ (860 cm⁻¹) изграждат стъклената мрежа. MoO₆ единици (ивицата при 880 cm⁻¹)

заедно с BO_3 единиците участват във формирането на стъклената мрежа с високо съдържание на MoO_3 (80–90 mol%).

Boromolybdate glasses containing rare earth oxides

Y. Dimitriev, R. Iordanova, L. Aleksandrov, K. L. Kostov

Glasses in the $\text{MoO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ systems were obtained between 20 and 40 mol% Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$). A liquid phase separation region was observed near the $\text{MoO}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ side for compositions containing below 20 mol% Ln_2O_3 . New original glasses containing between 45 and 70 mol% ZnO were prepared in the $\text{MoO}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$ system. The amorphous phases were characterized by x-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), UV-VIS, infrared spectroscopy (IR), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). According to the DTA data, the thermal stability drastically decreased in glasses with a high MoO_3 content. Most of the glasses were transparent in the visible region. Structural models of the glass networks are suggested on the basis of IR and XPS spectroscopic studies. It was established that BO_3 (1380 cm^{-1}) and BO_4 ($1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) units and isolated MoO_4 ($870\text{--}840\text{ cm}^{-1}$) groups build up the borate glass network, while MoO_6 units (band at 880 cm^{-1}) form the molybdate glass network for compositions with a high MoO_3 content (80–90 mol%). Different types of microheterogeneities in the range of stable liquid phase separation were determined. The reason for the immiscibility was explained by the low tendency to generate mixed Mo--O--B bonds at the expense of B--O--B and Mo--O--Mo bridges.

Боромолибдатни стъкла съдържащи редкоземни йони

Я. Димитриев, Р. Йорданова, Л. Александров, К. Л. Костов

Получени са стъкла в системите $\text{MoO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, като съдържанието на лантанид варира между 20 и 40 mol% Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Област на разслояване се наблюдава близо до $\text{MoO}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ за състави, съдържащи под 20 mol% Ln_2O_3 . В системата $\text{MoO}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$ бяха получени нови оригинални стъкла, съдържащи между 45 и 70 mol% ZnO . Аморфните фази са охарактеризирани с рентгенова дифракция (XRD), диференциално термичен анализ (DTA), UV-VIS и инфрачервена (IR) спектроскопии,

рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и сканираща електронна микроскопия (SEM). Според данните от DTA анализа, термичната стабилност драстично намалява в стъклата с високо съдържание на MoO_3 . Повечето стъкла се характеризират с добра пропускливост във видимата област. Предложени са структурни модели на аморфните мрежи въз основа на IR и XPS спектроскопски изследвания. Установено е, че VO_3 (1380 cm^{-1}) и VO_4 ($1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) единици и изолирани MoO_4 групи ($870\text{--}840\text{ cm}^{-1}$) изграждат боратните стъкла, докато MoO_6 единици (ивицата при 880 cm^{-1}) изграждат мрежата на стъклата с високо съдържание на MoO_3 ($80\text{--}90\text{ mol}\%$). Определени са различни видове микрохетерогенности в диапазона на стабилно течно-фазово разслояване. Причината за несмесваемостта се обяснява с ниската тенденция за генериране на смесени връзки от типа Mo-O за сметка на B-O-B и Mo-O-Mo мостови връзки.

Structure study of $\text{MoO}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$ glasses by Raman spectroscopy and formation of $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ nanocrystals

L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev

Molybdenum oxide (MoO_3)-containing glasses of $x\text{MoO}_3\text{--}50\text{ZnO--}(50\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20, \text{ and } 30$) are prepared using a conventional melt quenching method, and the glass structure and crystallization behavior are clarified. It is found that the thermal stability against crystallization of the glasses decreases drastically with increasing MoO_3 content. The main valence of Mo ions in the glasses is found to be Mo^{6+} from X-ray photoelectron spectroscopy measurements. The Raman bands observed at 860 cm^{-1} and 950 cm^{-1} suggest that the coordination state of Mo^{6+} ions in the glasses is mainly $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedral units. All glasses examined in this study give the formation of $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ as the initial crystalline phase. In particular, $30\text{MoO}_3\text{--}50\text{ZnO--}20\text{B}_2\text{O}_3$ glass shows the bulk crystallization of $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ nanocrystals with a diameter of 5 nm. The crystallized glasses consisting of Eu^{3+} -doped ZnMoO_4 crystals are synthesized, and enhanced photoluminescence emissions (i.e., the quantum yield is 9%) due to the 4f transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0\text{--}4$) of Eu^{3+} ions is observed.

Структурно изучаване на стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ чрез раманова спектроскопия и формиране на нанокристали от ZnMoO_4

Л. Александров, Т. Коматцу, Р. Йорданова, Я. Димитриев

Стъкла съдържащи MoO_3 и стехиометричен състав $x\text{MoO}_3\text{-}50\text{ZnO}\text{-}(50\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20$ и 30), са приготвени по метода на преохладена стопилка, като е изследвана тяхната структура и кристализационна способност. Установено е, че термичната стабилност и температура на кристализация на стъклата намалява драстично с увеличаване на съдържанието на MoO_3 . Чрез Рентгенова фотоелектронна микроскопия е установено е, че основната валентност Мо йони в стъклата е Mo^{6+} . Ивиците в рамановите спектри при 860 cm^{-1} и 950 cm^{-1} , предполагат, че координационното състояние на Mo^{6+} йоните в стъклата е основно от $(\text{MoO}_4)^{2-}$ тетрадрични единици. Всички стъкла от изследвани в това проучване, се характеризират с образуването на $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ като кристална фаза. По-специално стъкло със състав $30\text{MoO}_3\text{-}50\text{ZnO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ се характеризира с обемна кристализация на $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ нанокристали с диаметър на частиците 5 nm . Чрез принудителна кристализация са получени стъкла, съдържащи Eu^{3+} - дотирани кристали от ZnMoO_4 , с повишена фотолуминесценция (т.е. квантов добив от 9%) дължаща се на $4f$ преходите ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{-}4$) в Eu^{3+} йони.

Raman spectroscopic study of structure and crystallisation behaviour of $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glasses

L. Aleksandrov, T. Komatsu, K. Nagamine K. Oishi

In this study, we focus on the structure and crystallization behavior of $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glasses. Glasses of both systems were prepared by a melt-quenching method. The thermal stability of the glasses was examined using differential thermal analysis (DTA) measurements, and the crystalline phases formed by heat treatments were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. Raman scattering spectra at room temperature for the glasses and crystallized samples were measured with a laser microscope operated with an Ar+ (wavelength: 488 nm) laser. DTA measurements indicated that the thermal stability against crystallization of the glasses decreases drastically with increasing MoO_3 content. XRD analysis confirmed that

crystallization at 600°C for 3 h of glass with the nominal composition of 50MoO₃-25La₂O₃-25B₂O₃ resulted in the formation of monoclinic LaMoBO₆. Crystallization of 50ZnO-xMoO₃-(50-x)B₂O₃ glasses formed triclinic α-ZnMoO₄ as an initial crystalline phase. Moreover, for 30 mol% MoO₃ glass, transmission electron microscopy observations showed the formation of α-ZnMoO₄ nanocrystals with a diameter of ~ 5 nm. Raman bands at 860, 930 and 950 cm⁻¹ suggested that the coordination state of Mo⁶⁺ ions in the glasses were mainly (MoO₄)²⁻ tetrahedral units. Therefore, MoO₃-containing glasses have good potential for optical applications.

Изучаване структурата на стъкла в системите MoO₃-La₂O₃-B₂O₃ and MoO₃-ZnO-B₂O₃ чрез раманова спектроскопия и изясняване на кристализационната им способност

Л. Александров, Т. Коматцу, К. Нагамине, К. Оиши

В това изследване се фокусирахме върху структурата и кристализационна способност на стъкла от системите MoO₃-La₂O₃-B₂O₃ и MoO₃-ZnO-B₂O₃. Стъклата са получени чрез метод на преохладена стопилка. Термичната стабилност на стъклата беше изследвана с помощта на диференциално термичен анализ (DTA), а кристалните фази, получени чрез нагряване на стъклото, бяха идентифицирани чрез рентгенова дифракция (XRD). Рамановите спектри са снети при стайна температура с лазерен микроскоп, работещ с Ar⁺ лазер с дължина на вълната: 488 nm. DTA измерванията показаха, че термичната стабилност и температура на кристализация на стъклата намалява драстично с увеличаване на съдържанието на MoO₃. XRD анализът потвърждава, че кристализацията при 600°C за 3 часа на стъкло с номинален състав 50MoO₃-25La₂O₃-25B₂O₃ води до образуването на моноклинен LaMoBO₆. Кристализацията на стъкло със състав 50ZnO-xMoO₃-(50-x)B₂O₃ формира триклинна α-ZnMoO₄ фаза. За стъкло съдържащо 30 mol% MoO₃, наблюденията с трансмисионна електронна микроскопия показват образуването на α-ZnMoO₄ нанокристали с диаметър ~ 5 nm. Рамановите ивици при 860, 930 и 950 cm⁻¹ предполагат, че координационното състояние на Mo⁶⁺ йони в стъклата са основно (MoO₄)²⁻ тетраедри. Следователно, MoO₃-съдържащите стъгла имат добър потенциал за оптични приложения.

Raman spectroscopic study of structure of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses with no color and crystallization of LaBWO_6

L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev

Glasses with the nominal compositions of $x\text{WO}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-(}75\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$ (mol%) with $x = 15, 25,$ and 50 were prepared using a conventional melt quenching method, and their structure and crystallization behavior were examined from Raman scattering spectra and X-ray diffraction analyses. The glasses are colorless in the visible light region and give the optical band gap energy of $3.49\text{--}3.61$ eV. The glass transition and crystallization temperatures and the thermal stability against crystallization decrease with increasing WO_3 content. The strong Raman bands at 840 and $940\text{--}960$ cm^{-1} suggest that the main coordination state of W^{6+} ions in the glasses is isolated $(\text{WO}_4)^{2-}$ tetrahedral units. The formation of WO_6 octahedral units is also suggested in the glasses with high WO_3 contents. The main crystallization mechanism in the glasses is the surface crystallization, and the glass of $50\text{WO}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ shows the crystallization of LaBWO_6 single phase. The present study proposes that $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses and crystallized glasses are very interesting as optical functional materials.

Изследване на структурата на прозрачни стъкла от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ чрез Раманова спектроскопия и кристализация на LaBWO_6

Л. Александров, Т. Коматсу, Р. Йорданова, Я. Димитриев

Чрез метода на преохладената стопилка са синтезирани стъкла с номинални състави $x\text{WO}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-(}75\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$ (мол.%) с $x = 15, 25$ и 50 и е изследвана тяхната структура и кристализационно поведение чрез Раманова спектроскопия и Рентгенофазов анализ. Стъклата са прозрачни във видимата област на спектъра с ширина на забранената зона E_g между 3.49 и 3.61 eV. Температурите на застъкляване и кристализация на стъклата и кристализационната им стабилност намаляват с увеличаване на съдържанието на WO_3 . Силните ивици в Раман спектрите при 840 и $940\text{--}960$ cm^{-1} показват, че W^{6+} йоните присъстват в стъклата основно под формата на изолирани $(\text{WO}_4)^{2-}$ тетраедрични групи. В стъкла с високо съдържание на WO_3 се предполага също и наличие на WO_6 октаедри. Повърхностна кристализация е основния кристализационен механизъм в изследваните стъкла. Доказано е протичането на монофазна кристализация с отделянето на LaBWO_6

като кристална фаза в стъкло със състав $50\text{WO}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$. Настоящото изследване показва, че получените стъкла и стъклокристални образци в системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ са интересни като функционални оптични материали.

Microstructure of multicomponent borosilicate glasses containing MoO_3

E. Kashchieva, I. Petrov, L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev

Molybdenum oxide (MoO_3) is known to be only slightly soluble in borate and borosilicate glasses inducing liquid phase separation in supercooled melts during cooling. The goal of this study is to verify the tendency to immiscibility and crystallization in multicomponent compositions of the system $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, in which the content of MoO_3 varies from 15 to 80 wt%. The local structural arrangements were studied by IR spectroscopy and isolated MoO_4 , BO_3 and SiO_4 units were identified. Microheterogeneous structures with complex morphologies were identified by SEM. They have been obtained during cooling of the melts at different stages of non-equilibrium phase separation. It was established that depending on the experimental conditions the processes of crystallization and immiscibility occur simultaneously or sequentially. The reasons for immiscibility are discussed on the basis of crystallo-chemical, thermodynamic and kinetic considerations.

Микроструктура на многокомпонентни боро-силикатни стъкла съдържащи MoO_3

Е. Кашчиева, И. Петров, Л. Александров, Р. Йорданова, Я. Димитриев

Известно е, че молибденовият оксид (MoO_3) е слабо разтворим в боратни и боросиликатни стъкла, предизвикващ разделяне на течната фаза в преохладени стопилки по време на охлаждане. Целта на това проучване е да се провери тенденцията към несмесваемост и кристализация в многокомпонентни състави от системата $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, в която съдържанието на MoO_3 варира от 15 до 80 тегловни %. Локалната структура е изследвана чрез IR спектроскопия, като са идентифицирани изолирани единици от MoO_4 , BO_3 и SiO_4 . Микрохетерогенни структури със сложна морфология са идентифицирани чрез SEM. Те са получени по време на охлаждане на стопилките на различни етапи на неравновесно разделяне на фазите. Установено е, че в зависимост от

експерименталните условия процесите на кристализация и несмесваемост протичат едновременно или последователно. Причините за ликвационните процеси са дискутирани въз основа на кристало-химични, термодинамични и кинетични гледни точки.

Eu³⁺ doped 1La₂O₃:2WO₃:1B₂O₃ glass and glass-ceramic

L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, N. Georgiev, T. Komatsu

In WO₃-La₂O₃-B₂O₃ system, glasses were obtained in the region between 20 and 30 mol% La₂O₃. A liquid phase separation region was observed near the WO₃-B₂O₃ side. A glass with nominal composition 50WO₃:25La₂O₃:25B₂O₃ doped with Eu₂O₃ was synthesized by melt quenching method. The obtained glass was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), UV-vis, infrared spectroscopy (IR) and photoluminescence spectroscopy (PL). According to the DTA data, Eu³⁺ ions decrease the glass transition temperature from 621 °C to 574 °C and crystallization temperature from 690 °C to 677 °C. Structural model for the glass network was suggested on the base of IR and UV-vis spectral investigations. It was established that WO₄ and WO₆ structural units (620–960 cm⁻¹) and BO₃ and BO₄ polyhedra (1050–1380 cm⁻¹) build up the glass network. During vitrification, partial transformation of WO₄ to WO₆ and BO₃ to BO₄ was proved. The quenched glass is transparent in the visible region and exhibits typical absorption bands of Eu³⁺ ions due to the 4f transitions ⁵D₀→⁷F_j (j = 0–4). A glass-ceramic consisting of LaBWO₆:Eu³⁺ nanocrystals with enhanced photoluminescence emissions is synthesized. The intensity of emission increases drastically in the glass-crystalline sample compared with the glass and polycrystalline sample.

Eu³⁺ дотирани 1La₂O₃: 2WO₃: 1B₂O₃ стъкло и стъклокерамика

Л. Александров, Р. Йорданова, Я. Димитриев, Н. Георгиев, Т. Коматцу

В системата WO₃-La₂O₃-B₂O₃ са получени стъкла в областта между 20 и 30 мол.% La₂O₃. Близко до страната WO₃-B₂O₃ в триъгълната фазова диаграма се наблюдава област на течнофазово разслояване (ликвация). По метода на преохладената стопилка е синтезирано стъкло с номинален състав 50WO₃:25La₂O₃:25B₂O₃, дотирано с Eu₂O₃. Полученото стъкло е изследвано с рентгенофазов анализ (РФА), диференциално-термичен анализ (ДТА), УВ-

видима спектроскопия, инфрачервена спектроскопия (ИЧ) и фотолуминесцентна спектроскопия (PL). Съгласно данните от ДТА, Eu^{3+} йоните понижават температурата на застъкляване от 621°C до 574°C и температурата на кристализация от 690°C до 677°C . Въз основа на на спектралните изследвания с УВ-видима спектроскопия и инфрачервена спектроскопия е предложен структурен модел на аморфната мрежа, според който основните структурни единици, изграждащи мрежата на полученото стъкло са WO_4 и WO_6 ($620\text{--}960\text{ cm}^{-1}$) и VO_3 и VO_4 ($1050\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$) полиедри, в различно съотношение в зависимост от състава. Полученото стъкло е прозрачно във видимата област и показва типични за Eu^{3+} йони абсорбционни ивици, дължащи се на 4f преходите $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{--}4$). Синтезирана е стъклокерамика, с повишена фотолуминесцентна емисия, съдържаща нанокристали от $\text{LaBWO}_6:\text{Eu}^{3+}$. Интензивността на емисията нараства драстично в стъкло-кристалната проба в сравнение със стъклената и поликристалната проби.

Structure of $\text{MoO}_3\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ glasses and crystallization of $\text{LaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{BO}_6$ solid solutions

L. Aleksandrov, T. Komatsu, K. Shinozaki, T. Honma, R. Iordanova

The glasses with the nominal compositions of $(50-x)\text{MoO}_3\text{--}x\text{WO}_3\text{--}25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}25\text{B}_2\text{O}_3$ with $x=0, 10, 20, 30, 40,$ and 50 (mol%) were prepared using a conventional melt quenching method and their structure and crystallization behavior were investigated from Raman scattering spectroscopy, infrared spectroscopy (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction analysis (XRD). It was found that the glass transition and crystallization temperatures and the thermal stability against crystallization increase with the substitution of WO_3 for MoO_3 . The formation of $\text{LaMo}_{x-1}\text{W}_x\text{O}_6$ solid solutions was found in the crystallized samples. It was proposed that the glass structure is built up mainly from tetrahedral $(\text{MoO}_4)^{2-}$ and $(\text{WO}_4)^{2-}$ units providing the Raman bands of around $330, 830,$ and 920 cm^{-1} and the network consisting of B–O–B bonds. The partial transformation from $(\text{WO}_4)^{2-}$ to octahedral WO_6 units was proposed to occur when the content of WO_3 increases.

Структура на стъкла от системата $\text{MoO}_3\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и кристализация на твърд разтвор от $\text{LaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{BO}_6$

Л. Александров, Т. Коматцу, К. Шинозаки, Т. Хонма, Р. Йорданова

Стъкла с номинален състав на $(50-x)\text{MoO}_3-x\text{WO}_3-25\text{La}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3$ където $x = 0, 10, 20, 30, 40$ и 50 (мол.%) са оилучени по метода на преохладена стопилка и тяхната структура и кристализационно поведение са изследвани с Раманова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия (IR), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и рентгенов дифракционен анализ (XRD). Установено е, че температурите на засъкляване и кристализация на стъклото и термичната им стабилност се увеличават със заместването на WO_3 с MoO_3 . Установено е образуването на твърд разтвор от $\text{LaMo}_{x-1}\text{W}_x\text{O}_6$ в кристализиралите проби. Предложен е структурен модел на omрежване, където стъклото е изградена главно от тетраедрични $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{WO}_4)^{2-}$ единици, характеризиращи се с ивици в рамана при $330, 830$ и 920 cm^{-1} , както и наличието на връзки от типа B-O-B. Установено е частичното преобразуване на $(\text{WO}_4)^{2-}$ тетраедри в WO_6 октаедри с увеличаване на съдържанието на WO_3 .

Structural study of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses

R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, K. Shinozaki, T. Komatsu

The effect of the addition of Nb_2O_5 to the $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses on their structure and physical properties (density, molar volume, glass transition temperature) has been investigated by using of IR and Raman spectroscopy, density measurement, and DTA analysis. Raman and IR spectra revealed that niobium ions incorporate into base tungstate glass matrix as NbO_6 octahedra, interconnected by corners and edges. At lower Nb_2O_5 content (10 mol%), there is a high number of mixed B-O-Nb, and W-O-Nb bonds in the glass network. With increasing Nb_2O_5 concentration (15 mol% and 20 mol%), these bonds are gradually replaced by Nb-O-Nb linkages between corner shared NbO_6 octahedra, forming 3D clusters, which are incorporated into amorphous network mainly through La-O-Nb bonds. The addition of niobium oxide above 10 mol%, leads to decrease of the thermal stability of glasses and to increase in the density which is related with the formation of niobium oxide polyhedral clusters.

Структура на стъкла от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Р. Йорданова, М. Миланова, Л. Александров, К. Шинозаки, Т. Коматцу

Ефектът от добавянето на Nb_2O_5 към стъкла от системата $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ е изследван. Проследени са измененията върху тяхната структура и физични свойства (плътност, моларен обем, температура на на застъкляване) чрез IR и Раманова спектроскопии, плътност по Архимед и DTA анализ. Спектрите показват, че ниобиевите йони се включват в основната стъклена матрица като NbO_6 октаедри, свързани помежду си с общи върхове и ръбове. При по-ниско съдържание на Nb_2O_5 (до 10 mol%) съществуват голям брой смесени връзки от типа В-О-Nb и W-О-Nb в стъклената мрежа. С увеличаване на концентрацията на Nb_2O_5 (15 mol% и 20 mol%), тези връзки постепенно се заменят с Nb-О-Nb връзки между върхово свързани NbO_6 октаедри, образувайки 3D клъстери, които се включват в аморфна мрежа главно чрез La-О-Nb връзки. Добавянето на ниобиев оксид над 10 mol% води до намаляване на термичната стабилност на стъклата и до увеличаване на плътността им, което е свързано с образуването на полиедрични клъстери на ниобиев оксид.

Резюмета на рецензирани публикации (на английски и български език)

на гл. ас. д-р Любомир Александров

представени за участие в конкурса в група от показатели Г

Glass formation and structure of glasses in the $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system

R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Bachvarova-Nedelcheva, M. Sobhy AtaaLa, Y. Dimitriev

The purpose of this paper is to study the glass formation tendency in the ternary system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ and to define the main structural units building the amorphous network. A wide glass formation area was determined which is situated near the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ side. A liquid phase separation region was observed near the $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ side for compositions containing below 25 mol% Bi_2O_3 and their microheterogeneous structure was observed by SEM. The phase formation was characterized by X-ray diffraction (XRD). By DTA was established the glass transition temperature (T_g) in the range of 380–420 °C and crystallization temperature (T_x) vary

between 420 and 540 °C. The main building units forming the amorphous network are BO_3 (1270 and 1200 cm^{-1}), BO_4 (930–880, 1050–1040 cm^{-1}), MoO_4 (840–760 cm^{-1}) and BiO_6 (470 cm^{-1}). It was proved that Bi_2O_3 favors the $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ transformations while MoO_3 preserves BO_3 units in the amorphous network.

Стъклообразуване и структура на стъкла в системата $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Р. Йорданова, Л. Александров, А. Бъчварова-Неделчева, М. Собфи Атаала, Я. Димитриев

Целта на настоящата работа е да се изследва тенденцията към стъклообразуване в тройната система $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ и да се определят основните структурни единици, изграждащи аморфната мрежа. Определена е широка зона на стъклообразуване, разположена в близост до $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ страната. Наблюдава се зона на течно-фазово разслояване към страната $\text{MoO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ за състави съдържащи под 25 мол.% Bi_2O_3 . Получените микрохетерогенни структура са наблюдавани от SEM. Фазовото образуване е характеризирано с рентгенова дифракция (XRD). Чрез DTA беше установена температурата на застъкляване (T_g) варираща в диапазона от 380–420°C, както и температурата на кристализация (T_x) определена в интервала между 420 и 540°C. Основните структурни единици, образувачи аморфната мрежа, са BO_3 (1270 и 1200 cm^{-1}), BO_4 (930–880, 1050–1040 cm^{-1}), MoO_4 (840–760 cm^{-1}) и BiO_6 (470 cm^{-1}). Доказано е, че Bi_2O_3 благоприятства трансформацията $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$, докато MoO_3 запазва BO_3 единици в аморфната мрежа.

Optical properties and crystallization of glasses in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, L. Aleksandrov, Y. Dimitriev, M. AtaaLLa

The purpose of this work is to study the optical properties and crystallization of glasses in the ternary system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$. In order to verify the obtaining of bismuth borate crystal phases several glass compositions have been selected for crystallization. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV–Vis spectroscopy. The UV– Vis spectroscopy showed that the obtained glasses are transparent in the visible region. The values of optical band gap (E_{opt}) and changes in cut-off (λ_c) depending on

composition are reported. It was established that the increase in the MoO₃ content led to decreasing the transmittance of the glasses. Moreover, the absorption edge shifts towards longer wavelength.

Оптични свойства и кристализация на стъкла в системата Bi₂O₃-MoO₃-B₂O₃

А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорданова, Л. Александров, Я. Димитриев, М. Собфи Атаалла

Целта на тази работа е да се изследват оптичните свойства и кристализация на стъклата в тройната система Bi₂O₃-MoO₃-B₂O₃. За да се провери възможността получаването на бисмутово-боратни кристални фази, са избрани няколко състави стъкла. Получените проби са характеризирани с рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия и UV-Vis спектроскопия. UV-Vis спектроскопията показва, че получените стъкла са прозрачни във видимата област. Отчетени са стойностите на ширината на забранената зона (E_{opt}) и промените в абсорбционния ръб в зависимост от състава. Установено е, че увеличаването на съдържанието на MoO₃ води до намаляване на пропускливостта на стъклата. Освен това абсорбционният ръб се измества към по-дълга дължина на вълната с увеличаване количеството на MoO₃.

Synthesis of BiBO₃ by crystallization of in the MoO₃-Bi₂O₃-B₂O₃ System

R. Iordanova, A. Bachvarova-Nedelcheva, L. Aleksandrov and Y. Dimitriev

The aim of the present work is to verify the synthesis of bismuth borates by crystallization from glasses. Several bismuth boromolybdate glasses were selected and heat treated at 500–530 °C for different exposure times. Obtaining of BiBO₃ polymorphs, Bi₄B₂O₉, Bi₃B₅O₁₂ and Bi₂MoO₆ has been detected by X-ray diffraction (XRD). Additional information for the formation of BiBO₃ crystal phase was obtained by infrared spectroscopy (IR). There is significant difference in the IR spectra of the glass 50Bi₂O₃.50B₂O₃ and crystal BiBO₃ product. The reason is that in the glass sample the content of BO₄ units is higher than in the crystallized one.

Синтез на BiVO_3 чрез кристализация в системата $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$

Р. Йорданова, А. Бъчварова-Неделчева, Л. Александров и Я. Димитриев

Целта на настоящото изследване е да се провери възможността за синтеза на бисмутови борати чрез кристализация от стъкла. Избрани са няколко бисмутови боро-молибдатни стъкла и термично са третираны при 500–530°C за различно време. Получаването на BiVO_3 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ и Bi_2MoO_6 е установено чрез рентгенова дифракция (XRD). Допълнителна информация за образуването на кристалната фаза BiVO_3 беше получена чрез инфрачервена спектроскопия (IR). Съществува значителна разлика в IR спектрите на аморфните $50\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 50\text{V}_2\text{O}_3$ и кристалните BiVO_3 образци. Причината е, че в аморфната проба съдържанието на VO_4 единици е по-високо, отколкото в съответната кристална фаза.

Preparation and characterization of $\text{SiO}_2/\text{CMC}/\text{Ag}$ hybrids with antibacterial properties

N. Rangelova, L. Aleksandrov, T. Angelova, N. Georgieva, R. Muller

Amorphous hybrids based on sodium salt of carboxymethyl cellulose (CMC) and tetraethoxysilane (TEOS) containing silver nanoparticles were prepared by sol-gel method. The amorphous structure, morphology and antibacterial behavior were clarified. The thermal stability of obtained hybrids decreased with the increase in silver content from 0.5 to 1.5 wt%. Infrared spectra of the material suggest that the main interaction between the cellulose ether and silica network is via hydrogen bonds (bands at ~ 3540 and 3625 cm^{-1}). According to UV-vis spectra the silver is present in two different states Ag^+ (absorption band at $\sim 210\text{ nm}$) and Ag^0 (band at $\sim 300\text{ nm}$). The different sizes of silver particles are present as clusters. It was demonstrated that these hybrids have a well pronounced antibacterial activity against *B. subtilis* and *E. coli* K12. Even the hybrid with 0.5 wt% Ag has efficient antibacterial activity for both Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Получаване и охарактеризиране на $\text{SiO}_2/\text{CMC}/\text{Ag}$ хибриди с антибактериални свойства

Н. Рангелова, Л. Александров, Т. Ангелова, Н. Георгиева, Р. Мюлер

Аморфни хибриди на базата на натриева сол на карбоксиметил целулоза (CMC) и тетраетоксисилан (TEOS), съдържащи сребърни наночастици са получени по зол-гел

метод. Изследвана е аморфната структура, морфологията и антибактериално поведение. Термичната стабилност на получените хибриди намалява с увеличаване на съдържанието на сребро от 0,5 до 1,5 тегл.%. Инфрачервените спектри на материалите предполагат, че основното взаимодействие между целулозния етер и силициевата мрежа е чрез водородни връзки (ивици при ~ 3540 и 3625 cm^{-1}). Според UV-vis спектрите среброто присъства в две различни състояния Ag^+ (абсорбционна ивица при $\sim 210 \text{ nm}$) и Ag^0 (ивица при $\sim 300 \text{ nm}$). Различни по размер сребърните частици присъстват като кълъстери. Доказано е, че тези хибриди имат добре изразена антибактериална активност срещу *B. subtilis* и *E. coli* K12. Дори хибрида с 0,5 тегл.% Ag има ефективно антибактериално действие както за Грам-положителни, така и за Грам-отрицателни бактерии.

Eu^{3+} doped glasses in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system

L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Khanna, N. Georgiev, Y. Dimitriev

The structure of many Eu^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses of a different composition is studied using infrared spectroscopic technique (IR). It is found that distorted BiO_6 (of a band at 480 cm^{-1}), BO_3 (of bands at $1390, 1230, 620 \text{ cm}^{-1}$), BO_4 (of a band at 1020 cm^{-1}) and WO_4 polyhedra (of a band at 880 cm^{-1}) are the main building units forming the amorphous networks. WO_6 groups exist in the glass network of a high WO_3 content (of bands at $880 \text{ cm}^{-1}, 620 \text{ cm}^{-1}$, and a shoulder at 670 cm^{-1}). WO_3 does not stimulate formation of BO_4 structural units. According to the differential thermal analysis (DTA) the glass transition temperature (T_g) of the investigated glasses is situated in the range of $400 \text{ }^\circ\text{C} - 485 \text{ }^\circ\text{C}$. The DTA curves of all glasses show two exothermic peaks corresponding to the formation of two crystal phases. Photoluminescence emissions due to the 4f transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) of Eu^{3+} ions are observed. The addition of WO_3 to the glass compositions decreases the emission intensity of investigated glasses.

Eu^{3+} дотирани стъкла в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Л. Александров, Р. Йорданова, А. Канна, Н. Георгиев, Я. Димитриев

Структурата на Eu^{3+} дотирани стъкла в системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различен състав е изучена с помощта на инфрачервена спектроскопия (IR). Установено е, че деформирани BiO_6 (ивица при 480 cm^{-1}), BO_3 (ивици при $1390, 1230, 620 \text{ cm}^{-1}$), BO_4 (ивица при 1020 cm^{-1})

¹) и WO_4 полиедри (ивица при 880 cm^{-1}) са основните структурни единици, изграждащи аморфните мрежи. WO_6 групите присъстват в аморфната мрежа в състави с високо съдържание на WO_3 (ивици при 880 cm^{-1} , 620 cm^{-1} и рамо на 670 cm^{-1}). WO_3 не стимулира образуването на BO_4 структурни единици. Според диференциалния термичен анализ (DTA) температурата на застъкляване (T_g) на изследваните стъкла варира в диапазона $400\text{--}485^\circ\text{C}$. DTA кривите на всички стъкла показват два екзотермични пика, съответстващи на образуването на две кристални фази. Наблюдават се емисии на фотолуминесценция, дължащи се на $4f$ преходи ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0\text{--}4$) на йони Eu^{3+} . Добавянето на WO_3 към съставите на стъклата намалява интензивността на емисия на изследваните стъкла.

Optical characterization of glass- crystalline materials in the $B_2O_3\text{-}Bi_2O_3\text{-}La_2O_3$ system doped with Eu^{3+} ions

R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Khanna, N. Georgiev

Glass and glass-crystalline materials with nominal composition $55B_2O_3\cdot 35Bi_2O_3\cdot 10La_2O_3$ doped with 1 mol% Eu_2O_3 were synthesized by melt quenching method. Different phases were developed, applying several melting temperatures. According to the XRD data, glass-crystalline materials containing $LaBO_3$ as crystalline phase were obtained at 1050°C and 1100°C , while X-ray amorphous samples were prepared at 1200°C . Thermal parameters of the obtained glass samples were estimated by DTA analysis. It was found that the thermal stability of the glass drastically increased with the addition of Eu_2O_3 (1 mol%). UV-Vis diffuse reflectance spectrum showed that the quenched glass is transparent in the visible region. $LaBO_3:Eu^{3+}$ crystals enhanced red ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ photoluminescence emission of the glass-crystalline samples as compared with the glass sample. This is due to the incorporation of the active Eu^{3+} ions with low symmetry into the crystal phase.

Оптично охарактеризиране на стъкло и стъклокристални материали в системата $B_2O_3\text{-}Bi_2O_3\text{-}La_2O_3$, дотирана с Eu^{3+} йони

Р. Йорданова, М. Миланова, Л. Александров, А. Канна, Н. Георгиев

Стъкло и стъклокристален с номинален състав $55B_2O_3\cdot 35Bi_2O_3\cdot 10La_2O_3$, дотирани с 1 mol% Eu_2O_3 са синтезирани чрез метода на преохладена стопилка. Получени са различни фази, прилагайки няколко температури на топене. Според рентгеноструктурните данни,

стъклокристалните материали съдържат LaBO_3 , като кристалната фаза е получена при 1050°C и 1100°C , докато рентгеново аморфни проби са получени при 1200°C . Термичните параметри на стъклото са получени чрез ДТА анализ. Установено е, че термичната стабилност на стъклото драстично се е увеличила с добавянето на Eu_2O_3 (1 mol%). UV-Vis спектърът на дифузно отражение показва, че полученото стъкло е прозрачно във видимата област. $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ кристална фаза води до усилване на червената емисия ($^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ прехода) в сравнение със стъклото. Това се дължи на включването на активните Eu^{3+} йони с ниска симетрия в кристалната фаза.

Laser-assisted fabrication of gold nanoparticle-composed structures embedded in borosilicate glass

N. Nedyalkov, M. Koleva, N. Stankova, R. Nikov, M. Terakawa, Y. Nakajima, L. Aleksandrov, R. Iordanova

We present results on laser-assisted formation of two- and three-dimensional structures comprised of gold nanoparticles in glass. The sample material was gold-ion-doped borosilicate glass prepared by conventional melt quenching. The nanoparticle growth technique consisted of two steps – laser-induced defect formation and annealing. The first step was realized by irradiating the glass by nanosecond and femtosecond laser pulses over a wide range of fluences and number of applied pulses. The irradiation by nanosecond laser pulses (emitted by a Nd:YAG laser system) induced defect formation, expressed by brown coloration of the glass sample, only at a wavelength of 266 nm. At 355, 532 and 1064 nm, no coloration of the sample was observed. The femtosecond laser irradiation at 800 nm also induced defects, again observed as brown coloration. The absorbance spectra indicated that this coloration was related to the formation of oxygen deficiency defects. After annealing, the color of the irradiated areas changed to pink, with a corresponding well-defined peak in the absorbance spectrum. We relate this effect to the formation of gold nanoparticles with optical properties defined by plasmon excitation. Their presence was confirmed by high-resolution TEM analysis. No nanoparticle formation was observed in the samples irradiated by nanosecond pulses at 355, 532 and 1064 nm. The optical properties of the irradiated areas were found to depend on the laser processing parameters; these properties were studied based on Mie theory, which was also used to correlate the experimental

optical spectra and the characteristics of the nanoparticles formed. We also discuss the influence of the processing conditions on the characteristics of the particles formed and the mechanism of their formation and demonstrate the fabrication of structures composed of nanoparticles inside the glass sample. This technique can be used for the preparation of 3D nanoparticle systems embedded in transparent materials with potential applications in the design of new optical components, such as metamaterials and in plasmonics.

Лазерно индуциране на наноструктурирани златни частици внедрени в боросиликатно стъкло

Н. Недялков, М. Колева, Н. Станкова, Р. Ников, М. Теракава, Я. Накажима,

Л. Александров, Р. Йорданова

Представяме резултати от лазерно формиране на дву- и триизмерни структури, съставени от златни наночастици в стъкло. Матрицата е боросиликатно стъкло, легирано със златни йони, приготвено чрез метод на преохладена стопилка. Техниката за растеж на наночастици се състои от две стъпки - лазерно индуцирано образуване на дефекти и последващо отгряване на образците. Първата стъпка бе реализирана чрез облъчване на стъклото чрез наносекундни и фемтосекундни лазерни импулси в широк диапазон на облъчване и брой приложени импулси. Облъчването от наносекундни лазерни импулси (излъчвани от Nd: YAG лазерна система) предизвиква образуване на дефекти, изразени чрез кафяво оцветяване на стъклото, само при прилагане на дължина на вълната от 266 nm. При 355, 532 и 1064 nm не се наблюдава оцветяване на пробата. Фемтосекундното лазерно облъчване при 800 nm също индуцира дефекти, отново наблюдавани като кафяво оцветяване. Спектрите на абсорбция показват, че това оцветяване е свързано с образуването на дефекти (кислородни ваканции). След отгряване цветът на облъчените области се променя в розов, със съответстващ добре дефиниран пик в спектъра на абсорбция. Този ефект са свързани с образуването на златни наночастици с оптични свойства, определени от плазмонното възбуждане. Тяхното присъствие беше потвърдено чрез ТЕМ анализ с висока разделителна способност. Не се наблюдава образуване на наночастици в пробите, облъчени с наносекундни импулси при 355, 532 и 1064 nm. Установено е, че оптичните свойства на облъчените области зависят от параметрите на лазерната обработка; тези свойства бяха изследвани въз основа на теорията на Мие, която

също беше използвана за корелация на експерименталните оптични спектри и характеристиките на образуваните наночастици. Също така е разгледано влиянието на условията на обработка върху характеристиките на образуваните частици и механизма на тяхното образуване, като се демонстрира получаването на структури, съставени от наночастици в стъклената матрица. Тази техника може да се използва за получаване на 3D структури от наночастици, вградени в прозрачни материали с потенциални приложения при проектирането на нови оптични компоненти.

Optical properties modification of gold doped glass induced by nanosecond laser radiation and annealing

N. Nedyalkov , N.E. Stankova, M.E. Koleva, R. Nikov, M. Grozeva, E. Iordanova, G. Yankov, L. Aleksandrov, R. Iordanova, D. Karashanova

In this work the effects of laser radiation and annealing process on the change of the optical properties of gold doped borosilicate glass are presented. The glass is fabricated by conventional melt quenching method as samples with three different concentrations of gold are produced. The laser irradiation is performed by a Nd:YAG system that generates nanosecond pulses at wavelengths of 1064, 532, 355, and 266 nm. The optical properties of the glass samples are studied on the basis of their transmission spectra in the UV- near IR spectral range. The results indicate that irradiation at wavelength of 266 nm induces color changes assigned to formation of defects (color centers). Annealing of the samples results in formation of red colored zones which positions correspond to the irradiated ones. The optical properties and TEM observation indicate that this effect is related to formation of gold nanoparticles. The optical spectra of the areas irradiated by laser pulses and annealed are studied for different processing parameters e pulse number, laser fluence, annealing temperature, annealing time, and the gold concentration in the glass. Processing parameters that ensure efficient tuning of the optical spectra are defined. The presented study can be a basis for a method for surface modification of glass samples that can lead to formation of nanoparticle composed layer with tunable optical properties for applications as novel optical elements.

Модификация на оптичните свойства на дотирано със злато стъкло, индуцирано от наносекундно лазерно лъчение и отгряване

Н. Недялков, Н.Е. Станкова, М.Е. Колева, Р. Ников, М. Грозева, Е. Йорданова, Г. Янков, Л. Александров, Р. Йорданова, Д. Карашанова

В тази работа са представени ефектите от лазерното лъчение и процеса на отгряване върху промяната на оптичните свойства на дотирано със злато боросиликатно стъкло. Стъкла с три различни концентрации на злато са получени по метода на преохладена стопилка. Лазерното облъчване е извършено с помощта на Nd: YAG система, която генерира наносекундни импулси при дължини на вълните от 1064, 532, 355 и 266 nm. Оптичните свойства на стъклените проби са изследвани на база спектрите на пропускливост в ултравиолетовата, видимата и близката инфрачервена области. Резултатите показват, че облъчването при дължина на вълната 266 nm предизвиква промени в цвета на стъклото, поради образуването на дефекти (цветни центрове). Отгряването на пробите води до образуване на червено оцветени зони, чиито позиции съответстват на облъчените области. Оптичните свойства и наблюдението от ТЕМ изследванията показват, че този ефект е свързан с образуването на златни наночастици. Оптичните спектри на областите, облъчени с лазерни импулси и последващо отгряване, са изучени за различни параметри на обработка с лазера (приложена дължина на вълната, брой импулси), както и температура на отгряване, време на отгряване и концентрация на злато в стъклото. Определени са параметрите за обработка, които осигуряват ефективно поглъщане в оптичните спектри. Представеното изследване може да бъде основа за метод за повърхностна модификация на стъклени проби, образувайки слой от наночастици с регулируеми оптични свойства за приложения като нови оптични елементи.

Structural study of glasses in the system B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3

R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Khanna

New multicomponent $(100 - (x - y)) \cdot (0.6B_2O_3 \cdot 0.4Bi_2O_3) \cdot xLa_2O_3 \cdot yWO_3$, $x=0, 10$; $y=0 \div 40$ mol% glasses were obtained by melt quenching technique and its structure were examined by infrared and Raman spectroscopies. Based on the obtained spectral data it was suggested that in the absence of La_2O_3 , tungsten incorporates into boro-bismuthate network in small quantities through

Bi^{3+} and B-O-W bonds are not formed. Accumulation of Bi-O-W bonds stimulates crystallization processes. La_2O_3 is crucial to connect tungstate units with boro-bismuthate glass matrix and to realize amorphous network with their participation. It was supposed that in glasses with higher WO_3 content (30 and 40 mol%) two inconsistent glass networks are formed bismuthborate one built up by BO_3 , BO_4 , BiO_6 units and tungstate one, built up mainly by WO_6 . These networks are interconnected through lanthanum.

Структурно изследване на стъкла в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

Р. Йорданова, М. Миланова, Л. Александров, А. Канна

Нова многокомпонентни $(100 - (x + y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x = 0, 10$; $y = 0 \div 40$ mol% стъкла са получени чрез метода на преохладена стопилка. Структурата на стъклата е изследвана чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии. Въз основа на получените спектрални е установено, че в отсъствието на La_2O_3 , волфрамът се включва в боро-бисмутатна мрежа в малки количества чрез Bi^{3+} и не се образуват B-O-W връзки. Натрупването на връзки Bi-O-W стимулира процесите на кристализация. La_2O_3 е от решаващо значение за свързване на волфрамови единици с боро-бисмутатната аморфна матрица. Предполага се, че в стъкла с по-високо съдържание на WO_3 (30 и 40 mol%) се образуват две несмесващи се стъквени мрежи, една изградена от BO_3 , BO_4 , BiO_6 структурни единици и друга волфраMATна, изградена основно от WO_6 октаедри. Тези мрежи са свързани помежду си чрез лантан.

Synthesis and characterization of pectin/SiO₂ hybrid materials”

N. Rangelova, L. Aleksandrov, S. Nenkova

Amorphous hybrid materials with participation of water soluble biopolymer (pectin from apple-AP) and silica derived from tetraethoxy silane (TEOS) were synthesized by sol-gel method. The influence of biopolymer content was determined. The principles of the hybrids formation were developed using structural data from Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Differential thermal analysis (DTA/TG), and ^{13}C Nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR) analysis. The most probable model of interaction between pectin and silica network in the hybrid materials were proposed. It has been found that the reaction between the organic

and the inorganic components was performed by depolymerization of the intermolecular H-bonds. The formation of new H-bonds between silica and pectin was supposed.

Синтез и охарактеризиране на пектин / SiO₂ хибридни материали

Н. Рангелова, Л. Александров, С. Ненкова

Аморфни хибридни материали с участието на водоразтворим биополимер (ябълков пектин - AP) и силициев диоксид, получен от тетраетоксисилан (TEOS) са синтезирани по зол-гел метод. Определено е влиянието на съдържанието на биополимер в хибридите. Формирането на хибридите са разработени с помощта на структурни данни от инфрачервената спектроскопия (FT-IR), рентгенова дифракция (XRD), диференциален термичен анализ (DTA/TG) и ядрено магнитен резонанс (¹³C-NMR). Предложен е най-вероятният модел на взаимодействие между пектина и силициевата мрежа в хибридните материали. Установено е, че взаимодействието между органичните и неорганичните компоненти се извършва чрез деполимеризация на междумолекулните H-връзки. Предполага се образуването на нови H-връзки между силициев диоксид и пектина.

Synthesis, structure and properties of hybrids doped with copper ions in the silica-hydroxypropyl cellulose system”

N. Rangelova, L. Aleksandrov, Ts. Angelova, N. Georgieva

In the present study, the formation of copper-doped hybrids and their structure were examined. The XRD analysis showed that all samples are in amorphous state. The IR spectra are characterized with typical bands for silica network (~ 460, 650, 795, 960, 1085, 1200 and 3480 cm⁻¹), and vibration of Cu-O bonds (460–480 cm⁻¹). The thermal stability decreased with increasing of Cu content from 15 to 25 mass%. By optical microscopy it was found that in the sample containing 5 wt.% Cu, CuSO₄*nH₂O separated from the amorphous matrix and it was not able to incorporate into the hybrid material. After heat treatment of as prepared copper-doped hybrids the XRD, IR and UV-VIS analysis were done. The amorphous state of the hybrids remains except the sample containing 5 wt.% Cu. There are three refraction peaks on the amorphous halo observed assigned to the CuO. The calculated band gap energy (E_g) values sharply decreased after heat treatment process: 3.66–3.97 eV for raw materials up to 2.54–1.30

eV for heated samples. The obtained materials were tested as antibacterial agents against *Escherichia coli* K12 used as a model microorganism.

Синтез, структура и свойства на хибриди, дотирани с медни йони в системата силиций - хидроксипропил целулоза

Н. Рангелова, Л. Александров, Ц. Ангелова, Н. Георгиева

В настоящото изследване се изследва образуването на дотирани с мед хибриди и тяхната структура. Рентгенофазовият показва, че всички проби са в аморфно състояние. IR спектрите се характеризират с типични ивици за силициева мрежа ($\sim 460, 650, 795, 960, 1085, 1200$ и 3480 cm^{-1}) както и колебанията на Cu-O връзки ($460\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$). Термичната стабилност намалява с увеличаване на съдържанието на Cu от 15 на 25 тегл. %. Чрез оптична микроскопия беше установено, че в пробата, съдържаща 5 тегл.% Cu, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ се отделя от аморфната матрица и не е в състояние да се включи в хибридния материал. След термична обработка на така приготвени хибриди бяха проведени редица изследвания: XRD, IR и UV-VIS анализи. Аморфното състояние на хибридите остава с изключение на пробата, съдържаща 5 тегл.% Cu. Откриват се три дифракционни пика, които могат да бъдат отнесени на CuO. Изчислените стойности на дължината на забранената зона (Eg) рязко намаляват след термично третиране: от 3.66–3.97 eV за необработените материали до 2.54–1.30 eV за нагръваните проби. Получените материали бяха тествани като антибактериални агенти срещу *Escherichia coli* K12, използван като моделен микроорганизъм.

Local structure, connectivity and physical properties of glasses in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ system

M. Milanova, K.L. Kostov, R. Iordanova, L. Aleksandrov, A. Yordanova, T. Mineva

Glasses of $(100 - (x+y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x=0, 10$; $y=0 \div 40$ mol% were prepared by melt quenching. Density measurements, thermal analysis, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical modeling using Density Functional Theory were employed to identify the effect of WO_3 content on the structural and

physicochemical properties of these glasses. The glass transition temperature and density increase steadily with increasing WO_3 content, most probably because of the formation of mixed Bi–O–W and La–O–W crosslinks. The lower band gap energy values show that the introduction of WO_3 or La_2O_3 to $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass increases the number of non-bridging oxygen species in the glass structure. The photoelectron analysis aided by theoretical calculations discover that additionally to the tetrahedrally coordinated W ions, most of the existing WO_6 octahedral units in glasses with nominal WO_3 content below 20 mol % are distorted, leaving practically the tungsten ions in a quasi-tetrahedral coordination. At higher WO_3 content (30–40 mol%) the concentration of octahedrally coordinated tungsten atoms dominate strongly over those of tetra- and quasi-tetra-coordinated W ions. Moreover, the comparison with appropriate crystal standards allows offering a complete description of the existing bridging and non-bridging linkages and their most likely O1s binding energies.

**Локална структура, типове връзки и физически свойства на стъклата в системата
 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$**

М. Миланова, К.Л. Костов, Р. Йорданова, Л. Александров, А. Йорданова,

Т. Минева

По метода на преохладената стопилка са синтезирани стъкла със състав $(100 - (x+y)) \cdot (0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{WO}_3$, $x=0, 10$; $y=0 \div 40$ мол.%. Изследвано е влиянието на WO_3 върху структурните и физикохимични свойства на тези стъкла чрез измервания на плътността, термичен анализ (DTA), дифузно отражателна УВ-видима спектроскопия, Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XRD) и теоретично моделиране. Установено е, че плътността и температурата на застъкляване нарастват с увеличаване на съдържанието на WO_3 , най-вероятно поради образуването на смесени Bi–O–W и La–O–W връзки. Пониските стойности на ширината на забранената зона (E_g) показват, че добавянето на WO_3 или La_2O_3 към $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3$ стъкло води до нарастване на количеството на немостови кислородни атоми в аморфната мрежа. Чрез XPS анализ, комбиниран с теоретични изчисления, е установено, че в структурата на четирикомпонентните стъкла, съдържащи WO_3 под 20 мол.% присъстват WO_4 и WO_6 групи. В тези състави стъкла повечето WO_6 октаедри са силно деформирани и могат да бъдат разглеждани като волфрамови йони в квази-тетраедрична кислородна координация. Мрежата на стъклата с по-високо

съдържание на WO_3 (30–40 мол.%) е доминирана от WO_6 единици, като количеството на волфрамовите тетраедри (WO_4) и W^{6+} йоните в квази-тетраедрична кислородна координация е значително по-малко. Чрез сравнителен анализ с подходящи кристални стандарти е предложено пълно описание на съществуващите типове връзки и техните най-вероятни $\text{O}1s$ свързващи енергии.

Study of potential biomedical application of sol-gel derived Zn-doped SiO_2 -hydroxypropyl cellulose nanohybrids

T. Angelova, N. Rangelova, N. Georgieva, V. Nemska, T. Stoyanova, V. Uzunova,

L. Aleksandrov, R. Tzoneva

A series of Zn-doped hybrid materials based on silica from tetraethoxysilane (TEOS) and hydroxypropyl cellulose (HPC) were prepared by a sol-gel route. The structure, morphology and thermal behavior of synthesized hybrids were characterized by infrared (IR) spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), transmission electron microscopy (TEM) and differential thermal analysis with thermogravimetric analysis (DTA/TG). The obtained materials were investigated for a potential biomedical application. The antibacterial properties of hybrids were investigated by measuring the inhibition zones formed around the materials containing different zinc content in presence of reference strains of Gram-positive and Gram-negative bacteria. The biocompatibility tests showed no cytotoxicity and genotoxicity, as well as no changes in actin cytoskeleton organization for hybrids with Zn content below 5 wt%.

Потенциално биомедицинско приложение на зол-гел получени Zn-дотирани SiO_2 - хидроксипропил целулозни нанохибриди

Ц. Ангелова, Н. Рангелова, Н. Георгиева, В. Немска, Т. Стоянова, В. Узунова,

Л. Александров, Р. Цонева

Серия от Zn-дотирани хибридни материали на основата на силициев диоксид от тетраетоксисилан (TEOS) и хидроксипропил целулоза (HPC) са получени по зол-гел метод. Структурата, морфологията и термичното поведение на синтезираните хибриди са охарактеризирани с инфрачервена (IR) спектроскопия, ултравиолетово-видима спектроскопия (UV-Vis), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и диференциален

термичен анализ с термогравиметричен анализ (DTA/TG). Получените материали са изследвани за потенциално биомедицинско приложение. Антибактериалните свойства на хибридите бяха изследвани чрез измерване на зоните на инхибиране, образувани около материалите, съдържащи различно количество цинк в присъствието на референтни щамове на Грам-положителни и Грам-отрицателни бактерии. Тестовете за биосъвместимост не показват цитотоксичност и генотоксичност, както и промени в организацията на актинов цитоскелет за хибриди със съдържание на Zn под 5 тегл.%.

All optical formation and decomposition of silver nanoparticles in glass

N. N. Nedyalkov, M. Koleva, N. Stankova, R. Nikov, A. Dikovska, L. Aleksandrov, R. Iordanova, G. Atanasova, D. Karashanova, K. Grochowska, G. Sliwinski.

The process of laser radiation-induced formation and decomposition of Ag nanoparticles in glass is studied. Borosilicate glass samples are fabricated by melt quenching method. Silver nitrate is added in the fabrication stage in amount to form final glass samples with compositions of 1, 1.5, 5, and 10 wt% Ag. The fabricated samples are irradiated by laser pulses delivered by Nd:YAG nanosecond laser system at wavelength of 266 nm. It is found that at certain conditions laser radiation can induce coloration of the irradiated zone which is related to formation of silver nanoparticles. Detailed analyses are performed to characterize the formed nanoparticles. The application of a subsequent laser treatment of the glass samples with already formed nanoparticles can result in transparency recovery. The effect is demonstrated at wavelength of 355 nm of the Nd:YAG laser system. The observed formation and decomposition of nanoparticles are discussed on the basis of the calculated laser-induced heating dynamics and molecular dynamics simulation model for the silver atom motion. Diffusion growth and redox reactions are found to be responsible for the observed effects.

Формиране и разлагане на сребърни наночастици в стъкло

Н. Н. Недялков, М. Колева, Н. Станкова, Р. Ников, А. Диковска, Л. Александров, Р. Йорданова, Г. Атанасова, Д. Карашанова, К. Грочовска, Г. Сливински

Изследван е процесът на индуцирано лазерно лъчение с образуване и разлагане на Ag наночастици в стъкла. Боросиликатно стъкло е получено по метода на преохладена стопилка. Сребърен нитрат е добавен в етапа на получаване на стъклата в различно

съотношение: 1, 1.5, 5 и 10 тегл.% Ag. Получените стъкла са облъчени с лазерни импулси, доставяни от Nd: YAG наносекундна лазерна система с дължина на вълната 266 nm. Установено е, че при определени условия лазерното лъчение може да предизвика оцветяване на облъчената зона, което е свързано с образуването на сребърни наночастици. Прилагането на последваща лазерна обработка на стъклата води до възстановяване на прозрачността им. Ефектът се наблюдаван при дължина на вълната от 355 nm получена от Nd: YAG лазерна система. Наблюдаваното формиране и разлагане на наночастици е дискутирано на база изчислителна динамика на лазерно-индуциране и нагряване, както и симулационен модел на молекулярна динамика за движение на сребърни атоми в аморфна матрица. Установено е, че дифузионният растеж и окислително-редукционните реакции са отговорни за наблюдаваните ефекти.

Tuning optical properties of noble metal nanoparticle-composed glasses by laser radiation

N. Nedyalkov, M. E. Koleva, R. Nikov, N.E. Stankova, E. Iordanova, G. Yankov, L. Aleksandrov, R. Iordanova

Noble metal nanoparticle composed glasses attract significant attention due to the unique optical properties that they express in the near UV and visible spectral range. These are related to the high values of the extinction cross section and nonlinear optical characteristics. In this work we study the ability of laser irradiation to induce modification of the optical properties of borosilicate glasses that contain gold nanoparticles. The process is investigated by application of laser pulses of nanosecond Nd:YAG system on glasses that consist of nanoparticles with different size and shape. The results show that at certain conditions the glass optical properties can be modified as a change of the nanoparticles plasmon resonance wavelength is observed. The influence of the laser fluence and pulse number on this effect is studied. Two fluence regimes are defined: (i) at low fluences, close to the optical properties modification threshold the increase of the laser fluence results in a blue shift of the resonance wavelength; (ii) further increase of the laser fluences induces a red shift. Similar behavior is observed by changing the number of the applied pulses. Here after application of several thousand laser pulses additional, third regime of blue shift is realized. Theoretical models based on multiparticle Mie scattering theory and heat conduction equation are applied to explain the observed modifications. On their basis and

performed analyses can be concluded that the induced optical properties variations are related to modification of the nanoparticles size and shape by melting, fragmentation and coalescence. The obtained results indicate an ability of nanoparticle and shape modifications with a high spatial resolution in 3D and can be used for fabrication of integrated optical systems.

Регулиране оптичните свойства на стъкла, съдържащи наночастици от благородни метали чрез лазерно облъчване

Н. Недялков, М.Е. Колева, Р. Ников, Н.Е. Станкова, Е. Йорданова, Г. Янков, Л. Александров, Р. Йорданова

Стъклата, съдържащи благородни метални наночастици, привличат значително внимание благодарение на уникалните си оптични свойства, които те проявяват в ултравиолетовата и видима част на електромагнитният спектър. Тези свойства могат да бъдат свързани с нелинейните оптични характеристики на материалите. В настоящото изследване ние изследваме възможността приложеното лазерното облъчване да индуцира модификация на оптичните свойства на боросиликатни стъкла, които съдържат златни наночастици. Процесът е изследван чрез прилагане на лазерни импулси от наносекундна Nd: YAG система върху стъкла, които съдържат златни наночастици с различен размер и форма. Резултатите показват, че при определени условия оптичните свойства на стъклото могат да бъдат модифицирани, като се наблюдава промяна на дължината на вълната на плазмонния резонанс на наночастиците. Изследвано е влиянието на енергията на лазерно лъчение и броя приложени импулси. Дефинирани са два режима: (i) при ниски енергии, близо до прага на модификация на оптичните свойства, увеличаването на плътността на лазерната енергия води до синьо отместване на резонансната дължина на вълната; (ii) по-нататъшното увеличаване на приложената енергия предизвиква червено отместване. Подобно поведение се наблюдава чрез промяна на броя на приложените импулси. След прилагане на няколко хиляди лазерни импулса се реализира и допълнителен трети режим на синьо отместване. Разработен е теоретичен модел въз основа на Теорията на Мие за разсейване на множество частици при внасяне на топлина в системата, като е отчетено и съответстващата топлопроводимост на аморфната матрица. Въз основа на предложения модел бе установено, че наблюдаваните промени в оптичните свойства на стъклата са свързани с модификацията на наночастиците по размер и форма чрез затапяне, фрагментиране и коалесценция. Получените резултати показват, че при определени

условия наночастиците имат способността да променят своя размер и форма, да агрегират с висока пространствена разделителна способност.

Direct laser writing of Ag nanoparticle-composed structures in glass

N. Nedyalkov, M. E. Koleva, N. E. Stankova, R. Nikov, P. A. Atanasov, L. Aleksandrov, R. Iordanova, G. Sliwinski, M. Sawczak, K. Grochowska, M. Terakawa

In this work results on laser assisted formation of silver nanoparticles in glass are presented. The sample material used in the experiments is Ag doped borosilicate glass fabricated by conventional melt quenching method. The glass samples are irradiated by nanosecond laser pulses at wavelength of 266 nm with a wide range of fluences and number of applied pulses. It is found that the laser radiation can lead to specific yellow coloration of the irradiated areas. The performed analyses show formation of silver nanoparticles in these zones. The optical properties of the irradiated areas are found to depend on the laser processing parameters and the silver concentration. The mechanism of nanoparticle formation is also discussed. The presented method can be used for formation of nanoparticles inside transparent materials and can be used for fabrication of novel materials with application in photonics.

Лазерно инициране на структури върху стъкло съдържащо Ag наночастици

Н. Недялков, М.Е. Колева, Н.Е. Станкова, Р. Ников, П.А. Атанасов, Л. Александров, Р. Йорданова, Г. Сливински, М. Савчак, К. Грочовска, М. Теракава

В настоящата работа са представени резултати от лазерно инициране на сребърни наночастици в стъкло. Матрицата, използван в експериментите е боросиликатно стъкло дотирано с Ag, получено по конвенционален метод на преохладената стопилка. Стъклените образци са облъчени с наносекунден лазер с дължина на вълната 266 nm с широк диапазон на приложени импулси. Установено е, че лазерното лъчение може да доведе до специфично жълто оцветяване на облъчените области. Извършените анализи показват образуване на сребърни наночастици в обработените зони. Установено е, че оптичните свойства на облъчените области зависят от параметрите на лазерната обработка и концентрацията на среброто. Дискутиран е и механизмът на образуване на наночастици. Представеният метод може да се използва за образуване на наночастици в прозрачни

материали и може да се използва за производство на нови материали с приложение във фотониката.

**Laser processing of noble metal doped glasses by femto- and nanosecond
laser pulses**

N. Nedyalkov, N. E. Stankova, M. E. Koleva, R. Nikov, L. Aleksandrov, R. Iordanova, G. Atanasova, E. Iordanova, G. Yankov.

This work represents results on the response of noble metal-doped borosilicate glass to laser radiation with femto- and nanosecond pulse duration. The material under study is obtained by conventional melt quenching method as samples with noble metal concentration varied up to 10 wt% are fabricated. Optical and morphology changes of the glass samples induced by application of laser pulses with a wide range of parameters are studied. Below the permanent modification threshold, defects associated with formation of color centers in the material are observed and their properties as a function of the processing conditions are discussed. It is found that at certain conditions laser irradiation may induce direct formation of noble metal nanoparticles in the glass. When permanent morphology modifications are induced, different micro- and nanostructures are observed depending on the laser parameters. The morphology of the ablated area is studied as function of the laser fluence and number of the applied pulses. It is found that the presence of noble metal in the glass at concentrations up to 10 wt% (the maximal used) does not influence the ablation rate at both femto- and nanosecond ablation. The formation of defects and the composition of the material in the vicinity of the ablated zone are also discussed.

**Лазерна обработка на дотирани с благородни метали стъкла чрез фемто- и
наносекундни лазерни импулси**

Н. Недялков, Н.Е. Станкова, М.Е. Колева, Р. Ников, Л. Александров, Р. Йорданова, Г. Атанасова, Е. Йорданова, Г. Янков

Тази работа представя резултати свързани с облъчване на боросиликатното стъкло, дотирано с благородни метали, с фемто и наносекунден лазер. Изследваният материал е получен чрез метода на преохладена стопилка с концентрация на благороден метал варираща до 10 тегл.%. Проследени са оптичните и морфологични промени на аморфните

проби, предизвикани от прилагане на лазерни импулси. Наблюдават се образуването на дефекти, свързани с иницирането на цветни центрове в материала, като са дискутирани техните свойства в зависимост от условията на обработка. Установено е, че при определени условия лазерното облъчване може да предизвика директно образуване на наночастици от благородни метали в стъклото. Когато се предизвикат постоянни модификации на морфологията, се наблюдават различни микро- и наноструктури в зависимост от лазерните параметри. Морфологията на аблатната област се изучава, като функция от плътността на лазерната енергия и броя на приложените импулси. Установено е, че присъствието на благороден метал в стъклото при концентрации до 10 тегл.% (максимално използваният) не влияе върху скоростта на аблация както при използването на фемто-, така и при наносекunden лазер. Също така е дискутирано образуването на дефекти в зависимост от състава на материала в близост до аблатната зона.

Luminescence properties of laser-induced silver clusters in borosilicate glass

N. Nedyalkov, A. Dikovska, M. Koleva, N. Stankova, R. Nikov, E. Borisova, T. Genova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, M. Terakawa

This paper describes the luminescence properties of small silver clusters formed by laser treatment of silver-doped borosilicate glass. Using irradiation by a Nd:YAG nanosecond laser system operating at the fourth harmonic wavelength (266 nm), areas are formed in the glass samples that emit bright luminescence peaking at about 600 nm when excited by UV light in the spectral range 300–390 nm. The influence is presented and discussed of the glass composition and the laser processing parameters on the emission characteristics. It is further shown that the luminescent properties are affected by the fluence of the excitation source, namely, a complete quenching of the emission is achieved above a certain value. The luminescence of the irradiated areas is explained by the formation of Ag clusters due to irradiation-induced reduction of Ag ions and increased atom mobility resulting from the local heating. The limited stability of the luminescent areas upon UV radiation can be related to heat-induced cluster decomposition and re-oxidation. The results obtained provide a new insight in the optical properties of noble-metal nanostructures and could form the basis of fabrication of complex optical systems and luminescent component used in the study of, e.g., biological systems.

Луминесцентни свойства на лазерно индуцирани сребърни кълстери в боросиликатно стъкло

Н. Недялков, А. Диковска, М.Е. Колева Н. Станкова, Р. Ников, Е. Борисова, Т. Генова, Л. Александров, Р. Йорданова, М. Теракава

Тази статия описва луминесцентните свойства на малки сребърни кълстери, образувани чрез лазерна обработка на дотирано със сребро боросиликатно стъкло. Използвайки Nd:YAG наносекундна лазерна система, работеща при четвърта хармонична дължина на вълната (266 nm), в стъклата се образуват области, които излъчват ярка луминесценция с максимум около 600 nm при възбуждане в UV областта в спектралния диапазон 300–390 nm. Представено и обсъдено е влиянието на състава на стъклото и параметрите на лазерната обработка върху емисионните характеристики. Установено е, че луминесцентните свойства се влияят от източника на възбуждане, а именно постига се пълно потушаване на емисията над определена стойност. Луминесценцията на облъчените области се обяснява с образуването на Ag кълстери породено от повишена подвижност на атомите в резултат на локалното нагряване. Ограничената стабилност на луминесцентните зони при UV лъчение може да бъде свързана с индуцирано от топлината кълстерно разлагане и повторно окисляване. Получените резултати дават нова представа за оптичните свойства на наноструктурите от благородни метали и биха могли да са основата за получаването на сложни оптични системи и луминесцентни компоненти в биологични системи.

Femtosecond laser modification of the optical properties of glass containing noble-metal nanoparticles

R. Nikov, N. Nedyalkov, M. Koleva, N. Stankova, E. Iordanova, G. Yankov,

L. Aleksandrov, R. Iordanova

The paper presents results on femtosecond laser irradiation-induced modification of the optical properties of a composite material - gold nanoparticles embedded into a borosilicate glass host. The process is initiated by laser pulses delivered by a Ti:sapphire laser system with pulse duration of 35 fs. The glass samples are prepared by melt quenching with gold added as hydrogen tetrachloroaurate (III) hydrate to the initial composition. Post-fabrication annealing leads to a

homogeneous formation of nanoparticles in the glass; varying the annealing parameters results in producing nanoparticles with different sizes and shapes. The laser irradiation of the samples induces significant modification of the optical spectra of the glass through changes of the nanoparticles characteristics. The effects are studied of the laser fluence, laser wavelength and laser pulses number. The heat diffusion equation is applied to estimate the temperature evolution and explain the modifications observed. The results demonstrate this technique's efficiency in modifying the nanoparticles properties with a high 3D spatial resolution, which can be useful in fabrication of integrated optical systems.

Фемтосекундна лазерна модификация на оптичните свойства на стъкло съдържащо наночастици от благородни метали

Р. Ников, Н. Недялков, М. Колева, Н. Станкова, Е. Йорданова, Г. Янков, Л. Александров, Р. Йорданова

В статията са представени резултати от модифициране на оптичните свойства на боросиликатно стъкло дотирано със златни наночастици, чрез облъчване с фемтосекунден лазер. Процесът се инициира от лазерни импулси, доставяни от лазерна система Ti: сапфир с продължителност на импулса 35 fs. Стъклата са приготвени чрез метода на преохладена стопилка. Златото е добавено като водороден тетрахлоуроурат (III) хидрат към първоначалния състав. Отгряването на стъклата води до хомогенно образуване на наночастици. Чрез вариране на параметрите на отгряване се постига образуването на наночастици с различни размери и форми. Лазерното облъчване на пробите предизвиква значителна модификация на оптичните спектри на стъклото чрез промени в характеристиките на наночастиците. Изучени са ефектите на промяна на плътността на лазерната енергия, дължината на лазерната вълна и броя на лазерните импулси. За обяснение на наблюдаваните модификации и промени в стъклата е използвано уравнението за дифузия на топлина. Резултатите демонстрират ефективността на тази техника при модифициране на свойствата на наночастиците с висока 3D пространствена разделителна способност, което може да бъде полезно при производството на интегрирани оптични системи.

Gas ejection mechanism of glass structuring induced by nanosecond laser pulses

N. Nedyalkov, R. Nikov, M. Koleva, N. Stankova, L. Aleksandrov, R. Iordanova

In this work, results on a new laser-induced mechanism of microstructures formation on the surface of borosilicate glass are presented. The samples are fabricated by melt quenching method and consist of 50% SiO₂, 20% Al₂O₃, 20% B₂O₃, 5% CaO, 2% Li₂O, 3% MgO (in wt.%). Irradiation at 266 nm delivered by Nd:YAG nanosecond system is used to modify the glass surface. It is found that this processing may result in the formation of voids in the irradiated area that have submicron mean diameter. The effect is observed at fluences below the ablation threshold. Different laser fluences and pulse number are applied to estimate their role on the induced surface morphology. It is observed that voids are also observed in the remaining material after ablation of the irradiated zone at high fluences. In this regime, glass structure modifications can also be observed under the glass surface at depths that may reach 100 μm. Based on measurements by differential thermal analysis equipped by mass spectrometer is concluded that the void formation is related to emission of gas phase from the glass induced by the laser heating.

Механизъм на отделяне на газ от стъкло чрез прилагане на наносекундни лазерни импулси

Н. Недялков, Р. Ников, М. Колева, Н. Станкова, Л. Александров, Р. Йорданова

В тази работа са представени резултати от нов лазерно-индуциран механизъм на образуване на микроструктури на повърхността на боросиликатното стъкло. Стъклата са получени чрез метод на преохладена стопилка със състав 50% SiO₂, 20% Al₂O₃, 20% B₂O₃, 5% CaO, 2% Li₂O, 3% MgO (в тегл.%). Облъчването при 266 nm, доставено от Nd: YAG наносекундна система, е използвано за модифициране на стъклената повърхност. Установено е, че тази обработка може да доведе до образуване на кухини в облъчената област, които имат субмикронен размер. Ефектът се наблюдава при плътност на лазерната енергия под прага на аблация. За оценка на тяхната роля върху индуцираната морфология на повърхността се прилагат различни лазерни флуенси и брой импулси. Забелязва се, че кухини се наблюдават и в останалия материал след аблация на облъчената зона при високи флуенси. При този режим могат да се наблюдават и модификации под повърхността на стъклото на дълбочини достигащи 100 μm. На база термичните изследвания с ДТА апарат,

оборудван с маспектрометър, се стигна до заключението, че образуването на кухини е свързано с емисията на газова фаза от стъклото, инициирано от лазерното нагряване.