

Резюмета на научните трудове

на доц. д-р инж. Боряна Рангелова Цанева
представени за участие в конкурса за заемане на академичната длъжност
„професор” по професионално направление: 5.10. Химични технологии,
научна специалност: Технология на електрохимичните производства,
към катедра „Химия”, ФЕТТ, ТУ-София,
обявен в ДВ бр. 103/06.12.2024г.

Общият брой на научните трудове на доц. д-р инж. Боряна Рангелова Цанева до момента е 112, в това число 7 броя свързани с процедурата за защита на дисертационния труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” и 34 броя по процедура за хабилитиране. В конкурса за заемане на академичната длъжност “професор” са включени общо **67 научни труда** извън предходни процедури в следните раздели:

- научни трудове, равностойни на монографичен труд – **11** (група В4)
- научни трудове, извън равностойните на монография – **56** (група Г и група З),

от които

- 19 броя в списания с IF в Web of Science (7 в Q1; 8 в Q2; 2 в Q3; 2 в Q4);
- 12 броя публикации в списания с SJR без IF в SCOPUS/WoS (1 в Q3; 3 в Q4);
- 21 броя публикации реферирани в SCOPUS/WoS без SJR / IF;
- 15 броя публикации в нереперирани списания и доклади от конференции.

За участие в конкурса е включен и 1 брой разработен в съавторство учебник. Представена е справка за 216 цитирания (в пълен текст на електронен носител) в Scopus и/или Web of Sci.

Представените за рецензиране научни трудове обхващат следните научно-изследователски направления:

- **Изследване на кинетиката на електрохимичните процеси** при формиране и модифициране на слоеве от аноден алуминиев оксид [B4-3, B4-6, B4-8].
- **Влияние на вътрешните механични напрежения** върху процесите на зараждане и нарастване на порести слоеве от аноден алуминиев оксид [B4-7, B4-10, B4-11]
- **Технологични процеси при израстване на слоеве от аноден алуминиев оксид с дефинирана топология** [B4-1, B4-2, B4-4, B4-5, B4-9]
- **Електрохимично охарактеризиране на нови материали** в това число определяне на корозионна устойчивост на високоазотни неръждаеми стомани [Г7-1, Г7-2, Г7-4] на аморфни алуминиеви сплави [Г7-10, Г7-14, Г7-37], на композитни покрития от Cu-Sb [Г7-15, Г7-16] и тънки проводящи органични слоеве от PEDOT:PSS/графен [Г7-17, Г7-18].

- **Електрохимично изследване и разработване на технологични процеси** за цементационно извличане на цветни метали [Г7-3], за формиране на пиезоелектрични слоеве [Г7-13, Г7-32, Г7-35, Г7-36, Г7-38, Г8-14], за получаване на нановлакна от аноден алуминиев оксид [Г8-15] и анодно синтезиране на съединения [3-2].
- **Електрохимично и химично модифициране на анодни слоеве за различни приложения** чрез електрохимично отлагане в нанопорите до нанокompозитни структури [Г7-5, Г7-6, Г7-11, Г7-19, Г8-8, Г8-12, Г8-8], химично метализиране [Г7-22], структури с адхезионни [Г7-20, Г7-34], каталитични [3-1] и фотокаталитични свойства [Г7-9, Г7-31].
- **Разработване на технологии за химично/електрохимично метализиране на диелектрични материали** като аноден алуминиев оксид [Г7-7, Г7-12, Г7-21, Г7-22, Г7-28], 3D принтирани PLA и ABS [Г7-12, Г7-23, Г7-25] и екскрудирани ABS [Г7-33, 3-3].
- **Охарактеризиране на оксидни слоеве от аноден алуминиев оксид** по отношение на механична и термомеханична стабилност [Г8-1, Г8-2, Г8-4, Г8-6, Г8-7], оптични свойства [Г8-5], поведение в плазмено поле [Г8-9, Г8-10], както и охарактеризиране на тънки слоеве ААО получени върху стъклена подложка [Г8-3, Г8-11, Г8-13].

The abstracts of the scientific publications

of Assoc. Prof. Dr. Boriana Rangelova Tzaneva
submitted for participation in the competition for the academic position of "professor"
in the professional field: 5.10. Chemical Technologies, specialty: Technology of
electrochemical production,
at the Department of Chemistry, FEET, TU-Sofia, announced in the State Journal No.
103/06.12.2024.

The total number of scientific papers of Assoc. Prof. Dr. Boriana Rangelova Tzaneva is 112, out of which 7 papers related to the PhD thesis and 34 papers used for the habilitation procedure for associated professor. A total of 67 scientific papers, excluding such of previous procedures, are included in the competition for the academic position "professor" in the following sections:

- scientific works equivalent to a habilitation thesis – 11 (group B4)
 - scientific works other than those equivalent to a monograph – 56 (group Г and group 3),
- of which
- 19 publications in journals with IF in Web of Science (7 in Q1; 8 in Q2; 2 in Q3; 2 in Q4);
 - 12 publications in journals with SJR without IF in SCOPUS/WoS (1 in Q3; 3 in Q4);
 - 21 publications referred in SCOPUS/WoS without SJR / IF;
 - 15 publications in non-refereed journals and conference reports.

A textbook developed in co-authorship is also included for participation in the competition. A list of 216 citations (in full text on electronic format) in Scopus and/or Web of Sci is presented.

The scientific papers presented for a review cover the following research areas:

- **Study of the kinetics of electrochemical processes** in the formation and modification of anodic aluminum oxide layers [B4-3, B4-6, B4-8].
- **Influence of internal mechanical stresses** on the processes of nucleation and growth of porous layers of anodic alumina [B4-7, B4-10, B4-11].
- **Technological processes in the growth of layers of anodic alumina** with defined topology [B4-1, B4-2, B4-4, B4-5, B4-9]
- **Electrochemical characterization of new materials**, including determination of corrosion resistance of high-nitrogen stainless steels [Г7-1, Г7-2, Г7-4], of amorphous aluminum alloys [Г7-10, Г7-14, Г7-37], of Cu-Sb composite coatings [Г7-15, Г7-16], and thin conductive organic layers of PEDOT:PSS/graphene [Г7-17, Г7-18].
- **Electrochemical research and development of technological processes** for cementation extraction of non-ferrous metals [Г7-3], for the formation of piezoelectric layers [Г7-13, Г7-32, Г7-35, Г7-36, Г7-38, Г8-14], for the production of nanofibers from anodic aluminum oxide [Г8-15] and anodic synthesis of compounds [3-2].
- **Electrochemical and chemical modification of anodic layers for various applications** by electrochemical deposition in nanopores to nanocomposite structures [Г7-5, Г7-6, Г7-11, Г7-19, Г8-8, Г8-12, Г8-8], electroless metal deposition [Г7-22], structures with adhesive [Г7-20, Г7-34], catalytic [3-1] and photocatalytic properties [Г7-9, Г7-31].
- **Development of technologies for electroless deposition and electroplating on dielectric materials** such as anodic aluminum oxide [Г7-7, Г7-12, Г7-21, Г7-22, Г7-28], 3D printed PLA and ABS [Г7-12, Г7-23, Г7-25] and extruded ABS [Г7-33, 3-3].
- **Characterization of oxide layers of anodic aluminum oxide** in terms of mechanical and thermomechanical stability [Г8-1, Г8-2, Г8-4, Г8-6, Г8-7], optical properties [Г8-5], behavior in a plasma field [Г8-9, Г8-10], as well as characterization of thin layers of AAO obtained on a glass substrate [Г8-3, Г8-11, Г8-13].

Резюмета на публикации в група В, показател В4

Хабилитационен труд – равностойни научни публикации (11 броя) в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация

От представените в конкурса научни трудове, 11 публикации са обособени като равностойни на монографичен труд с обединяващата тема: „Анализ и оценка на процесни и структурни параметри при формиране на слоеве от аноден алуминиев оксид”.

Abstracts of publications in group B, indicator B4

Habilitation thesis – equivalent 11 scientific publications in issues that are referenced and indexed in world-renowned databases with scientific information.

Out of the scientific papers presented in the competition, 11 publications are distinguished as equivalent to a habilitation thesis with the unifying topic: "Analysis and evaluation of process and structural parameters in the formation of anodic aluminum oxide layers".

B4-1. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, Development of topologically structured membranes of aluminum oxide, *Journal of Physics: Conference Series* 514 (2014) 012027 (doi:10.1088/1742-6596/514/1/012027); SJR (2020)=0.21, Q4

Резюме: Поради техните забележителни механични свойства през последните години нанопорестите мембраните се превърнаха в един от най-широко използваните материали за изграждане на ултрачувствителни и ултратънки слоеве и компоненти в микро-електромеханични системи (MEMS) и други сензорни структури. Сред множеството охарактеризиращи ги свойства, механичната стабилност е от особено значение. В работата е представен подход за анализиране на стабилността на мембрани от наноструктуриран аноден алуминиев оксид, подложени на механично огъване. Тестваните мембрани са с дебелина от 500 nm до 15 μm в различни топологични форми. Описани са технологичните схеми на тяхното получаване. Огъващи натоварвания са приложени към мембрани, приготвени чрез използване на селективен процес на ецване и анодиране. Обсъдена е технологията за получаване на тестови образци, както и влиянието на ъгъла на отклонение върху броя на огъванията. Получените резултати могат да бъдат използвани при проектирането на MEMS структури и сензори, които използват наноструктуриран аноден алуминиев оксид.

Abstract: In recent years, nanoporous membranes have become one of the most widely used construction material for ultrasensitive and ultrathin applications in micro-electromechanical systems (MEMS) and other sensor structures due to their remarkable mechanical properties. Among these, the mechanical stability is of particular importance. We present an approach to the analysis of the stability of nanostructured anodic aluminum oxide free membranes subjected to mechanical bending. The membranes tested were with a thickness of 500 nm to 15 μm in various topological shapes; we describe the technological schemes of their preparation. Bends were applied to membranes prepared by using a selective process of etching and anodizing. The results of the preparation of the membranes are discussed, together with the influence of the angle of deflection, and the number of bendings. The results obtained can be used in designing MEMS structures and sensors which use nanostructured anodic aluminum oxide.

B4-2. B.R. Tzaneva*, V.H. Videkov, Fabrication of Microcuvettes Using Anodic Aluminum Oxide Membrane, Proc. of 12th International conference APEIE – 2014, Novosibirsk State Technical University, 2014, IEEE, 2014, pp.105-108; (DOI: 10.1109/APEIE.2014.7040828)

Резюме: В работата е предложен метод за получаване на мембрана от аноден алуминиев оксид (ААО) в меден пръстен с отложен последен слой калай. Конструкцията позволява чрез запояване да се създават затворени микродръжачи (микрокувети) с развита наноструктурирана повърхност. Използвани са класически техники като фотолитография, анодиране и електрохимично отлагане на метал, ецване и запояване. Чрез FTIR анализ е потвърдено, че изготвените по предложената технологична схема кювети могат да се използват като затворени обеми, съдържащи газ и летливи течности с приложение в оптични сензорни системи.

Abstract: A variant for preparing an anodic aluminium oxide (AAO) membrane in copper ring with deposited tin last layer is proposed in the work. It allows to create closed microholders (microcuvettes) with developed nanostructured surface by soldering. Classical techniques as photolithography, anodization, electrochemical metal deposition, etching and soldering was used. Is it approved by FTIR-analysis, that the prepared by proposed technological scheme cuvettes can be used as closed volumes containing gas and volatile liquids with designation of optical sensors.

B4-3. A.S. Zahariev, B.R. Tzaneva, C.A. Girginov, S.K. Andreev, Kinetics of reanodization of porous anodic oxide films on aluminium formed in pore-forming solutions of various acids, Proc. of IEEE 26th International Scientific Conference Electronics, ET 2017, 2017 (<https://doi.org/10.1109/ET.2017.8124412>)

Резюме: Проведени са изследвания за повторно анодиране на порести анодни оксидни слоеве върху алуминий, образувани във водни разтвори на сярна, оксалова и хромна киселина. Тези слоеве са подготвени така, че да имат една и съща порьозност. Установено е, че при еднаква порьозност наклоните на кинетичните криви напрежение-време, записани по време на реанодирането, са различни. Като вероятно обяснение за различните скорости на нарастване на бариерния слой е разгледано влиянието на анионите от електролита за поресто анодиране, включени в порестия шаблон.

Abstract: Investigations are carried out towards reanodization of porous anodic oxide films on aluminium formed in aqueous solutions of sulphuric, oxalic and chromic acid. These films are prepared in a way to have one and the same porosity. It is found out that in case of equal porosity the slopes of the kinetic voltage-time curves recorded during reanodization are different. The effect of the anionic species incorporated from electrolyte solution into the porous template could be a probable explanation for the dissimilar rates of barrier layer growth.

B4-4. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, M. Mitov, Mechanical stability of heat-treated nanoporous anodic alumina subjected to repetitive mechanical deformation, Journal of Physics: Conf. Series 992 (2018) 012055 (doi :10.1088/1742-6596/992/1/012055) SJR(2018)=0.221

Резюме. В работата докладваме проучвания за механичната реакция и деформационното поведение на термично обработен нанопорест аноден алуминиев оксид (ААО). Изследванията са проведени със специално проектирано за тази цел експериментално оборудване. Пробите ААО се охарактеризират механично чрез триточков тест за огъване с помощта на аналитична везна. Деформационното поведение беше изследвано чрез повтарящо се механично огъване на ААО мембраните с помощта на електронно контролирана система. Нанопорестите ААО

структури се приготвят електрохимично върху алуминиеви листови субстрати, като се използва двуетапна техника за анодиране в оксалова киселина, последвана от термична обработка при 700°C във въздушна среда. След тестовете с механична деформация беше проведено наблюдение за възникнали дефекти в слоя от алуминиев оксид с помощта на сканираща електронна и оптична микроскопия. Възпроизводимостта на експерименталните резултати демонстрира, че предложените техники за изпитване са прости и точни; следователно те биха могли да бъдат комбинирани, за да представляват метод за оценка на механичната стабилност на наноструктурирани ААО филми, които са важни структурни компоненти при проектирането на MEMS устройства и сензори.

Abstract. We report studies on the mechanical response and deformation behavior of heat treated nanoporous anodic alumina using a micro-balance test and experimental test equipment especially designed for this purpose. AAO samples were characterized mechanically by a three-point bending test using a micro-analytical balance. The deformation behavior was studied by repetitive mechanical bending of the AAO membranes using an electronically controlled system. The nanoporous AAO structures were prepared electrochemically from Al sheet substrates using a two-step anodizing technique in oxalic acid followed by heat treatment at 700 °C in air. The morphological study of the aluminum oxide layer after the mechanical tests and mechanical deformation was conducted using scanning electron and optical microscopy, respectively. The experimental results showed that the techniques proposed are simple and accurate; they could, therefore, be combined to constitute a method for mechanical stability assessment of nanostructured AAO films, which are important structural components in the design of MEMS devices and sensors.

B4-5. P. Dankov, B. Tzaneva, V. Videkov, Microwave characteristics of thin Al₂O₃ membranes as metasamples for optical applications, *Proceedings of SPIE 11332, International Conference on Quantum, Nonlinear, and Nanophotonics 2019 (ICQNN 2019) (30 December 2019) 1133203 (15 pages) (<https://doi.org/10.1117/12.2551892>)* SJR (2019) = 0.215

Резюме: В тази статия е направена пълна характеристика на диелектричните параметри на тънки анодни Al₂O₃ мембрани с наноразмерни пори с въздух. Изследванията са проведени в честотния диапазон 0-40 GHz чрез комбинация от два микровълнови метода – резонансен метод, позволяващ оценка на диелектричната анизотропия чрез използване на двойка цилиндрични резонатори, които поддържат възбудени режими с взаимно перпендикулярни електрически полета и широколентов метод, при който равнинни проби покриват горна повърхност на различни предавателни линии (компланарен вълновод и микрорентова линия). Установено е, че чистотата на изходното алуминиево фолио, както и дебелината на получените диелектрични мембрани оказват влияние върху техните оптични (перпендикулярна пропускливост през мембраните) и диелектрични свойства (диелектрична константа и тангенс на диелектричните загуби). Основната ползата от тези изследвания е установената диелектрична анизотропия на тестовите проби (различни диелектрични параметри в успоредни и перпендикулярни посоки на повърхността на пробата), което потвърждава подобния на метаматериал характер на анодния алуминиев оксид (ААО). Наблюдавани са три вида поведение на ААО пробите в зависимост от реализираната чистота: 1) относително чисти диелектрици с еквивалентна диелектрична проницаемост ~5-7 и по-малко; 2) диелектрици със замърсявания с диелектрична проницаемост (~7-10) и 3) лоши диелектрици с повишена проводимост поради метални включвания (еквивалентна диелектрична константа над 10 и еквивалентна проводимост 0,25-50 S/m). Приложените микровълнови методи ни позволяват да оптимизираме използваната технология за производство на приемливи метапроби с висока крайна чистота, подходящи за оптични приложения.

Abstract: In this paper, a complete characterization of the dielectric parameters of thin anodic Al₂O₃ membranes with formed nano-scale air-filled pores was performed in the frequency range 0-40 GHz by a combination of two microwave methods – a resonance method applying pair of cylindrical resonators that support excited modes with mutually perpendicular electric fields and allow evaluation of the dielectric anisotropy, and a broadband method, where planar samples cover the top surface of different transmission lines (coplanar waveguide and microstrip line). It was found that the purity of the initial aluminum foil as well as the thickness of the obtained dielectric membranes influence their optical (perpendicular transmittance through the membranes) and dielectric properties (dielectric constant and dielectric loss tangent). The main benefit of these investigations is the established dielectric anisotropy of the test samples (different dielectric parameters in parallel and perpendicular directions to the sample surface), which confirms the metamaterial-like character of anodic aluminium oxide (AAO). Three types of AAO samples' behaviour were observed due to the realized purity: 1) relatively pure dielectrics with equivalent dielectric constant ~5-7 and less; 2) lossy dielectrics with contaminations (~7-10) and 3) poor dielectrics with increased conductivity due to the metal inclusions (equivalent dielectric constant above 10 and equivalent conductivity 0.25-50 S/m). The applied microwave methods allow us to optimize the used technology for manufacturing acceptable metasamples with high final purity, suitable for optical applications.

B4-6. K. Chernyakova, B. Tzaneva*, I. Vrublevsky, V. Videkov, Effect of aluminum anode temperature on growth rate and structure of nanoporous anodic alumina, *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (2020)103506 (6 pages) (doi: 10.1149/1945-7111/ab9d65) IF(2020)=4.316; SJR(2020)=1.258, Q1.

Резюме: В настоящото изследване ние проучихме влиянието на температурата на анода върху изменението на тока на анодиране по време на растеж на порест аноден алуминиев оксид и върху морфология на анодните слоеве. Слоевите от аноден алуминиев оксид са формирани в 0,4 М оксалова киселина при режим на постоянно напрежение и постоянна температура на електролита. Температурата на алуминиевия анод е контролирана чрез термоелектричен елемент на Пелтие и варира в диапазона от 5 °С до 60 °С. Повърхностната морфология от двете страни на анодните филми и техните напречни сечения бяха анализирани чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) с последващ статистически анализ на SEM изображенията чрез софтуер ImageJ. Установено е, че при повишаване на температурата на анода от 5 °С до 50 °С диаметърът на порите и междупоровото разстояние не се променят, но порестата структура става по-подредена. Според тези резултати скоростта на химичното разтваряне на бариерния слой и стените на порите не зависи от температурата на анода. При температура на анода 60 °С диаметърът на порите се увеличава 1,7 пъти и е налице нарушаване на подредбата на нанопорестите клетки. Беше заключено, че температурната разлика между алуминиевата подложка и електролита е водещия параметър, определящ формирането на подредена структура на нанопорест аноден алуминиев оксид.

Abstract: In the present study, we investigated the effect of an anode temperature on current transient process during porous anodic alumina growth and morphology of the anodic layers. Alumina films were formed in a 0.4 M oxalic acid at a constant voltage mode and electrolyte temperature. The temperature of the Al anode was controlled by thermoelectric Peltier element and varied in the range of 5 °C–60 °C. Surface morphology of both sides of anodic films and their cross-sections were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with subsequent statistical analysis of the SEM images by ImageJ software. It was found that when anode temperature was increased from 5 °C to 50 °C the pores diameter and interpore distance has not changed, but the porous structure became more ordered. According to these results, the rate of chemical dissolution of the barrier layer and pore walls did not depend on the anode temperature. At the anode temperature of 60 °C, pores diameter has increased 1.7 times and there was a distortion of the ordering of porous cells. It was

concluded that the temperature difference between the aluminum substrate and electrolyte is an important parameter affecting the formation of ordered structure of nanoporous anodic alumina.

B4-7. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, M. Mitov, S. Potiron, M. Molinari, Nanoindentation study of the mechanical properties and deformation behavior of nanoporous alumina films, *Journal of Physics: Conf. Series* 1492 (2020) 012020 (7 pages) (DOI: 10.1088/1742-6596/1492/1/012020) SJR (2020)=0.21, Q4.

Резюме: През последното десетилетие анодният алуминиев оксид (ААО) се превърна в един от най-широко използваните материали като платформа за разработване на нови видове устройства в микро- и нанотехнологиите. Поради потенциалното използване на порести ААО мембрани със структура на пчелна пита и висока степен на подредба на порите в много инженерни приложения, значително внимание се обръща на механичното охарактеризиране на тънки филми от този материал. В представената работа са изследвани механичните свойства и поведението на деформация на нанопорест филм от алуминиев оксид чрез наноиндентация. Морфологията и механичните им свойства на мембрани от ААО със среден диаметър на порите от 40 nm, получени електрохимично са изследвани съответно с помощта на сканираща електронна микроскопия и наноиндентация. Получените зависимости сила-преместване разкриха, че в случай на свободностояща ААО мембрана пробата показва изключително висока еластичност. Установено е, че модулът на вдлъбнатина и твърдостта намаляват нелинейно с увеличаване на приложената сила.

Abstract: Over the past decade, anodic aluminium oxide (AAO) has become one of the most widely used materials as a platform for developing new types of devices in micro- and nanotechnology. Due to the potential use of highly ordered honeycomb porous AAO membranes in many engineering applications, considerable attention is being paid to the mechanical characterization of such thin films. In this study, the mechanical properties and deformation behavior of a nanoporous alumina film were investigated by nanoindentation. AAO films with an average pore diameter of 40 nm were fabricated electrochemically. The morphology and the mechanical properties of AAO were studied using scanning electron microscopy and nanoindentation, respectively. The force-displacement dependences obtained revealed that in the case of a freestanding AAO membrane the sample demonstrates extremely high elasticity. The indentation modulus and the hardness were found to decrease nonlinearly with an increase in the applied force.

B4-8. V. Videkov, I. Vrublevsky, B. Tzaneva, K. Chernyakova, Pore formation in highly ordered anodic alumina templates controlled by the rate of electrolyte stirring at the oxide surface, *Proc. of IEEE 29th International Scientific Conference Electronics (ET2020)*, 16-18 Sept. 2020, Sozopol, Bulgaria, 2020, pp. 1-4 (DOI: 10.1109/ET50336.2020.9238327) SJR (2020)=0.112.

Резюме: Тази статия представя изследванията върху равномерността на охлаждането на алуминиевата повърхност по време на нейното анодиране. Проследено е влиянието на скоростта на разбъркване на електролита върху морфологията на нанопорестите анодни филми. Получените данни демонстрират възможността за контролиране на диаметъра на порите и разстоянието между тях единствено чрез промяна на скоростта на разбъркване по време на процеса на анодиране, т.е. без промяна на анодиращото напрежение. Това позволява по-висок коефициент на използване на анодни оксид, когато се използва като матрица за получаване на метални нанопроводници.

Abstract: This paper presents the studies on the cooling of the aluminum surface during its anodization by controlling the rate of electrolyte stirring and its effect on the morphology of the nanoporous anodic films. The obtained data demonstrates the possibility to control the pore diameter during the anodizing process without changing the anodizing voltage and interpore distance. This

allows a higher utilization factor of the anode oxide when it is used as a matrix to obtain metal nanowires.

B4-9. V. Videkov, **B. Tzaneva***, Topological structure of thick anodic aluminium oxide, Proc. of IEEE 30th International Scientific Conference Electronics, ET 2021, 2021 (DOI: 10.1109/ET52713.2021.9579697)

Резюме: Статията разглежда възможността за получаване на топологични структури от дебел аноден алуминиев оксид с помощта на суха фоторезистна маска. Предлага се хипотеза за разпределението на оксида под фоторезиста. Моделът се сравнява с експерименталните резултати, като се използва моделиране на структури „стълбове“ и „отвори“. Показано е, че формата на кривината на модела върху растящия аноден оксид има значителен ефект върху стабилността на фоторезиста.

Abstract: The paper examines the possibility of obtaining topological structures from thick anodic alumina using a dry photoresist mask. A hypothesis for the oxide distribution under the photoresist is proposed and the model is compared to the experimental results using pillar and hole patterning. It is shown that the shape of the pattern curvature on growing anodic oxide has a significant effect on the stability of the photoresist.

B4-10. **B. Tzaneva**, V. Videkov, A. Bankova, M. Mitov, D. Dobrev, Formation of oxide films on a curved aluminium surface upon anodic oxidation, *Journal of Physics: Conference Series*, 2240 (2022) 012003 (DOI: 10.1088/1742-6596/2240/1/012003) SJR=0.183

Резюме: Алуминиевият оксид, получен чрез анодиране в кисели разтвори, има силно подредена нанопореста структура, състояща се от прави успоредни пори. Оксидният слой има добри електроизолационни свойства върху равнинни повърхности. Въпреки това, електрохимичното образуване на нанопорест филм върху изпъкнала повърхност предизвиква ефекти като образуване на пукнатини и влошаване на изолационните свойства. Настоящата работа е фокусирана върху изследване на израстването на дебел оксиден слой върху алуминиева тел с диаметър от 0,2 mm до 0,5 mm. За да се предотврати напукване, растежът на оксида се извършва чрез намаляване на анодиращото напрежение съгласно математически модел с оглед получаване на конични пори. В това изследване беше определена минималната дебелина, при която оксидният слой нараства без формиране на пукнатини.

Abstract: The aluminium oxide obtained by anodization in acidic solutions has a highly ordered nanoporous structure consisting of straight parallel pores. The oxide layer has good electrical insulating properties on planar surfaces. However, the electrochemical formation of nanoporous film on convex surface induces effects such as crack formation and deterioration of the insulating properties. The present work is focused on investigating the conditions of growth of a thick oxide layer on aluminium wires with a diameter of 0.2 mm to 0.5 mm. In order to prevent cracking, the oxide growth was carried out by reducing the anodization voltage according to a mathematical model in view of obtaining conical pores. In this study, the minimum thickness at which a crack-free oxide layer grows was determined.

B4-11. K. Chernyakova, **B. Tzaneva**, A. Jagminas, N. Lushpa, I. Vrublevsky, Influence of Induced Local Stress on The Morphology of Porous Anodic Alumina at The Initial Stage of Oxide Growth, *Journal of The Electrochemical Society*, 170 (2023) 103505 (DOI: 10.1149/1945-7111/ad00dd) IF(2023)=3.1; SJR(2023)=0.868; Q1

Резюме: Характерна особеност на неподредения растеж на порите в началния етап на анодиране на алуминий е развитието на три големи групи пори: големи пори с по-голям

диаметър и две групи малки пори с по-малък диаметър. Тестваните образци са получени чрез електрохимично окисление на тънки алуминиеви филми (100 nm дебелина) върху SiO₂/Si субстрати в 0,3 M оксалова киселина при 30 V и 5°C–40°C. Според SEM наблюденията, разпределението на порите по диаметър за филмите, получени при 20 и 40 °C, има три различни пика при съответно 13,5, 17,2 и 20,3 nm. Съотношението на диаметъра на големите пори към диаметъра на малките пори от група 1 или група 2 е постоянно и приблизително равно съответно на 1,17 и 1,51. Генерирането на локално напрежение на натиск влияе върху развитието на порестата морфология. Показано е разпределението на зони с високи и ниски нива на напрежение на натиск в шестоъгълните клетки и е потвърдена тяхната корелация с порестата морфология. Генерирането на локално напрежение и деформации в анодния слой алуминиев оксид с пореста клетъчна структура е свързано с локални области с промени в геометричните свойства на неговата повърхност.

Abstract: A characteristic feature of the disordered pore growth at the initial stage of aluminum anodizing is the development of three large groups of pores: the major pores of larger diameter and two groups of minor pores of smaller diameter. The samples were obtained by the electrochemical oxidation of thin aluminum films (100 nm thick) on SiO₂/Si substrates in a 0.3 M oxalic acid at 30 V at 5 °C–40 °C. According to SEM studies, the pore distribution by diameter for the films obtained at 20 and 40 °C has three distinct peaks at ca. 13.5, 17.2, and 20.3 nm. The ratio of the diameter of major pores to the diameter of minor pores of group 1 or group 2 is constant and approximately equal to 1.17 and 1.51, respectively. The generation of local compressive stress influences the development of porous morphology. The distribution of zones with high and low compressive stress levels inside hexagonal cells is shown, and their correlation with the porous morphology is confirmed. The generation of local stress and strains in the anodic alumina layer with a porous, cellular structure is associated with local areas with changes in the geometric properties on its surface.

Резюмета на публикации в група Г, показател 7
Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация

Abstracts of publications in group D, indicator 7
Scientific publications in journals that are referenced and indexed in world-renowned databases of scientific information

G7-1. M. Loukaycheva, B. Tzaneva, L. Fachikov, Corrosion of high nitrogen stainless steel in sodium orthophosphate solutions, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49 (2014) 303-310, SJR (2014)=0.205; Q3.

Резюме: В работата е изследвано корозионното поведение на стомани Cr18Mn12N (0.61% N) и Cr18Ni9 във водни разтвори на натриеви ортофосфати (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4) с концентрация 0.1 M, съдържащи 0.5M добавка на натриев хлорид. Изследванията са проведени с потенциостатични и галваностатични методи. Резултатите от галваностатичните тестове показват, че и двете стомани имат почти идентично поведение. Увеличаването на плътността на тока не влияе върху стойността на стационарните потенциали, достигнати след 1 час поляризация. В разтвори на NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 и двете стомани развиват питингова (точкова) корозия. В Na_3PO_4 с добавен хлорид стоманите показват пасивно поведение при приложените плътности на тока; има индикации за поява на питинг върху повърхността на хром-никелова стомана, които впоследствие се репасивират. Потенциостатичните зависимости дават основа за определяне на стойностите на потенциалите за образуване на питинг (E_{pit}) и инкубационното време (t_i) на зараждане на питинги. Определените за азотната стомана E_{pit} имат по-отрицателни стойности от получените за класическата неръждаема стомана. Стоманата без никел обаче демонстрира 5-10 пъти по-ниска скорост на образуване и растеж на питинги в сравнение с Cr18Ni9. Следователно разтвори на Na_3PO_4 в присъствието на NaCl, стоманата Cr18Mn12N показва по-добра устойчивост на корозия – по-положителен E_{pit} и по-дълго време на инкубация.

Abstract: The corrosion behavior of Cr18Mn12N (0.61% N) and Cr18Ni9 steels in water solutions of sodium orthophosphates (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 and Na_3PO_4) - 0.1 M, with sodium chloride addition (0.5M) have been investigated by potentiostatic and galvanostatic methods. Galvanostatic results reveal that both steels exhibit almost identical behaviors. The increase in the current density does not affect the value of the stationary potentials reached after 1 hour of polarization. In solutions of NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 both steels develop pitting corrosion. In Na_3PO_4 with added chloride, the steels show passive behavior at the applied current densities; there are indications of pitting occurrence on the chrome-nickel steel surface that subsequently repassivate. The potentiostatic dependencies provide a basis to determine the values of the pitting formation potentials, E_{pit} and the incubation time, t_i of the pitting nucleation. The recorded E_{pit} for the nitrogen steel have more negative values than those obtained with the classical stainless steel. However, the nickel free steel demonstrates 5-10 times lower speed of pitting nucleation and growth compared to Cr18Ni9. In Na_3PO_4 solutions in presence of NaCl, the Cr18Mn12N steel shows better corrosion resistance – more positive E_{pit} and longer incubation time.

G7-2. B.R. Tzaneva*, M.H. Loukaycheva, L.B. Fachikov, L.Ts. Jekova, Effect of chloride ions on corrosion behaviour of austenitic nickel and nickel free stainless steels in phosphoric acid solutions, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 50 (2015) 568-578, IF(2015) = 0.705, SJR(2015)=0.343, Q2

Резюме: Ефектът от присъствието на хлоридни йони (0,005–1,0 М NaCl) в разтвори на фосфорна киселина (5, 40 и 75%) върху корозионното поведение на три аустенитни неръждаеми стомани (експериментална стомана Fe–18Cr–12Mn–0,6N и две търговски класове, Fe–18Cr–9Ni и Fe–14Cr–15Mn–0.2N) е изследван чрез потенциодинамични поляризационни измервания. Изследванията на повърхностите на тестваните проби включват рентгенова фотоелектронна спектроскопия, както и оптична и сканираща електронна микроскопия. Установено е, че добавянето на хлорид към разтвори на фосфорна киселина влошава общата устойчивост на корозия и при анодна поляризация провокира питингова корозия. В разтвори на фосфорна киселина, съдържащи хлоридни йони съставът на неръждаемите стомани оказва силно влияние върху корозионното им поведение. Заместването на никела с манган и азот в допълнение към по-ниското съдържание на хром има силен отрицателен ефект върху устойчивостта на корозия.

Abstract: The effect of chloride ions presence (0.005–1.0 M NaCl) in phosphoric acid solutions (5, 40 and 75%) on the corrosion behaviour of three austenitic stainless steels (an experimental steel Fe–18Cr–12Mn–0.6N and two trade grades, Fe–18Cr–9Ni and Fe–14Cr–15Mn–0.2N) has been studied by potentiodynamic polarisation measurements. The surface examinations of the samples tested involved X-ray photoelectron spectroscopy as well as optical and scanning electron microscopy. It was established that chlorides added to phosphoric acid solutions deteriorate the general corrosion resistance, and under anodic polarisation, they provoke pitting corrosion. The composition of the stainless steels significantly influences its corrosion behaviour in the phosphoric acid solutions containing chloride ions. The replacement of nickel with manganese and nitrogen on top of lower chromium content has a strong negative effect on the corrosion resistance.

G7-3. B. Tzaneva*, T. Petrova, J. Hristov, L. Fachikov, Electrochemical investigation of cementation process, *Bulgarian Chemical Communications*, 48 (2016) 91– 95; IF (2016) = 0,238; SJR(2016)=0.148, Q4.

Резюме: Цементацията на метали е спонтанна електрохимична реакция на границата между активен метал и електролит, съдържащ йони на по-благороден метал. В тази работа експериментално е изследвано електрохимичното поведение на редокс двойките със специален акцент върху смесения потенциал на цементация в сравнение с потенциалите на отделните двойки в състояние на отворена верига. Този подход позволява определяне на стойностите както на анодната, така и на катодната поляризация, но не и на кинетиката на реакцията. Потенциодинамичният метод, приложен отделно към железните и медните електроди, беше използван за изясняване на природата на кинетиката на полуреакциите на електродите. Пресечната точка на анодния клон на поляризационната крива на железния електрод с катодния клон на медния електрод съответства на скоростта на отлагане на мед върху желязната повърхност, представена индиректно от плътността на тока на отлагане. Определените потенциали на корозия обаче са по-положителни по отношение на потенциалите на отворена верига, когато се извършва директна цементация на мед с желязо. По-точни резултати за скоростта на реакцията бяха получени чрез нанасяне на стойностите на потенциалите на отворена верига на реален цементационен процес върху поляризационните криви на меден електрод. Пресечната точка се намира в зоната, съответстваща на активно разтваряне на желязо и отлагане на мед при транспортен контрол. Резултатите от този нов подход съответстват адекватно на тези, получени чрез оптична емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма, което показва, че методът е приложим за кинетични измервания при цементационни процеси.

Abstract: Cementation of metals is a spontaneous electrochemical reaction at the interface of an active metal and the electrolyte containing ions of more noble metal. In this work the electrochemical behaviour of the redox couples was studied experimentally with a special emphasis the mixed cementation potential compared to the potentials of the individual couples at open circuit state. This approach allows determining the values of both the anodic and cathodic polarisations but not the reaction kinetics. The potentiodynamic method separately applied to the iron and the copper electrodes was used to elucidate the nature of the kinetics of the half-reactions of the electrodes. The intersection of the anodic branch of the polarisation curve of the iron electrode with the cathodic one of the copper electrode corresponds to the rate of copper deposition at the iron surface, represented indirectly by the deposition current density. The determined corrosion potentials, however, are more positive with respect to the open circuit potentials when direct copper cementation by iron takes place. More accurate results about the reaction rate were obtained by plotting of the values of the open circuit potentials of a real cementation process onto the polarisation curves of a copper electrode. The intersection is located in the area corresponding to an active iron dissolution and copper deposition under a transport control. These results correspond adequately to those obtained by inductively coupled plasma spectroscopy applicable to kinetic measurements.

Г7-4. G.P. Ilieva, M.H. Loukaycheva, B.R. Tzaneva, L.T. Gekova, L.B. Fachikov, Corrosion behavior of nitrogen stainless steel in Ringer's solution, *Bulgarian Chemical Communications*, 48 (2016) 66-72; IF (2016) = 0.238; Q4.

Резюме: Използваните в медицината материали за импланти са направени от различни материали и основното изискване към всеки използван материал е неговата биосъвместимост. Тази работа докладва предварителни резултати относно оценката на неръждаема стомана с високо съдържание на азот (HNS) Cr18Mn12N като материал за имплантиране, заместващ конвенционалните неръждаеми стомани, съдържащи Ni, които са токсични. Извършени са кратковременни (за 1 час) и дългосрочни (до 220 часа) измервания на потенциала на отворена верига, както и потенциодинамични и потенциостатични изследвания в разтвор на Рингер при 37°C. Отчетено е и влиянието на предварителната обработка. За определяне на характера на корозионната атака след потенциостатичните тестове са използвани оптична и сканираща електронна микроскопия. Съставът на корозионните продукти върху повърхността на пробите след корозионните тестове е установен чрез EDX анализ. Въз основа на получените резултати може да се заключи, че в разтвора на Рингер стоманата HNS показва по-добра устойчивост на корозия в сравнение с никеловата стомана Cr18Ni9.

Abstract: The implant materials used in medicine are made from different materials and the principle requirement to each material used is its biocompatibility. This work reports preliminary results regarding assessment of high nitrogen stainless steel (HNS) Cr18Mn12N as an implant material replacing of the common Ni containing stainless steels which are toxic. Short - time (for 1 h) and long - time (for up to 220 h) open circuit potential measurements were performed as well as potentiodynamic and potentiostatic studies in Ringer's solution at 37°C. The effect of the preliminary treatment was also considered. After the potentiostatic tests optical and scanning electron microscopies were used to determine the character of the corrosion attack. The surface of the samples was examined and by EDX analysis in order to find out the corrosion products content. Based on the obtained results it can be concluded that the HNS steel exhibits better corrosion resistance compared to the nickel steel Cr18Ni9 in Ringer's solution.

G7-5. B.R. Tzaneva*, A.I. Naydenov, S.Z. Todorova, V.H. Videkov, V.S. Milusheva, P.K. Stefanov, "Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion", *Electrochimica Acta* 191(2016)192-199 (DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.063) IF (2016) = 4.798, Q1.

Резюме: Настоящата работа е фокусирана върху електроотлагането на кобалт в аноден алуминиев оксид и приложението на получения нанокomпозитен слой като монолитен катализатор за пълно окисление на метан. За изследване на кобалтови наноразмерни нишки, растящи в порите на нанопорест шаблон от аноден алуминиев оксид, са използвани циклична волтаметрия и галваностатичен метод. За определяне на морфологията и състава на композитния материал в някои етапи от неговото получаване са използвани сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно дисперсионна спектроскопия (EDS). Установено е, че отлагането на кобалт от неутрален боратен електролит е съпроводено с отделяне на малко количество водород, което намалява с процеса на растеж на нанонишките. Появата на отделни люспести кобалтови клъстери върху шаблона от алуминиев оксид се счита за най-подходящата структура на монолитните катализатори. Получената крайна слоеста композитна структура с външен слой от Co- и Pd-оксиди показва по-високи активни каталитични свойства за изгаряне на метан в сравнение с катализаторите, получени чрез конвенционална процедура на получаване чрез импрегниране.

Abstract: The present work is focused on the cobalt electrodeposition in anodic aluminium oxide and the application of the obtained nanocomposite layer as a monolithic catalyst for complete methane oxidation. For the investigation of cobalt nanowires growing in the pores of nanoporous alumina template, cyclic voltametry and galvanostatic method were used. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were applied in order to determine the morphology and the content of the composite material in some stages of its preparation. It was found that the deposition of cobalt from a neutral borate electrolyte is accompanied by release of a small amount of hydrogen, which decreases with the process of nanowires growing. The emergence of the individual flake cobalt clusters on the alumina template is considered as the most suitable structure of the monolithic catalysts. The final resulting laminar composite structure with outer layer of Co- and Pd-oxides exhibits higher active catalytic properties for methane combustion than the catalysts obtained by conventional procedure of preparation by impregnation.

G7-6. Ch. Girginov, S. Kozhukharov, B. Tzaneva, Chapter 28 "Determination of the surface properties of combined metal-oxide layers, obtained by AC-incorporation of Ni and Cu in preliminary formed AAO matrices" in *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*, eds P. Petkov, M. Achour, and C Popov, NATO Science for Peace and Security Series, Springer, 2020, pp 351-366 (DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_28) SJR (2020)=0.103.

Резюме: Тъй като анодирането на алуминий е най-конвенционалният метод за получаване на високо подредени повърхностни матрици, този метод е обект на голям научен интерес през последните десетилетия. В допълнение, тези силно подредени слоеве от аноден алуминиев оксид (ААО) могат ефективно да защитят металните субстрати срещу корозия в агресивни среди и могат успешно да се използват като подслой за усъвършенствани многослойни защитни покрития от корозия. Допълнително важно предимство на тези филми е възможността за включване на различни метали, за да се модифицира съставът на ААО и повърхностните свойства. Освен това, получените системи Al-O-метал позволяват последващото химично отлагане на различни метални и полупроводникови слоеве, което води до образуване на слоеви материали с ценни свойства. В този смисъл настоящото изследване представя резултати от оценка на повърхностните свойства на Ni и Cu съдържащи ААО слоеве, получени чрез AC-електрохимично включване. Съответните модифицирани ААО

слоеве се получават от водни разтвори. Повърхностната топология на получените филми, както и някои от най-важните им свойства, като цветни и спектрални характеристики, бариерна способност и хидрофобност, бяха изследвани, за да се дефинират механизмът и кинетиката на металното включване.

Abstract: Since anodization of aluminum is the most conventional method for obtaining highly ordered surface matrices, this method has been an object of great scientific interest over the last decades. In addition, these highly ordered anodized aluminium oxide (AAO) layers can efficiently protect the metallic substrates against corrosion in aggressive media and can be successfully used as primers for advanced multilayered corrosion protective coatings. An additional important advantage of these films is the possibility to incorporate various metals, in order to modify the AAO composition and surface properties. Furthermore, the resulting Al-O-Metal systems enable the subsequent chemical deposition of a variety of metallic and semiconductor layers, resulting in formation of layered conjunctions with valuable properties. In this sense, the present research presents results of an evaluation of the surface properties of Ni and Cu containing AAO layers, obtained by AC-electrochemical incorporation. The respective modified AAO layers are obtained from aqueous solutions. The surface topology of the obtained films, as well as some of their most important properties, such as color and spectral characteristics, barrier ability and hydrophobicity, were examined in order to define the mechanism and kinetics of metal incorporation.

[Г7-7. V. Milusheva, B. Tzaneva, M. Petrova, B. Stefanov, Electroless copper-based layers deposition on anodized aluminum, *Bulgarian Chemical Communications Special Issue E 52* \(2020\) 15-20, ISSN: 0324-1130; SJR\(2020\)=0.179; Q4.](#)

Резюме: Публикацията представя разработване на неутрални електролити за химично отлагане на слоеве от мед и меден (I) оксид върху анодиран алуминий. Електролитите се базират на меден (II) сулфат и фосфориста киселина (H_3PO_3) като редуциращ агент. Изследвано е влиянието на фактори като концентрация на Cu^{2+} (0,024 – 0,048 mol/L) и pH (5 – 8) на медната вана върху дебелината, морфологията и фазовия състав на покритията, както и кинетиката на нарастване на химичното медно покритие. Дебелината и скоростта на отлагане на покритията се определят гравиметрично и чрез рентгеново флуоресцентен анализ. Морфологията на химично отложените слоеве при различни условия е наблюдавана чрез оптична и сканираща електронна микроскопия. XRD и EDX анализи са използвани съответно за определяне на кристалографската структура и разпределението на елементите в напречното сечение на слоя от аноден алуминиев оксид/мед. По отношение на скоростта на отлагане на мед като оптимална концентрация на Cu^{2+} беше определена 0,04 mol/L. Установено е, че слоеве от метална мед се образуват само при pH 5, докато при по-високо pH се образува медният (I) оксид (Cu_2O), за което е предложен механизъм.

Abstract: This work is an investigation on neutral electrolytes for electroless copper and copper (I) oxide plating of anodized aluminum. The plating electrolytes were based on copper (II) sulfate and phosphorous acid (H_3PO_3) as a reducing agent. It was investigated the influence of factors, such as Cu^{2+} concentration (0.024 – 0.048 mol/L) and pH (5 – 8) of the copper plating bath on the thickness, morphology and phase composition of the coatings, as well as kinetics of the electroless coating growth. The thickness and deposition rates of the coatings were determined gravimetrically and by X-ray fluorescence analysis. Electroless layer morphology was studied by optical and scanning electron microscopy. Crystallographic information and element composition depth profiles were examined by XRD and EDX analyzes respectively. Optimal deposition rates were achieved with electrolytes with Cu^{2+} concentration of 0.04 mol/L. Metallic copper layers were only formed at pH 5, while copper (I) oxide (Cu_2O) was formed at higher pH and the underlying mechanism was proposed.

G7-8. B.I. Stefanov, B.S. Blagoev, L. Österlund, **B.R. Tzaneva**, G.V. Angelov, Effects of anodic aluminum oxide substrate pore geometry on the gas-phase photocatalytic activity of ZnO/Al₂O₃ composites prepared by atomic layer deposition. *Symmetry*, 13 (2021) 1456 (doi:10.3390/sym13081456) IF(2021)=2.94; SJR(2021)=0.54; Q2.

Резюме: В работата докладваме за фотокаталитичната активност на слоеве от ZnO, получени чрез послойно атомно отлагане (ALD) върху субстрат от порест аноден алуминиев оксид с хексагонална симетрия на порите и различни размери на порите. Композитите ZnO/Al₂O₃ бяха приготвени с диаметри на порите в диапазона 93–134 nm и разстояние между порите в диапазона 185–286 nm. Фотокаталитичната им активност по отношение на фотокаталитично окисление на ацеталдехид беше измерена в газова фаза при различни интензитети на UV осветяване (0,08–3,94 mW cm⁻²). Резултатите показват, че субстрати с по-тесен диаметър на порите (<115 nm, в случая на това изследване) имат неблагоприятно въздействие върху работата на фотокатализатора, въпреки тяхната по-висока ефективна повърхност. Резултатите се обясняват на базата на ограничен масов трансфер във вътрешността на порестата структура и могат да се използват като насока при целенасоченото проектиране на фотокатализатори с нанопореста или нанотръбна структура.

Abstract: We report on the photocatalytic activity of ZnO layers deposited by atomic layer deposition on a porous anodic aluminum oxide substrate with hexagonal pore symmetry and varied pore dimensions. ZnO/Al₂O₃ composites were prepared with pore diameters in the range 93–134 nm and interpore distance in the range 185–286 nm, and their photocatalytic activity was measured for gas-phase photocatalytic oxidation of acetaldehyde at varying UV illumination intensities (0.08–3.94 mW cm⁻²). The results show that substrates with narrower pore diameters (<115 nm, in the case of this study) have a detrimental effect on the photocatalyst performance, despite their higher effective surface. The results are explained on the basis of limited mass transfer inside the porous structure and can be used as a guideline in the purposeful design of photocatalysts with a nanoporous or nanotubular structure.

G7-9. B.I. Stefanov, V.S. Milusheva, H.G.Kolev, **B.R. Tzaneva***, Photocatalytic activation of TiO₂-functionalized anodic aluminium oxide for electroless copper deposition, *Catalysis Science & Technology*, 12 (2022) 7027-7037 (DOI: 10.1039/d2cy01466a) IF(2022)=5.0; SJR(2022)=1.183; Q2.

Резюме: Тук ние демонстрираме възможност за химично отлагане на проводящо медно изображение (Cu-ELD) върху повърхност от аноден алуминиев оксид (AAO), функционализирана с TiO₂. Слоеве от AAO с дебелина 4 μm бяха получени чрез анодиране на алуминиево фолио при 140 V в 5% H₃PO₄ и повърхностно функционализирани с TiO₂ чрез зол-гел покритие. Композитите TiO₂/AAO показват степен на разтваряне с 48% по-ниска от тази на AAO при pH 12.8, което позволява тяхното помедяване от алкален формалдехиден меден електролит. Вместо катализатор от благороден метал, пространствено-селективно повърхностно активиране на TiO₂/AAO беше постигнато чрез фотокаталитична редукция на Cu[EDTA] комплекс при UV LED осветление през фотомаска, при различна UV доза (1,25 – 20 J cm⁻²). Установено е, че при дози ≤ 7,5 J cm⁻² върху TiO₂/AAO се отлага равномерно повърхностно покритие редуциращи продукти на Cu[EDTA] се получава, последвано от образуване на частици (диаметър 100 – 500 nm) при продължително UV излагане. XPS анализът разкри състав на смесена фаза Cu⁺:Cu²⁺ в съотношение 3:1 на отложените Cu-частици, които успяха успешно да активират безелектрическо отлагане на Cu. Проводими медни модели с листово съпротивление до 0,54 Ω/sq бяха получени след 15 минути в Cu-ELD баня.

Abstract: Herein, we demonstrate conductive copper layer patterning of a TiO₂-functionalized anodic aluminium oxide (AAO) surface by Cu electroless deposition (Cu-ELD). 4 μm thick AAO layers were obtained by anodization of Al foil at 140 V in 5% H₃PO₄ and then surface-functionalized with TiO₂ via

sol-gel dip-coating. The TiO₂/AAO composites exhibited a dissolution rate 48% lower than that of AAO at pH 12.8, allowing their metalization in alkaline, HCHO-based, Cu electroless deposition bath. In lieu of a noble-metal catalyst, spatially-selective surface activation of TiO₂/AAO was accomplished by photocatalytic reduction of Cu[EDTA] complex under UV LED illumination through a photomask, at a varied UV dose (1.25 – 20 J cm⁻²). Uniform TiO₂/AAO surface coverage with Cu[EDTA] reduction products was obtained at doses ≤ 7.5 J cm⁻², followed by the formation of particles (100 – 500 nm diameter) upon prolonged UV exposure. XPS analysis revealed a mixed phase Cu⁺:Cu²⁺ composition in 3:1 ratio, of the as-deposited Cu-particles, which were able to successfully activate electroless Cu deposition. Conductive copper patterns with sheet resistance as low as 0.54 Ω/sq were obtained after 15 min in the Cu-ELD bath.

G7-10. V.L. Dyakova, Y.G. Kostova, **B.R. Tzaneva**, Effect of minority alloying elements Zn and Zr on the corrosion behavior of amorphous alloys AlCuMg(Zn) and AlCuMg(Zr) and their nanocrystalline analogues. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 65 (2022) 62-70 (DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6550) IF (2022)=0.527; SJR 2022=0.90; Q3.

Резюме: Бързо втвърдени ленти на базата на сплав Al₇₄Cu₁₆Mg₁₀ бяха произведени по метода на охлаждане на стопилката (CBMS). За да се получи нанокристална структура, бързо втвърдените ленти се отгряват в аргонова атмосфера. Аморфната и нанокристална структура беше потвърдена от XRD и TEM анализи. Изследван е ефектът на легиращи елементи с ниска концентрация Zn и Zr върху корозионното поведение на бързо втвърдена сплав Al₇₄Cu₁₆Mg₁₀ в аморфни и нанокристални аналози. Проведени са гравиметрични изпитвания за обща корозия при 25 °C и при 50 °C в среда от 3,5% NaCl. Установено е, че при 25 °C скоростта на корозия на аморфните сплави е от 1,5 до 4 пъти по-ниска от скоростта на кристалните им аналози. Влиянието на трансформацията на аморфно-нанокристалната структура върху скоростта на корозия при 50 °C е отрицателно и най-значимо в Zn-съдържащата сплав. Проведени са електрохимични тестове за обща и локална корозия в среда с 3,5% NaCl и е обяснен галваничният механизъм на локална корозия в сплавите. Основната причина за регистрираната засилена локална корозия в кристалните сплави е химичната и структурна нехомогенност поради наличието на активните интерметални фази Al₂CuMg, Al₂(Cu,Zn), Al₃Zr₄ в алуминиевата матрица. Обсъжда се влиянието на неравностите на повърхността, на структурата на слоя от корозионни продукти, отложен върху металната повърхност и на отгряването за трансформиране на аморфната структура върху корозионното поведение на сплавите.

Abstract: Rapidly solidified ribbons based on Al₇₄Cu₁₆Mg₁₀ alloy were produced by Chill Block Melt Spinning (CBMS) method. In order to obtain a crystalline structure the rapidly solidified ribbons were annealed in Ar atmosphere. The amorphous and nanocrystalline structure was confirmed by XRD and TEM analyzes. The effect of minority alloying elements Zn and Zr on the corrosion behavior of rapidly solidified Al₇₄Cu₁₆Mg₁₀ alloy in amorphous and nanocrystalline analogues was studied. Gravimetric tests for general corrosion at 25 °C and at 50 °C in environment of 3.5% NaCl are carried out. At 25 °C the corrosion rate of amorphous alloys was found to be 1.5 to 4 times lower than the rate of their crystalline analogues. The effect of amorphous - nanocrystalline structure transformation on the corrosion rate at 50 °C is negative and most significant in the Zn-containing alloy. Electrochemical tests for general and local corrosion in 3.5% NaCl environment were performed and the galvanic mechanism of local corrosion in alloys was explained. The main reason for the registered enhanced local corrosion in the crystalline alloys is the chemical and structural inhomogeneity due to the presence of the active intermetallic phases Al₂CuMg, Al₂(Cu,Zn), Al₃Zr₄ in the aluminum matrix. The influence of the surface irregularity, of the structure of the layer of corrosion products deposited on the metal surface and of the annealing for the transformation of the amorphous structure on the corrosion behavior of the alloys are discussed.

G7-11. Ch. Girginov, St. Kozhukharov, **B. Tzaneva**, Durability of porous anodic alumina layers on AA1050 modified by incorporation of Cu, Ni and Cu/Ni, *Bulgarian Chemical Communications*, 54 (2022) 21-25 (DOI: 10.34049/bcc.54.B1.0430) SJR (2022)=0.169; Q4

Резюме: Съпротивлението на референтни порести слоеве от аноден алуминиев оксид (ААО) и такива, модифицирани чрез включване на Cu, Ni и Cu+Ni, беше оценено чрез извършване на електрохимични измервания с помощта на електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и линейна волтаметрия (LSV). Докладваните резултати са получени след 168 часа излагане на 3,5% NaCl модел на корозивна среда. Получените EIS спектри бяха анализирани чрез монтиране към подходящ модел еквивалентна схема (MEC). Освен това, изчислените стойности на импеданса, получени от извършената оценка на EIS данните, бяха допълнително проверени чрез анализ на наклона на Tafel на съответните LSV криви. Резултатите показват, че разработените филми са достатъчно издръжливи и могат успешно да се използват като праймери за отлагане на други видове усъвършенствани покривни слоеве.

Abstract: The resistance of referent porous AAO (anodic aluminum oxide) layers and such modified by incorporation of Cu, Ni and both Cu and Ni was evaluated by performing electrochemical measurements using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear sweep voltammetry (LSV). The reported results are obtained after 168 hours of exposure to a 3.5% NaCl model corrosive medium. The acquired EIS spectra were analyzed by fitting to a suitable model equivalent circuit (MEC). Further, the estimated impedance values, acquired by the performed EIS data evaluation were further verified by Tafel slope analysis of the respective LSV curves. The results have shown that the elaborated films are sufficiently durable and can successfully be employed as primers for the deposition of other types of advanced coating layers.

G7-12. **B.R. Tzaneva***, E.D. Dobreva, N.B. Koteva, M.G. Georgieva, M.H. Petrova, Effect of etching conditions on electroless Ni-P plating of 3D printed polylactic acid, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 100 (2022) 166-172 (<https://doi.org/10.1080/00202967.2022.2060555>) IF(2022)=1.9; SJR(2022)=0.316; Q2.

Резюме: Целта на работата е да се изследва ефектът от условията на ецване върху някои технологично важни свойства на химични Ni-P покрития, нанесени чрез върху 3D отпечатани PLA и PLA-flex детайли. Определено е влиянието на температурата и концентрацията на ецващия разтвор на натриев хидроксид върху скоростта на отлагане, състава, адхезията, омокрянето и грапавостта на Ni-P покрития. Проучванията показват, че високата температура и концентрацията на ецващия разтвор не подобряват свойствата на покритието. По отношение на омокрящите и адхезионните свойства на Ni-P покритие, най-добри резултати са получени при концентрации на ецващия разтвор от 100 до 200 g L⁻¹ NaOH и при температура 20–40 °C. Тези условия позволяват добро овлажняване на свежо отложения никел. Ецването играе важна роля не само за подобряване на адхезията, но също така оказва влияние върху състава и дебелината на никеловия слой.

Abstract: The aim of this study is to investigate the effect of the etching conditions on some technologically important properties of the Ni-P coating deposited by an electroless process on 3D printed PLA and PLA-flex. The influences of the temperature and the concentration of the etching sodium hydroxide solution on the deposition rate, composition, adhesion, wetting and roughness of Ni-P coatings were determined. The studies revealed that the high temperature and concentration of the etching solution did not improve the coating properties. In regard to the wetting and adhesion properties of the Ni-P coating, the best results were obtained at concentrations of the etching solution from 100 to 200 g L⁻¹ NaOH and at a temperature of 20–40°C. These conditions allow good wetting of the freshly deposited nickel. Etching plays an important role not only in improving adhesion, but also has an effect on the composition and thickness of the nickel layer.

G7-13. R. Rusev, B. Tzaneva*, G. Angelov, Electrophoretic Deposition of Rochelle Salt Nanocrystals on Aluminum Plate, Coatings, 13 (2023) 1074 (<https://doi.org/10.3390/coatings13061074>) IF (2023)=2.9; SJR(2023)=0.493; Q2.

Резюме: Тук е представен прост и евтин метод за получаване чрез електрофореза на щадящи околната среда нанокристални пиезослоеове от Рошелска сол (RS). Електрофоретичният процесът на отлагане включва образуването на нанокристали чрез утаяване на Rochelle сол/вода разтвори в етанол (антисолвентен метод) под въздействието на силно електрическо поле. Нанопореста анодна мембрана от алуминиев оксид се използва за разделяне на електрохимичната клетка на две камери. Съставът на сместа RS:H₂O:EtOH и пространственото разделяне на процеса на утаяване от електрофоретично отлагане позволяват контрол на размера на нанокристалите и еднородността на слой. Изследвани са кинетиката на реакцията, морфологията и пиезо отговорът на получените слоеве. Най-добрите резултати са получени при съотношение RS:H₂O:EtOH 1:22,5:37,5. Под тези условия, нанокристалите са с предпочитаната ориентация спрямо алуминиевата подложка и образуват плътен и хомогенен слой. Въпреки че получената структура е поликристална, регистрираният пиезо ефект е 1120 pC/N, което е сравнимо с неорганични монокристали и пиезокерамика. Това позволява използването на електрофоретично отложени поликристални пиезо слоеве в приложения като събиране на енергия.

Abstract: A straightforward and inexpensive electrophoretic method for obtaining environmentfriendly nanocrystalline piezo layers from Rochelle salt (RS) is presented here. The electrophoretic deposition process includes the formation of nanocrystals by precipitation of Rochelle salt/water solutions in ethanol (anti-solvent method) under the influence of a high electric field. A nanoporous anodic aluminum oxide membrane is used to separate the electrochemical cell into two chambers. The composition of the RS:H₂O:EtOH mixture and the spatial separation of the process of precipitation from electrophoretic deposition allow control of the nanocrystal size and the uniformity of the layer. The reaction kinetics, the morphology, and the piezo response to the resulting layers are all investigated. The best samples were obtained at RS:H₂O:EtOH ratio 1:22.5:37.5. Under these conditions, the nanocrystals are preferentially oriented on the aluminum substrate and form a dense and homogeneous layer. Although the obtained structure is polycrystalline, the resulting piezo effect is 1120 pC/N, which is comparable to inorganic monocrystals and piezoceramics. This allows the use of electrophoretically deposited polycrystalline piezo layers in applications such as energy harvesting.

G7-14. V. Dyakova, Y. Kostova, B. Tzaneva, H. Spasova, D. Kovacheva, Effect of Cu as a Minority Alloying Element on the Corrosion Behaviour of Amorphous and Crystalline Al-Ni-Si Alloy. Materials 16 (2023) 5446 (<https://doi.org/10.3390/ma16155446>) IF(2023)=3.1; SJR(2023)=0.57; Q2.

Резюме: В работата е изследван ефектът на медта като микролегиращ елемент върху корозионното поведение на аморфни и кристални сплави Al₇₄Ni₁₆Si₁₀ и Al₇₄Ni₁₅Si₉Cu₂. Аморфните сплави се произвеждат като бързо втвърдени ленти, като се използва методът Chill Block Melt Spinning (CBMS) и впоследствие се отгряват до пълна кристализация. Скоростта на корозия на сплавите е получена чрез гравиметрични тестове с потапяне в 3,5% NaCl при 25 °C и 50 °C за 360 часа. Електрохимичните параметри плътност на корозионния ток (J_{corr}) и корозионен потенциал (E_{corr}) бяха определени чрез потенциодинамичен поляризационен тест. Резултатите показват по-добри корозионни характеристики на аморфните сплави. Добавянето на 2 at.% мед към сплавта Al₇₄Ni₁₆Si₁₀ подобрява устойчивостта към питингова корозия без значителен ефект върху корозионната плътност на тока и корозионния потенциал. При тестове с потапяне при 25 °C, наличието на мед доведе до увеличаване на скоростта на корозия с около 300 % както за аморфните, така и за

кристалните сплави. При температура 50 °C това увеличение е средно 130 %. Очевидната разлика между резултатите от двата тестови метода е свързана с несъвършенствата на повърхността на бързо втвърдените ленти. Резултатите от това изследване ще допринесат за по-комплексно разбиране на природата на аморфните сплави и тяхното приложение.

Abstract: The effect of copper as a minority alloying element on the corrosion behaviour of amorphous and crystalline Al₇₄Ni₁₆Si₁₀ and Al₇₄Ni₁₅Si₉Cu₂ alloys was investigated in this study. Amorphous alloys were produced as rapidly solidified ribbons using the Chill Block Melt Spinning (CBMS) method and subsequently annealed to complete crystallisation. The corrosion rate of alloys was obtained through continuous immersion tests in 3.5% NaCl at 25 C and 50 C for 360 h. The electrochemical parameters corrosion current density (J_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) were determined via the potentiodynamic polarisation test. The results showed better corrosion characteristics of amorphous alloys. The addition of 2 at.% copper to the Al₇₄Ni₁₆Si₁₀ alloy improved pitting corrosion resistance without significant effect on the corrosion current and potential. In immersion tests at 25 C, the presence of copper resulted in an increase in the corrosion rate of about 300% for both amorphous and crystalline alloys. At a temperature of 50 C, this increase is on average 130%. The apparent difference between the results of the two test methods is discussed in terms of the imperfections on the surface of rapidly solidified ribbons. The results of this study will contribute to a more complex understanding of the nature of amorphous alloys and their application.

G7-15. B. Tzaneva*, V. Kostov, Corrosion behaviour of heterogeneous antimony-copper layers in chloride media, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 58 (2023) 677-686 (<https://doi.org/10.1080/1478422X.2023.2247661>) IF(2023)=1.5; SJR(2023)=0.343; Q3.

Резюме: Електроотложените покрития от Sb-Cu демонстрират различна степен на химична и структурна хетерогенност, която определя тяхното корозионно поведение в 0,5 М натриев хлорид. Електрохимичните и корозионните свойства на слоевете при потенциал на отворена верига бяха изследвани чрез електрохимична импедансна спектроскопия и оптично наблюдение на повърхността. Корозионните поляризационни тестове разкриха, че анодното поведение на сплавите Sb-Cu е подобно при всички тествани проби и то се определя от химичната устойчивост на антимона. При анодна поляризация до около -0,03 V vs. Ag/AgCl беше регистриран многоетапен процес на трансформация на анодния оксиден филм. Наблюденията със сканираща електронна микроскопия разкриха, че при по-висока анодна поляризация се образуват множество язви с размери под 1 μm. Предложеното обяснение е, че формирането на микрогалванични корозионни елементи води до преференциално разтваряне на фазата, по-богата на антимон както при потенциал на отворена верига, така и при анодна поляризация.

Abstract: The electrodeposited antimony-copper coatings demonstrate a varying degree of chemical and structural heterogeneity that determines their corrosion behaviour in 0.5M sodium chloride. The electrochemical and corrosion properties of layers at open circuit potential were investigated by electrochemical impedance spectroscopy and optical surface observation. Corrosion polarisation tests revealed that anodic behaviour of Sb-Cu alloys is similar for the all tested samples and depends on the antimony chemical resistance. Under anodic polarisation up to about -0.03 V vs. Ag/AgCl a multistep process of anodic oxide film transformation was registered. The observations by SEM revealed that at a higher anodic polarisation many submicron-sized pits are formed. The formation of microgalvanic corrosion cells results in preferential dissolution of the antimony phase at both OCP and anodic polarisation.

G7-16. V. Kostov, B. Tzaneva*, Characterization and Electrochemical Investigation of Heterogeneous Sb-Cu Coatings, *Coatings* 13 (2023) 1540 (<https://doi.org/10.3390/coatings13091540>) IF(2023)=2.9; Q2.

Резюме: През последните години сплавите на основата на Cu-Sb се считат за обещаващи материали за различни екологични приложения; например, те могат да служат като катализатори за намаляване на CO₂, аноден материал за метални йонни батерии и слой, абсорбиращ светлина в слънчеви клетки. Нашето изследване е фокусирано върху електроотлагането на сплвни слоеве от антимон-медна със съдържание на мед между 18–30 wt.%. Слоевете са охарактеризирани чрез сканираща, атомна силова и трансмисионна електронна спектроскопии. Установени са също тяхната фазова структура, грапавост и твърдост. Електрохимичните свойства на слоевете Cu-Sb в 0,5 M сярна киселина бяха изследвани чрез използване на електрохимична импедансна спектроскопия и потенциодинамични поляризационни тестове. Установено е, че понижаването на съдържанието на мед в покритието води до увеличаване на химичната и морфологичната хетерогенност и увеличаване на грапавостта от 1,74 на 2,94 μm поради отделянето на кристални клъстери от антимон, изпъкнали над повърхността, но не влияе съществено върху твърдостта и електрохимичното поведение на слоевете. Медта се открива само под формата на фаза Cu₂Sb. Плътноста на корозионните ток и потенциали на слоевете са близки до тези на чистия антимон (около 20 μA cm⁻² и около 30 mV vs. Ag/AgCl). Силно порестата структура, получена след анодна поляризация, изглежда подходяща за каталитични цели.

Abstract: In recent years, Cu-Sb-based alloys have been considered promising materials for various green applications; for instance, they can serve as catalysts for CO₂ reduction, anodic material for metal-ion batteries, and a light-absorbing layer in solar cell. Our research is focused on the electrodeposition of antimony-copper alloy layers with copper content between 18–30 wt.%. The layers were observed by scanning, atomic force and transmission electron spectroscopies. Their phase structure, roughness, and hardness were also determined. The electrochemical properties were investigated by using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization tests in 0.5 M sulfuric acid. Decreasing the copper content leads to an increase in chemical and morphological heterogeneity and an increase in the roughness from 1.74 to 2.94 μm due to the separation of antimony crystal clusters protruding above the surface but does not significantly affect the hardness and electrochemical behavior of the layers. Copper is recorded only in the form of the Cu₂Sb phase. The corrosion current density and potentials of the layers are close to those of pure antimony (about 20 μA cm⁻² and about –30 mV vs. Ag/AgCl). The highly porous structure obtained after anodic polarization seems suitable for catalytic purposes.

G7-17. B. Tzaneva*, M. Aleksandrova, V. Mateev, B. Stefanov, I. Iliev, Electrochemical Properties of PEDOT:PSS/Graphene Conductive Layers in Artificial Sweat, *Sensors* 24 (2023) 39 (<https://doi.org/10.3390/s24010039>) IF(2023)=3.4, Q1.

Резюме: Електродите, базирани на PEDOT:PSS, придобиват все по-голямо значение като проводящи електроди и функционални слоеве в различни сензори и биосензори поради тяхната лесна обработка и биосъвместимост. Това проучване изследва PEDOT:PSS/графенови слоеве, нанесени чрез покритие със спрей върху гъвкави PET субстрати. Слоевете се характеризират по отношение на тяхната морфология, грапавост (чрез AFM и SEM) и електрохимични свойства в изкуствената пот с помощта на електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и циклична волтаметрия (CV). Слоевете показват доминиращо капацитивно поведение при ниски честоти, като граничните честоти са определени за по-дебели слоеве при 1 kHz. Еквивалентната схема, използвана за напасване на EIS данните, разкрива съпротивление от около три порядъка по-високо вътре в слоя в сравнение със съпротивлението на пренос на заряда на интерфейса твърдо/течно. Стойностите на капацитета, определени от CV кривите, варират от 54,3 до 122,0 mF m⁻². След

500 CV цикъла в потенциален прозорец от 1 V (от -0,3 до 0,7 V), задържането на капацитет за повечето слоеве е около 94%, като в слоевете се наблюдават минимални повърхностни промени. Резултатите предполагат практически приложения за PEDOT:PSS/графенови слоеве, както за високочестотни измервания на импеданс, свързани с функционирането на отделни органи и системи, като импедансна електрокардиография, импедансна плетизмография и респираторен мониторинг, така и като капацитивни електроди в ниско-честотен диапазон, реализиран като наслоени PEDOT:PSS/графенови проводими структури за запис на биосигнали.

Abstract: Electrodes based on PEDOT:PSS are gaining increasing importance as conductive electrodes and functional layers in various sensors and biosensors due to their easy processing and biocompatibility. This study investigates PEDOT:PSS/graphene layers deposited via spray coating on flexible PET substrates. The layers are characterized in terms of their morphology, roughness (via AFM and SEM), and electrochemical properties in artificial sweat using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The layers exhibit dominant capacitive behavior at low frequencies, with cut-off frequencies determined for thicker layers at 1 kHz. The equivalent circuit used to fit the EIS data reveals a resistance of about three orders of magnitude higher inside the layer compared to the charge transfer resistance at the solid/liquid interface. The capacitance values determined from the CV curves range from 54.3 to 122.0 mF m⁻². After 500 CV cycles in a potential window of 1 V (from -0.3 to 0.7 V), capacitance retention for most layers is around 94%, with minimal surface changes being observed in the layers. The results suggest practical applications for PEDOT:PSS/graphene layers, both for high-frequency impedance measurements related to the functioning of individual organs and systems, such as impedance electrocardiography, impedance plethysmography, and respiratory monitoring, and as capacitive electrodes in the low-frequency range, realized as layered PEDOT:PSS/graphene conductive structures for biosignal recording.

G7-18. B. Tzaneva*, V. Mateev, B. Stefanov, M. Aleksandrova, I. Iliev, *Electrochemical Investigation of PEDOT:PSS/Graphene Aging in Artificial Sweat*, *Polymers* 16 (2024) 1706 (<https://doi.org/10.3390/polym16121706>) IF(2023)=4.7, SJR(2023)=0.8; Q1.

Резюме: Тук изследваме потенциалното приложение на композит, състоящ се от PEDOT:PSS/Графен, нанесен чрез спрей покритие върху гъвкав субстрат, като автономен проводящ филм за приложения в носими биосензорни устройства. Стабилността на PEDOT:PSS/Graphene се оценява чрез спектроскопия на електрохимичния импеданс (EIS), циклична волтаметрия (CV) и линейна поляризация (LP) по време на излагане на електролит от изкуствена пот, докато сканираща електронна микроскопия (SEM) е използвана за изследване на морфологичните промени в слоя след тези. Резултатите показват, че слоевете показват преобладаващо капацитивно поведение в потенциалния диапазон от -0,3 до 0,7 V спрямо Ag/AgCl, с честота на прекъсване от приблизително 1 kHz и запазват 90% капацитет след 500 цикъла. Стареенето при излагане на въздух в продължение на 6 месеца води само до незначително увеличение на импеданса, демонстрирайки потенциал за съхранение при невзискателни условия. Въпреки това, продължително излагане (>48 часа) на изкуствена пот причинява значително разграждане, което води до увеличение на импеданса с над 1 порядък. Наблюдаваното разграждане повдига важни съображения за дългосрочната жизнеспособност на тези слоеве в носимите биосензорни приложения, което налага необходимостта от допълнителни защитни мерки по време на продължителна употреба. Тези открития допринасят за продължаващите усилия за подобряване на стабилността и надеждността на проводящите материали за биосензори в здравеопазването и биотехнологичните приложения.

Abstract: Herein, we investigate the potential application of a composite consisting of PEDOT:PSS/Graphene, deposited via spray coating on a flexible substrate, as an autonomous conducting film for applications in wearable biosensor devices. The stability of

PEDOT:PSS/Graphene is assessed through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and linear polarization (LP) during exposure to an artificial sweat electrolyte, while scanning electron microscopy (SEM) was employed to investigate the morphological changes in the layer following these. The results indicate that the layers exhibit predominant capacitive behavior in the potential range of -0.3 to 0.7 V vs. Ag/AgCl, with a cut-off frequency of approximately 1 kHz and retain 90% capacity after 500 cycles. Aging under exposure to air for 6 months leads only to a minor increase in impedance, demonstrating potential for storage under non-demanding conditions. However, prolonged exposure (>48 h) to the artificial sweat causes significant degradation, resulting in an impedance increase of over 1 order of magnitude. The observed degradation raises important considerations for the long-term viability of these layers in wearable biosensor applications, prompting the need for additional protective measures during prolonged use. These findings contribute to ongoing efforts to enhance the stability and reliability of conducting materials for biosensors in health care and biotechnology applications.

G7-19. V. Milusheva, B. Tzaneva*, T. Karagoyzov, V. Videkov, Effect of treatment in copper (II) electrolyte on the structure of a copper/alumina nanocomposite, Proc. of International conference on High Technology for Sustainable Development HiTECH 2018, 11-14 June 2018, Sofia, Bulgaria (DOI: 10.1109/HiTech.2018.8566501)

Резюме: В тази работа е изследвано влиянието на предварителната обработка в меден (II) електролит на нанопорест аноден алуминиев оксид (AAO) върху равномерността на електроотлагането на мед в нанопорите. Електроотлагането е реализирано в галваностатичен режим. Установено е, че престоят на нанопорестия шаблон в слабо киселинен разтвор, съдържащ 0,2 М меден сулфат до 20 минути има благоприятен ефект върху хомогенността на запълването на порите. Образуването на тънък контактен меден слой на границата на алуминиевия субстрат и оксидния слой влияе върху зависимостите потенциал-време, но намалява адхезията между алуминия и получения AAO+Cu наноконкомпозит. Еднородността на запълване на нанопорестия шаблон е изследвана чрез наблюдения със сканираща електронна микроскопия на напречното сечение на композита.

Abstract: In this work, the influence of the template pretreatment in copper (II) electrolyte on the copper electrodeposition into nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) was investigated. The galvanostatic electroplating mode was used. It has been established that the stay of the nanoporous template in weak acid solution containing 0.2M copper sulphate up to 20 minutes has a favourable effect on the homogeneity of pore filling. The formation of thin immersion copper layer between aluminium substrate and alumina layer affects the potential-time dependencies and decrease the adhesion between aluminium and the resulting AAO+Cu nanocomposite. The uniformity of nanoporous template filling is examined by cross-sectional observations by scanning electron microscopy.

G7-20. B. Tzaneva*, G. Todorov, R. Dimitrova, Chemical and electrochemical growth of HydroxyApatite on 3-D machined titanium alloy, Proc. of International conference on High Technology for Sustainable Development HiTECH 2018, 11-14 June 2018, Sofia, Bulgaria (DOI: 10.1109/HiTech.2018.8566431)

Резюме: В тази работа е изследвано влиянието на предварителната обработка и метода на отлагане на хидроксиапатит (HAp) върху сплав Ti6Al4V за потенциалното ѝ приложение като импланти. Представен е сравнителен анализ на морфологията и елементния състав на получените по химичен и електрохимичен път HAp. Пробите след 3D-CNC обработка бяха предварително обработени химически в силен алкален разтвор или бяха анодирани, за да се увеличи адхезията между отложения HAp слой и субстрата. Установено е, че морфологията на HAp кристалите зависи главно от метода на отлагане и в незначителна степен от методите за предварителна обработка на повърхността.

Abstract: In this work was studied the influence of pretreatment and the method of hydroxyapatite (HAp) deposition on Ti6Al4V alloy for its potential application as an implants. A comparative analysis of the morphology and the elemental composition of chemically and electrochemically obtained HAp were presented. Free form samples were pretreated chemically in a strong alkaline solution or were anodized in order to increase adhesion between the deposited HAp layer and the substrate. It has been found that the morphology of HAp crystals depends mainly on the method of deposition and insignificantly on the surface pretreatment methods.

G7-21. V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneva and M. Petrova, [Electroless Copper Deposition into Anodic Aluminium Oxide on Aluminum Substrate](#), 2018 IEEE XXVII International Scientific Conference Electronics - ET, Sozopol, Bulgaria, September 13 - 15, 2018, pp. 1-4. (DOI: 10.1109/ET.2018.8549651)

Резюме: В тази работа е реализирана технология за безтоково (химично) отлагане на мед в нанопорест аноден алуминиев оксид върху медна метализирана алуминиева подложка. За катализиране на процеса на помедяване е използван контактно отложен меден слой на границата Al/AAO след разтваряне на бариерния слой. Охарактеризирането на получените медни слоеве е извършено чрез оптична и сканираща електронна микроскопия, енергийно-дисперсивен рентгенов анализ (EDX) и рентгеноструктурен анализ (XRD).

Abstract: In this work a technology for electroless copper deposition into nanoporous anodic aluminium oxide on copper metalized aluminium substrate was realized. The immersion copper layer on Al/AAO interface was used to catalyse the electroless plating. The characterization of the obtained copper layers was accomplished by optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction analysis (XRD).

G7-22. B.R. Tzaneva, S.K. Andreev, A.S. Zahariev, K.G. Ruskova, [Effect of Electroless Nickel Deposition on the Breakdown Voltage of Nanoporous Aluminium Oxide](#), 2018 IEEE XXVII International Scientific Conference Electronics - ET, Sozopol, Bulgaria, September 13 - 15, 2018, pp. 1-4 (doi: 10.1109/ET.2018.8549625)

Резюме: Анодни филми от алуминиев оксид са образувани в различни киселинни разтвори и допълнително са покрити с Ni и Cu покрития. Някои от тях бяха реанодирани в неутрален електролит с цел допълнително удебеляване на бариерен подслой. Като краен резултат от разработената технология са получени образци с подобна на печатна платка многослойна структура Al/Al₂O₃/Ni/Cu. В този случай е ясно демонстрирано, че пробивното напрежение на анодния оксид зависи от общата му дебелина, дебелината на бариерен подслой, наличието на метално покритие, както и до известна степен от диаметъра на порите.

Abstract: Anodic aluminium oxide films were formed in various acidic solutions and further covered by Ni and Cu coatings. Certain of them were reanodized to thicken their barrier sub-layer. As a final outcome, printed circuit boardlike multi-layer structure Al/Al₂O₃/Ni/Cu is produced. In this case, it is clearly demonstrated that the breakdown voltage of anodic oxide depends on its overall thickness, barrier sub-layer thickness, metal coating availability as well as to some extent on pore diameter.

G7-23. K. Ruskova, Ts. Pavlov, B. Tzaneva, P. Petkov, [Electroless Copper Deposition for Antenna Applications](#), 2018 IEEE, IX National Conference with International Participation (ELECTRONICA), May 17 - 18, 2018, Sofia, Bulgaria, 2018, pp. 1-4. (DOI: 10.1109/ELECTRONICA.2018.8439543) <https://ieeexplore.ieee.org/document/8439543>

Резюме: Антената тип Yagi-Uda е произведена чрез химично и електрохимично помедяване на 3D отпечатани ABS части. Поради изключително високата макропорьозност на 3D отпечатаните повърхности, беше необходима допълнителна обработка в ацетонови пари. Тази обработка значително изглажда повърхността и намалява порьозността. В резултат на

това бяха произведени висококачествени химически и електрохимични медни слоеве. Резултатите от множество тестове потвърждават пригодността на разработения метод за производство на антенни компоненти.

Abstract: The Yagi-Uda type antenna was fabricated from electroless and electrochemical copper plating of 3D printed ABS parts. Due to the extremely high macro-porosity of 3D printed surfaces, additional processing in acetone vapour was required. This treatment greatly smoothens the surface and reduces porosity. As a result, high-quality chemical and electrochemical copper layers were produced. The results of multiple tests confirm the suitability of the developed method for producing antenna components.

G7-24. T.S. Karagoyozov, B.R. Tzaneva, V.H. Videkov, Contact Electrode Based on Nanowire Arrays on Conductive Substrate, 2018 IEEE, IX National Conference with International Participation (ELECTRONICA), May 17 - 18, 2018, Sofia, Bulgaria, 2018, pp. 1-4. (doi: 10.1109/ELECTRONICA.2018.8439696)

Резюме: Докладът предлага и обсъжда две технологии за създаване на медни нанопроводници върху медна основа, използвайки като шаблон наноструктуриран аноден алуминиев оксид с изтънен бариерен слой върху алуминиева подложка. Съставът и морфологията на всеки от технологичните етапи, както и крайната получена структура са наблюдавани чрез сканираща електронна микроскопия.

Abstract: The paper proposes and discusses two technologies for creating copper nanowires on copper base using as template a nanostructured anodic aluminium oxide with a thinned barrier layer on an aluminium substrate. The composition and morphology of each of the technological stages as well as the final obtained structure were observed by scanning electron microscopy.

G7-25. I. T. Iliev, G. T. Nikolov, S. D. Tabakov and B. R. Tzaneva, "Experimental Investigation of Textile Planar Capacitive Sensors", 2018 IEEE XXVII International Scientific Conference Electronics - ET, Sozopol, Bulgaria, 2018, pp. 1-4. (doi: 10.1109/ET.2018.8549653)

Резюме: Капацитивните сензори са обект на постоянен интерес от изследователи и разработчици, особено в областта на медицинските системи за непрекъснат мониторинг на жизненоважни параметри. Това се дължи най-вече на техните специфични характеристики: ниска цена, ненаатрапчивост и неинвазивност, бърза реакция, гъвкавост и надеждност. Отчитайки предимствата на новите материали (проводим текстил), тази статия представя първоначални лабораторни експерименти, свързани с оценката на работата на планарни текстилни капацитивни сензори, както и за оценка на тяхната приложимост при наблюдение на нарушения на съня.

Abstract: Capacitive sensors are the subject of sustained interest to researchers and developers, especially in the field of medical systems for continuous monitoring of vital parameters. This is mostly due to their specific features: low cost, nonintrusive and non-invasive, fast response, flexibility and reliability. Considering the advantages of the new materials (conductive textile), this paper presents initial laboratory experiments related to the evaluation of the performance of planar textile capacitive sensors as well as for the estimation of their applicability for sleep disorders monitoring.

G7-26. K. Chernyakova, V. Videkov, B. Tzaneva, I. Vrublevsky, Monitoring of Electrode Temperature in Exothermic Electrochemical Process, Proc. of IEEE 28th International Scientific Conference Electronics (ET 2019), Sozopol, Bulgaria, 2019 (doi: 10.1109/ET.2019.8878579)

Резюме: В тази статия се обсъждат особеностите на температурния контрол на алуминиевия електрод по време на анодиране. Мониторингът на температурата в този екзотермичен процес е необходимо условие за получаване на високо подредена нанопореста структура. Предложена е нова електрохимична клетка с устройство на Пелтие, работещо в режим на охлаждане или нагряване. Представени са времеви зависимости на температурите на електролита и елемента на Пелтие без и по време на процес на анодиране. Резултатите показват, че конструкцията на клетката позволява прецизен контрол на температурата на електрода.

Abstract: In this paper the features of temperature control of aluminum electrode during the anodization are discussed. Temperature monitoring in this exothermic process is a necessary condition for obtaining a high ordered nanoporous structure. A new electrochemical cell with a Peltier device working in cooling or heating mode was proposed. Time dependences of the electrolyte and Peltier element temperatures without and during anodizing process were presented. The results demonstrated that the cell construction allows precise control of the electrode temperature.

[G7-27. T. S. Karagyzov, V.H. Videkov, B.R. Tzaneva, "Effect of etching conditions of alumina nanotemplate for copper nanowires fabrication", IEEE 28th International Scientific Conference Electronics \(ET\), Sozopol, Bulgaria, 2019, pp. 1-4. \(doi: 10.1109/ET.2019.8878555\)](#)

Резюме: В тази работа е изследвана възможността за производство на свободни медни нанопроводници чрез ецване на шаблон от аноден алуминиев оксид (ААО) в два различни разтвора. Установено е, че отстраняването на ААО шаблона в алкален разтвор води до образуването на желирано вещество с ниска разтворимост, което причинява конгломерация на нанопроводници. В киселинен разтвор продуктите на разтваряне на ААО бяха напълно разтворими и медните наножици бяха получени свободни.

Abstract: In this work the possibility for free copper nanowires production by etching of anodic aluminum oxide (AAO) template in two different solutions was studied. It was found that the removal of the AAO template in alkaline solution cause the formation of a gelled substance with low solubility which caused conglomeration of nanowires. In acid solution the dissolving products of AAO were completely soluble and the copper nanowires were obtained free.

[G7-28. B. Tzaneva*, T. Karagyzov, E. Dobрева, N. Koteva, V. Videkov, Conductive Silver Layers on Anodic Aluminum Oxide, International conference on High Technology for Sustainable Development HiTech 2019, 10 - 11 October 2019 \(DOI: 10.1109/HiTech48507.2019.9128229\)](#)

Резюме: Това изследване демонстрира възможността за производство на химично отложен сребърен слой върху нанопорест аноден алуминиев оксид (ААО), предварително активиран с калаени (II) йони. Морфологията на слоя и дълбочината на проникване на среброто в ААО са изследвани съответно чрез сканираща електронна микроскопия и енергийно-дисперсивна рентгенова спектроскопия. Установени са кинетиката на химичното отлагане върху нанопорестата повърхност и влиянието на дебелината на среброто върху листовото съпротивление на получените слоеве.

Abstract: This study demonstrates the possibility of silver layer fabrication on nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) by electroless deposition with tin (II) ions preactivating of the surface. Scanning electron microscopy and energydispersive X-ray spectroscopy were used to observe the layer morphology and the silver penetration into AAO respectively. The kinetics of the chemical deposition on the nanoporous surface and the influence of the silver thickness on the sheet resistance of obtained layers were established.

G7-29. T.S. Karagoyozov, **B. R. Tzaneva** and V. H. Videkov, "Fabrication of Nanocomposite Based on Copper Nanowires and Silicone Rubber," 2020 XI National Conference with International Participation (ELECTRONICA), Sofia, Bulgaria, 2020, pp. 1-4 (DOI: 10.1109/ELECTRONICA50406.2020.9305094)

Резюме: Тази работа изследва влиянието на количеството разредител и метода на въвеждане на медни нанонижи върху силикон за получаване на нанокomпозитен материал. Като разредител се използва толуен (Т), добавен към свежа силиконова течност (S) в пропорции S:T от 1:1 до 1:4. Фрагментацията на отделни нанопроводници и тяхното разпределение в силиконова матрица беше изследвано чрез оптична микроскопия. Създадени са оптимални технологични условия за максимално диспергиране и хомогенно смесване.

Abstract: This work investigates the impact of the amount of diluent and the method of introduction of copper nanowires on silicone for preparation of nanocomposite material. Toluene (T) added to fresh silicone liquid (S) in S:T proportions from 1:1 to 1:4 was used as a diluent. The fragmentation of separate nanowires and their distribution in silicone matrix was examined by optical microscopy. The optimal technological conditions for maximum dispersion and homogeneous mixing have been established.

G7-30. V. Videkov, M. Aleksandrova, **B. Tzaneva**, S. Andreev, Copper Nanowires Filler to Fluxes for Fabrication of Diffusion Soldering Paste, 2020 IEEE XXIX International Scientific Conference Electronics (ET 2020), 16-18 Sept. 2020, Sozopol, Bulgaria, 2020, pp. 1-4. (doi: 10.1109/ET50336.2020.9238307)

Резюме: Статията представя изследване на възможността за добавяне на медни нанопроводници към стандартни паста за запояване, за да се получи дифузно запояване. Разгледан е подход за предварително смесване на нанопроводниците с флюс и последващото им добавяне към спояващата паста. Предложен е метод за изследване на стабилността на медните нанопроводници в различни потоци. Бяха представени и резултати, свързани с изследването на стабилността.

Abstract: The paper presents a study of the possibility of adding copper nanowires to standard solder pastes in order to obtain diffuse soldering. An approach for pre-mixing the nanowires with flux and their subsequential addition to the solder paste was considered. A method for investigation of the stability of the copper nanowires in different fluxes was proposed. Results, related to the stability study were also presented.

G7-31. P. Venev, B. Stefanov, V. Milusheva, **B. Tzaneva** and V. Videkov, "Fabrication of Conductive Copper Patterns Using Photocatalyst-activated Electroless Deposition," 2021 12th National Conference with International Participation (ELECTRONICA), 2021, pp. 1-4 (DOI: 10.1109/ELECTRONICA52725.2021.9513710)

Резюме: Представяме процедура за селективно химично отлагане на медни изображения върху нанопореста подложка от аноден алуминиев оксид без използване на фотолитография и на благородни метали като активатори. Чрез зол-гел технология субстратът от анодиран алуминий беше функционализиран със слой от титанов диоксид, с което значително се подобрява неговата химична стабилност в алкален електролит за медно покритие (pH>13). Фотокаталитичната активност на титановия диоксид позволява селективно отлагане на медни зародиши чрез UV облъчване. Медните зародиши служат като катализатор при процеса на химично помедяване, при който от същия разтвор зародишият слой се удебелява химично до проводящо изображение. Изследвани са ефектите от UV-облъчване и продължителността на химичното отлагане върху листовото съпротивление и омокрянето на медната повърхност от три вида спояващи паста.

Abstract: We present a noble-metal-free procedure for selective electroless deposition of copper patterns on a porous anodic alumina substrate. The substrate was functionalized with titanium dioxide capping layer via sol-gel dip-coating to improve its chemical stability in an alkaline copper plating electrolyte (pH>13). The photocatalytic activity of the titanium dioxide allows for selective deposition of copper seeds by UV lithography. The seed layer can then develop into a conductive pattern inside the same plating electrolyte. The effects of UV irradiation and electroless deposition duration on the sheet resistance and wettability of the copper surface by three types of solder pastes were studied.

G7-32. R.P. Rusev, G.V. Angelov, **B.R. Tzaneva** and M.P. Aleksandrova, "Electrophoretic Deposition of Rochelle Salt on Cu₂O Plate," 2021 56th International Scientific Conference on Information, Communication and Energy Systems and Technologies (ICEST), 2021, pp. 107-110 (DOI: 10.1109/ICEST52640.2021.9483526)

Резюме: Разработен е нов метод за електрофоретично отлагане на пиезослое. Рошеловата сол се отлага върху плоча от Cu₂O при напрежение 7 V за 5 минути. Изследването с помощта на сканираща електронна микроскопия показва, че е отгледан наноразмерен подслой от микроскопични кристали. Генерираното напрежение е с амплитуда 622 mV. Полученият пиезо модул d33 е 223.1 pC/N, което е сравнимо с най-съвременните методи за отлагане.

Abstract: A new method for electrophoretic deposition of piezolayers is developed. Rochelle Salt is deposited over a plate of Cu₂O at a voltage of 7 V for 5 minutes. The investigation using scanning electron microscopy showed that a nanosized sublayer of microscopic crystals was grown. The generated voltage is with 622 mV amplitude. The obtained piezo module d33 is 223.1 pC/N which is comparable to the state-of-the-art deposition methods.

G7-33. **B.R. Tzaneva**, Georgieva, M.G., Lazarova, D.S., Petrova, M.H., Uniformity of Electrochemical Deposition on Thin Copper Layers, Proc. of 30th International Scientific Conference Electronics, ET 2021 2021, 173511 (DOI: 10.1109/ET52713.2021.9579652)

Резюме: В тази статия се изследва влиянието на дебелината на химични медни слоеве върху равномерността на електрохимичното удебеляване. Използват се три различни електролита за химично помедяване, а получените от тях слоеве са охарактеризирани със SEM и XRF. Равномерността на отлагането е проследена чрез измерване на листовото съпротивление на слоевете в различни точки по протежение на пробите. Установено е, че химически нанесените слоеве имат по-голяма дебелина в долната част на пробите. Обратното се наблюдава при отдалечаване от точката на свързване с токовия колектор след електрохимичното удебеляване на слоевете, при което листовото съпротивление се увеличава.

Abstract: In this paper the influence of the thickness of electroless copper layers on the uniformity of electrochemical thickening is investigated. Three different electroless baths are used and the obtained layers are characterized by SEM and XRF. The sheet resistance is measured in different points along the samples. It was found that the electroless deposited layers have a greater thickness in the lower part of the samples. The opposite is observed with distancing from the connecting point in the subsequent electrochemical layers and the sheet resistance increases.

G7-34. Vrublevsky, I., Chemyakova, K., Lushpa, N. Tuchkovsky A, **Tzaneva, B.**, Videkov, V., Obtaining, properties and application of nanoscale films of anodic titanium dioxide on Ti-Al films for perovskite solar cells, Proc. of 30th International Scientific Conference Electronics, ET 2021 2021 (DOI: 10.1109/ET52713.2021.9579605)

Резюме: Предложени са начини за синтез на TiO₂ филми с полупроводникови свойства по метода на електрохимично окисление на Ti за използване като електронен транспортен слой на перовскитни слънчеви клетки. За анодиране на титановия филм се използва електролит на

базата на смес от 2% воден разтвор на оксалова киселина и 1% воден разтвор на сулфаминова киселина. Получените резултати показват, че Al и Ni имат инжекционни контакти към анодните TiO₂ филми. Наноразмерните филми от титанов оксид имат ниско съпротивление и праволинейни и симетрични I - V характеристики. Отгряването на филми от титанов оксид води до значително намаляване на съпротивлението му.

Abstract: The modes of synthesis of TiO₂ films with semiconducting properties by the method of electrochemical oxidation of Ti are proposed for use as an electronic transport layer of perovskite solar cells. To anodize the titanium film, the electrolyte based on a mixture of a 2% aqueous solution of oxalic acid and a 1% aqueous solution of sulfamic acids was used. The results obtained showed that Al and Ni have injection contacts to the anodic TiO₂ films. Nanoscale titanium oxide films have low resistivity and rectilinear and symmetric I - V characteristic branches. Annealing of titanium oxide films leads to a significant decrease in the resistivity.

[Г7-35. R.P. Rusev, I.N. Ruskova, B.R. Tzaneva, M.P. Aleksandrova, A.N. Tzonev, Piezo Effect of Collagen Layer with Rochelle Salt Nanocrystals, Proc. of 2022 XXXI International Scientific Conference Electronics \(ET\), 13-15 September 2022, Sozopol, Bulgaria \(DOI: 10.1109/ET55967.2022.9920266\)](#)

Резюме: С помощта на електрофореза е отложен колагенов слой с пиезоелектрични свойства за нуждите на биоелектрониката. Естествените пиезо материали се характеризират с нисък пиезо модул. Стойността на пиезо модула се увеличава чрез електрофоретично отлагане (EPD) на Rochelle Salt/Collagen. Полученият слой се състои от нанокристален подслой от Rochelle Salt и нехомогенно разпределени колагенови агрегати върху него. Този слой има висока пиезо реакция, сравнима с неорганичните пиезо материали.

Abstract: A piezo layer from Collagen was deposited by electrophoresis for bio-electronics needs. Natural piezo materials are characterized with low piezo module. The value of the piezo module is increased by electrophoretic deposition (EPD) of Rochelle Salt/Collagen. The resulting layer consists of a Rochelle Salt nanocrystalline sublayer and inhomogeneously distributed Collagen aggregates on it. This layer has a high piezo response comparable to inorganic piezo materials

[Г7-36. Rusev, R. P, Angelov, G. V, Tzaneva, B. R, Aleksandrova, M. P, 2022, Improving Piezo Effect of Egg Shell Composition by Rochelle Salt Nanocrystals, ICEST 2022, pp. 1-4 \(DOI: 10.1109/ICEST55168.2022.9828646\)](#)

Резюме: Пиезоелектричният ефект на слоеве, съдържащи яйчена черупка е изследван за приложения за зелена енергия и електрониката. Слоеве се отлагат чрез електрофореза върху алуминиеви пластини при 60 V за 2 минути. Те показват по-силен пиезо модул в сравнение със слоевете, получени чрез някои традиционни техники. За допълнително подобряване на пиезо модула на състава от яйчена черупка е използвана добавка от биосъвместима сегнетова сол (Rochelle Salt). Солта кристализира под форма на наноразмерни частици в слоя от яйчената черупка. Това увеличава многократно пиезомодула на слоя и той става сравним с модулите на неорганичните монокристали.

Abstract: Piezoelectricity of deposited layers of eggshell composition are investigated for green energy and electronics applications. The layers are deposited by Electrophoresis onto aluminum plates at 60 V for 2 minutes. They exhibit stronger piezo modulus compared to layers obtained by different techniques. An additive of biocompatible Rochelle Salt is used for further improvement of the piezo modulus of the egg shell composition. The Rochelle Salt ingredient crystallizes in nanocrystals in the egg shell composition. This increases multiple folds the piezo modulus of the layer and it becomes comparable to the moduli of inorganic monocrystals.

G7-37. Vanya Dyakova, **Boriana Tzaneva**, Yoanna Kostova, Influence of Zn as minority alloying element on the uniform and local corrosion of amorphous rapidly solidified AlCuMg(Zn) ribbon, AIP Conf. Proc. 2449, 060013 (2022) (<https://doi.org/10.1063/5.0090752>); SJR(2022)=0.164)

Резюме: Изследвано е влиянието на легиращ елемент Zn в диапазона от 1% до 3 ат.% върху корозионното поведение на бързо втвърдени $(\text{AlCuMg})_{100-x}\text{Zn}_x$ ленти с аморфност от 71% до 45%. За установяване поведението към обща корозия са проведени гравиметрични тестове, както и потенциодинамични тестове за локална (питингова) корозия в 3,5% NaCl. Установено е, че с увеличаване на съдържанието на цинк в лентите, устойчивостта на корозия намалява. Скоростта на корозия на лентите с максимално съдържание на цинк от 3 ат.% достига стойност от 38,5 mg/m²h, което е шест пъти по-високо от тази за AlCuMg лента без цинк. Определените чрез потенциодинамичния метод характеристични потенциали на питингообразуване и на репасивиране се изместват в положителна посока с увеличаване на съдържанието на Zn. Наблюдаваното отклонение е най-силно изразено за лентата с 3 ат.% Zn, особено за потенциала на репасивиране. На повърхността на цинк-съдържащите ленти са регистрирани макропитинги, концентрирани в областите с натрупване на нанофази Al₂CuMg / Al₂(Cu,Zn) и Al₅(Cu,Zn)₆Mg₂.

Abstract: The influence of minority alloying element Zn in range from 1% to 3 at.% on the corrosion behavior of rapidly solidified $(\text{AlCuMg})_{100-x}\text{Zn}_x$ ribbons with amorphousness from 71% to 45% was studied. Gravimetric tests for uniform corrosion and potentiodynamic tests for local (pitting) corrosion were carried out in 3.5% NaCl. It was established that with the increasing the zinc content in the ribbons, corrosion resistance decreases. The corrosion rate of the ribbons with a maximum zinc content of 3 at.% reaches a value of 38.5 mg /m²h, which is six times higher than the value for the AlCuMg ribbon without zinc. The characteristic pitting and protection potentials determined by the potentiodynamic method are shifted in a positive direction with the increasing of Zn content. The observed deviation is most pronounced for the ribbon with 3 at.% Zn, especially for the protection potential. Macropits concentrated in the regions with accumulation of nanophases Al₂CuMg / Al₂(Cu,Zn) and Al₅(Cu,Zn)₆Mg₂ were registered on the surface of zinc content ribbons.

G7-38. R.P. Rusev, **B.R. Tzaneva**, I.N. Ruskova, M.P. Aleksandrova and S.V. Kolev, "Substrate Effects on Electrophoretic Deposited Biocompatible Piezo-Salts," 2023 58th International Scientific Conference on Information, Communication and Energy Systems and Technologies (ICEST), Nis, Serbia, 2023, pp. 235-238 (DOI: [10.1109/ICEST58410.2023.10187305](https://doi.org/10.1109/ICEST58410.2023.10187305))

Резюме: Формирани са пиезослоеви от нетоксични и биосъвместими соли за зелената микроелектроника, като сегнетова сол и амониев дихидроген фосфат. Тези слоеве се отлагат чрез електрофореза върху алуминиеви и медни субстрати. Изследвано е влиянието на субстратите върху морфологията на слоевете и техния пиезоотговор. Получените структури са поликристални, но имат пиезомодули, сравними с монокристалите и неорганичната керамика.

Abstract: Piezo layers of non-toxic and biocompatible salts are formed for the green microelectronics, such as Rochelle Salt and ammonium dihydrogen phosphate. These layers were deposited with electrophoresis on aluminum and copper substrates. The influence of the substrates on the morphology of the layers and their piezo-response were studied. The obtained structures are polycrystalline, but have the piezo-moduli comparable to monocrystals and inorganic ceramics.

Резюмета на публикации в група Г, показател 8
Научни публикации в нереферирани списания с научно рецензиране или
редактирани колективни трудове

Abstracts of publications in group D, indicator 8
Scientific publications in non-refereed journals with scientific review or edited
collective works

Г8-1. А. Банкова, В. Видеков, **Б. Цанева**, Изследване термомеханична устойчивост на системата аноден оксид/алуминий, *Годишник на технически университет-Варна*, Том 1 (2013) 168-171, ISSN: 1311-896X

Резюме: В зависимост от приложението на наноматериалите от значение са определени техни свойства. В случаите на работа при високи и променящи се температури е необходимо познаване на тяхната физико-механична устойчивост. В настоящия доклад са представени резултати от термомеханични изпитвания на наноструктуриран аноден оксид на алуминия, изграден върху алуминий. Върху образци на оксид с различна дебелина е въздействано механично и температурно. Част от образците са отгreti предварително при температура 550 – 600 °C и след това са подложени на механични, температурни и комбинирани въздействия. Изследвани са образци с едностранно и двустранно анодиране при използване на алуминий с различна чистота, както и след различен брой циклични въздействия. Представени са резултатите за появата на механични дефекти в оксидното покритие. Контролът за наличие на дефекти е извършван чрез оптично наблюдение и контрол проводимостта на оксидното покритие.

Abstract: Depending on the application of the nanomaterials certain properties of them are of importance. In the case of operation at high and varying temperatures is required knowledge of their physical and mechanical durability. This report presents the results of thermomechanical testing of nanostructured anode oxide of aluminum, built on aluminum. Samples of oxide of different thicknesses are impacted mechanically and thermally. Part of the samples are annealed at 550 – 600 °C before the oxide is grown and then they are subjected to mechanical, thermal and combined impacts. The samples examined were anodized on one or both of their sides. The aluminum used for the samples is with different purities. The samples were subjected to different number of cyclic impacts. The results for the emergence of mechanical defects in the oxide coating are presented. Control of defect appearance is performed by optical monitoring and conductivity control of oxide coating.

Г8-2. В. Видеков, **Б. Цанева**, А. Банкова, И. Врублевски, К. Чернякова, Изследване на слойни структури от мембрани на Al_2O_3 , Двадесет и трета международна научно-техническа конференция `Автоматизация на дискретното производство` АДП 2014, Созопол, юни 2014, България; Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене, (ISSN-13 10-3946) XXII, 4/153, юни 2014 стр. 374-377

Резюме: В материала е разгледан метод и експериментална постановка за изследване механични параметри на мембрани от аноден оксид на алуминия. Същите могат да намират приложение в различни MEMS структури и е важно тяхното поведение при огъване и триене. Представени са резултатите от разработка и изготвяне на тестови образци.

Abstract: The material discusses a method and experimental setup for studying the mechanical parameters of anodic aluminum oxide membranes. They can be used in various MEMS structures and their behavior under bending and friction is important. The results of the development and preparation of test specimens are presented.

Г8-3. A. Bankova, S. Andreev, K. Raykov, M. Mitov, V. Videkov, B. Tzaneva, E. Dimitrova. Growth of Thin Films of Nanostructured Oxide on Dielectric Base, *Nanoscience & Nanotechnology*, 14, (2014), pp. 85 – 88, ISSN: 1313-8995

Резюме: Анодният алуминиев оксид (AAO) е известен с широк спектър от приложения в класическата електроника, нанотехнологиите, UHF модулите и др. Едно от приложенията му е използването му като строителен компонент в различни сензори, работещи на оптичен или абсорбционен принцип. В някои от тези приложения се използват оксидни слоеве с малка дебелина (в диапазона от микрон или части от микрон). Получаването на равномерен тънък слой оксид върху диелектричен субстрат е от голям интерес. Този доклад разглежда особеностите на подготовката на такива слоеве, свързани с малката дебелина на оксидния слой и началния слой. При анодиране на началния слой трябва да се решат проблемите, свързани с плътността на тока в тънкия проводящ слой, с неравномерно разпределение на потенциала, отделяне на топлина и др. Представено е технологично решение за получаване на такива тънки слоеве с помощта на специално проектирана система за гладко локално анодиране, управлявана от микропроцесор. По време на процеса непрекъснато се следи промяната на общия ток и се контролира площта, която ще бъде анодирана.

Abstract: The anodic aluminum oxide (AAO) is known for a wide range of applications in classical electronics, nanotechnology, UHF modules and others. One of its applications is its use as a building component in a variety of sensors operating based on an optical or absorption principle. In some of these applications, oxide layers with a small thickness (in the range of micron or parts of a micron) are used. Obtaining an uniform thin layer of oxide on dielectric substrate is of great interest. This report examines the peculiarities of the preparation of such layers associated with the small thickness of the oxide layer and the initial layer. In anodizing of the initial layer the issues should be resolved related to the current density in the thin conductive layer, with an uneven distribution of the potential, release of heat and others. A technological solution to obtain such thin layers using specially designed system for smooth local anodizing operated by a microprocessor is presented. During the process, the change of the total current is constantly monitored and the area to be anodized is being controlled.

Г8-4. A. Bankova, V. Videkov, B. Tzaneva, S. Andreev, Investigation of the mechanical stability of nanostructured anodic aluminum oxide, *Nanoscience&Nanotechnology*, 15 (2015) 51-54; ISSN:1313-8995

Резюме: През последното десетилетие наноструктурираният аноден алуминиев оксид (AAO) се превърна в един от най-широко използваните материали в микро- и нанотехнологиите. Самоорганизираният високоподреден AAO предлага много предимства, включително просто и рентабилно производство и контролируем диаметър на порите с нанометрична точност. Поради това AAO се използва интензивно като платформа за разработване на нови видове устройства с различни приложения. Например в микроелектромеханичните системи (MEMS) наноструктурирани свободно стоящи мембрани и греди се използват като сензорни елементи или като задвижващи механизми за прехвърляне на механичните деформации към електрически сигнали. Следователно такъв параметър като механичната стабилност на оксида е от първостепенно значение за производството на горните устройства. Целта на тази работа е да представи резултатите от новоразработена експериментална установка за механично огъване на наноструктурирани свободно стоящи мембрани и греди от алуминиев оксид. Произведените образци, разглеждани в настоящото изследване, имат дебелина от 2 μm и 4 μm , които са приготвени чрез селективен процес на ецване и анодиране. Повтарящото се механично огъване се постига чрез механизъм, задвижван от електромагнит, способен да извършва прецизно изместване. Получените резултати могат да бъдат използвани в различни нанотехнологични приложения, които използват анодна мембрана от алуминиев оксид, подложена на повтарящи се натоварвания.

Abstract: Over the past decade nanostructured anodic aluminum oxide (AAO) has become one of the most widely used materials in micro- and nano-technology. The self-organized, highly ordered AAO offers many advantages, including simple and cost-effective fabrication and controllable pore diameter with nanometric precision. Therefore, AAO has been intensively used as a platform for developing new types of devices with various applications. For instance, in micro electromechanical systems (MEMS), nanostructured free standing membranes and beams are being used as sensing elements or as actuators for transferring the mechanical deflections to electrical signals. Hence, such a parameter as the mechanical stability of oxide is of prime importance for the manufacture of the above devices. The aim of this work is to present the results from a newly developed experimental setup for mechanical bending of nanostructured free-standing membranes and beams of aluminum oxide. Fabricated specimens considered in the present study have a thickness of 2 μm and 4 μm , which are prepared using a selective process of etching and anodizing. Repetitive mechanical bending is achieved through a mechanism driven by an electromagnet capable to perform precise displacement. The results obtained can be used in various nanotechnological applications that use anodic aluminium oxide membrane, subjected to repeated loads.

Г8-5. B. Tsaneva, A. Bankova, V. Videkov, K. Chernyakova, I. Vrublevsky, "Potential usage of nanoporous anodic alumina in bar coding in the medium IR range", Proc. of International conference NANOMEETING 2015 Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures, 26-29 May 2015, Minsk, Belarus, p. 152-154; ISBN: 978-981-4696-51-7

Резюме: Изследвани са колебанията в инфрачервените спектри на отражение на нанопорест аноден алуминиев оксид (NAA), образуван в 0,3 М воден разтвор на оксалова киселина. Показано е, че броят и позицията на максимумите на трептене в спектрите на отражение зависят както от дебелината на филма, така и от размера на порите в NAA. Обсъжда се потенциалното използване на NAA като защитни и идентификационни етикети за информационна сигурност.

Abstract: The oscillations in reflectance infrared spectra of nanoporous anodic alumina (NAA) formed in 0.3 M aqueous solution of oxalic acid were studied. The number and position of oscillation maxima in the reflectance spectra are shown to depend on both film thickness and pore size in the NAA. The potential usage of NAA as protective and identification labels for information security is discussed.

Г8-6. В. Видеков, А. Банкова, Б. Цанева, И. Врублевски, К. Чернякова, "Експериментални методи за изпитване на аноден Al_2O_3 на огъване", Двадесет и четвърта международна научно-техническа конференция "Автоматизация на дискретното производство" АДП 2015, Созопол, юни 2015, България
Публикуван в: *Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене*, XXIII, 9/172, юни 2015 стр. 333-339; ISSN-1310-3946

Резюме: В настоящия доклад са представени резултати от изпитване на наноструктурирани мембрани, подложени на многократни огъвания. Показани са варианти за паралелно изпитване с цел сравнение на резултатите за различни мембрани. Изпитванията са с цел определяне граничните режими за работа на мембраните при използването им в MEMS.

Abstract: This report presents results of testing nanostructured membranes subjected to repeated bending. Variants for parallel testing are shown to compare the results for different membranes. The tests are aimed at determining the operating limits of the membranes when used in MEMS.

Г8-7. А. Банкова, В. Видеков, **Б. Цанева**, М. Митов, "Програмируема система за механични изпитвания на мембрани от наноструктуриран оксид", Двадесет и четвърта международна научно-техническа конференция `Автоматизация на дискретното производство` АДП 2015, Созопол, юни 2015, България
Публикуван в: *Научни известия на научнотехническия съюз по машиностроене*, (ISSN-13 10-3946) XXIII, 9/172, юни 2015 стр. 340-346

Резюме: В настоящата статия се представя апаратно-програмно решение на програмируема система за механични изпитвания на мембрани от наноструктуриран аноден алуминиев оксид (ААО), както и резултатите получени с нея. Циклично повтарящо се механично огъване, приложено върху мембрани, се постига чрез механизъм, задвижван от стъпков мотор, способен да постигне прецизно преместване, както и равномерност на движението. Изследваните наноструктурирани мембрани са с дебелина 0,5µm и 2µm, които са получени чрез използване на селективни процеси на анодиране и ецване. Получените резултати могат да бъдат използвани в различни нанотехнологични приложения, използващи мембрани от наноструктуриран оксид на алуминия, подложени на многократни натоварвания.

Abstract: This article presents a hardware-software solution for a programmable system for mechanical testing of nanostructured anodic alumina (AAO) membranes, as well as the results obtained with it. Cyclically repeated mechanical bending applied to membranes is achieved by a mechanism driven by a stepper motor, capable of achieving precise displacement, as well as uniformity of movement. The studied nanostructured membranes are 0.5µm and 2µm thick, which were obtained by using selective anodizing and etching processes. The obtained results can be used in various nanotechnological applications using nanostructured alumina membranes subjected to repeated loads.

Г8-8. К. Raykov, **В. Tzaneva**, М. Aleksandrova, V. Videkov, Wire bonding on metalized nanostructured anodic aluminum oxide, *Nanoscience&Nanotechnology*, 16, (2016) pp.34-36; ISSN:1313-8995

Резюме: В съвременната микро- и наноелектроника функционалните структури и методите за тяхното сглобяване непрекъснато се развиват. В микромащаб връзките между отделните елементи се осъществяват чрез FC (flip chip) технология или чрез свързване на проводници. Създаването на структури, съдържащи наноструктуриран аноден оксид от алуминий, изисква свързване на контактни подложки с тел върху оксида. В тази работа са представени резултати от разработването на параметрите за свързване на тел за модернизирания телбондер АВ300, произведен от „Assembly Automation“. Залепването се извършва със златна жичка чрез ултразвук или ултразвукова термокомпресия върху контактни площадки, създадени върху мембрани от Al₂O₃. Металните слоеве, използвани за контактните площадки, са изработени от алуминий, мед или никел и са с дебелина в диапазона от 100 nm до 2 µm. Металните слоеве за контактните площадки се създават чрез PVD или електрохимично отлагане.

Abstract: In the modern micro and nanoelectronics the functional structures and the methods for their assembly are continuously developing. In micro scale, connections between the individual elements are made by FC (flip chip) technology or by wire bonding. Creation of structures containing nanostructured anodic oxide of aluminum requires wire bonding of contact pads over the oxide. In this work are presented results from the development of wire bonding parameters for modernized wire bonder AB300 produced by „Assembly Automation“. The bonding is performed with gold wire by ultrasound or ultrasound thermo-compression on contact pads created on membranes of Al₂O₃. The metal layers used for the contact pads are created of aluminum, copper or nickel and are with thickness in the range of 100 nm to 2 µm. The metal layers for the contact pads are created by PVD or electrochemical deposition.

Г8-9. M. Mitov, V. Videkov, B. Tzaneva, A. Bankova, Tsv. Popov, The influence of an aluminum oxide coating on the cathode, on the ignition voltage of dc gas discharge, *Nanoscience&Nanotechnology* 17 (2017)32-35; ISSN:1313-8995

Резюме: Целта на тази работа е да се изследва влиянието на оксидно покритие върху катода върху напрежението на запалване на постоянен газов разряд. Експериментите са проведени в прототип на цилиндричен плазмохимичен реактор, с общ анод и секционни алуминиеви катода, с различна грапавост на повърхността. В проведените експерименти алуминиевите катода бяха предварително обработени, за да образуват на повърхността си плътен непорест оксид и нанопорест аноден алуминиев оксид (ААО), със самоорганизиран хексагонал масив от нанопори, с диаметри на порите от 5 до 35 nm. Дъната на порите, върху порестия ААО, се разтварят химически преди експериментите. Представени са точките на прекъсване в ААО на повърхността на катодите и произтичащите от това повреди, причинени от плазмата в оксидния слой. Направено е сравнение на напреженията на газоразрядно запалване за различни дебелини и структури на оксидния слой. Морфологията на повърхността на покритието от алуминиев оксид върху катодите беше характеризирана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), EDX анализ, напречни сечения и оптична микроскопия.

Abstract: The aim of this work was to investigate the influence of an oxide coating on the cathode, on the ignition voltage of DC gas discharge. The experiments were performed in a prototype cylindrical plasma chemical reactor, with common anode and sectional aluminum cathodes, with different surface roughness. In the experiments performed, aluminum cathodes were pretreated, to form on their surface a dense non-porous oxide and nanoporous anodic aluminum oxide (AAO), with self-organized hexagonal nanopore array, with channel diameters from 5 to 35nm. The bottoms of the pores, on the porous AAO, are chemically dissolved before the experiments. The break points in the AAO on the surface of the cathodes and the resulting damage, caused by the plasma in the oxide layer are represented. Comparison of the gas discharge ignition voltages for different thicknesses and structures of the oxide layer was made. The surface morphology of the aluminum oxide coating on the cathodes was characterized, by scanning electron microscopy (SEM), EDX analysis, cross sections and optical microscopy.

Г8-10. M. Mitov, V. Videkov, B. Tzaneva, A. Bankova, Tsv. Popov, „Oxidation of aluminum in a dc argon/oxygen plasma“, Международной научно-практической конференции «КОЗЫБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2017: Казахстан и современные вызовы времени», посвященной 80-летию Северо-Казахстанского государственного университета имени Манаша Козыбаева, 12 октября 2017г, стр. 78-84

Резюме: Целта на тази работа е да се изследва окисляването на алуминий в смес Ar/O₂ при постоянен газов разряд. Експериментите бяха проведени в прототип на цилиндричен плазмохимичен реактор със секционен катод и общ анод. Методът на хоризонталните сечения беше персонализиран и използван като основна диагностика за определяне на кинетиката на растежа на оксида. Сондата Langmuir е използвана като субстрат. Оксидът, израснал в плазмата върху алуминиевия субстрат, е изследван чрез атомно-силово микроскопия (AFM). Анализирайки експерименталните данни, откриваме, че кинематиката на растежа на оксида може да се контролира във времето при същия разряден ток и налягане на газа. Получените филми от алуминиев оксид са тънки и здрави, което ги прави подходящи за микро- и наноелектронни приложения.

Abstract: The aim of this work was to investigate oxidation of aluminum in Ar/O₂ mixture DC gas discharge. The experiments were performed in a prototype cylindrical plasma chemical reactor with sectional cathode and common anode. The method of horizontal sections was customized and used as main diagnostic to determine the kinetics of the oxide growth. The Langmuir probe was used as substrate. The oxide grown in the plasma on the aluminum substrate has been studied by atomic force microscopy (AFM). Analyzing the experimental data, we find that the kinematics of oxide growth

can be controlled over time at the same discharge current and gas pressure. The obtained aluminum oxide films are thin and robust, making them suitable for micro and nanoelectronic applications.

G8-11. K. Chernyakova, I. Vrublevsky, **B. Tzaneva**, V. Videkov, T. Dinh, Surface morphology analysis and nanoporous structure quantification by digital processing of SEM images of anodic aluminium oxide films, *Nanoscience & Nanotechnology* 18 (1) (2018) 34-36; ISSN:1313-8995.

Резюме: Морфологията на повърхността на тънки нанопорести анодни алуминиеви оксидни филми върху SiO₂/Si субстрати, образувани в оксалова, сулфаминова и малонова киселина при 20 V, е изследвана с помощта на SEM. SEM изображенията бяха обработени с ImageJ, което позволи да се изчислят параметрите на нанопорестата структура. Показано е, че за изследваните анодни филми разстоянието между порите (размер на клетката) не зависи от използваната за анодирането киселина. Получените резултати показват, че по време на анодиране в резултат на голямото обемно разширение при нарастване на нанопорестата структура възниква механично напрежение в анодните филми.

Abstract: The morphology of the surface of thin nanoporous anodic aluminum oxide films on SiO₂/Si substrates formed in oxalic, sulfamic and malonic acid at 20 V was studied by means of SEM. SEM images were processed with ImageJ allowed to calculate the parameters of the nanoporous structure. It is shown that for the studied anodic films, the inter-pore distance (cell size) was independent of the anodizing acid. The obtained results indicate that mechanical stress in anodic films, which is occurring during anodizing, is due to large volume expansion control of growth of the nanoporous structure.

G8-12. V. Milusheva, R. Dimitrov, T. Karagyozev, **B. Tzaneva**, V. Videkov, Copper electrodeposition into nanoporous template on aluminium substrate, *Nanoscience & Nanotechnology: Nanostructured materials applications and innovation transfer*, 18 (1) (2018) 37-40; ISSN:1313-8995

Резюме: Медните нанопроводници са от особено значение за микроелектрониката за производство на микроконтакти и анизотропни проводими композитни слоеве. Производството на медни нанопроводници е обект на редица изследвания. Въпреки това, няма систематично изследване на влиянието на експерименталните условия на електроотлагане върху скоростта и равномерността на запълване на нанопорестата матрица от алуминиев оксид върху алуминиев субстрат. В тази работа е изследвано влиянието на параметрите на галваностатичен и потенциостатичен режим на електроотлагане на мед в нанопорест Al₂O₃ върху равномерността на запълване. Установено е, че по-хомогенно запълване с мед на пори се наблюдава при катодна плътност на тока от 2 mA/cm² при галваностатични условия или при -450 mV vs. SCE при потенциостатични условия. Еднородността на запълване на нанопорестия шаблон е определена чрез наблюдения на напречно сечение с оптична и сканираща електронна микроскопия.

Abstract: Copper nanowires are of particular importance for microelectronics to produce microcontacts and anisotropic conducting composite layers. The fabrication of copper nanowires has been the subject of a number of investigations. However, there is no systematic study of the influence of experimental electrodeposition conditions on the rate and uniformity of filling the nanoporous aluminium oxide matrix on aluminium substrate. In this work, the dependence of copper electrodeposition into the nanoporous Al₂O₃ on electrical parameters of galvanostatic and potentiostatic electroplating modes was investigated. It has been established that a more homogenous copper pores filling was observed at cathodic current density of 2 mA/cm² under galvanostatic conditions or at -450 mV (vs. SCE) under potentiostatic conditions. The uniformity of the nanoporous template filling is examined by cross sectional observations with optical and scanning electron microscopy.

G8-13. K. Chernyakova, I. Vrublevsky, V. Videkov, **B. Tzaneva**, Study of microstructure of porous anodic alumina films formed in malonic acid in the wide range of aluminum anodizing voltages, *Nanoscience & Nanotechnology*, 19 (2) (2019) 33-36; ISSN:1313-8995

Резюме: В настоящата статия са изследвани параметрите на микроструктурата на порести анодни алуминиеви филми, образувани чрез анодиране на алуминий във воден разтвор на малонова киселина при различни анодиращи напрежения. Морфологията на структурирана повърхност на алуминиев филм е изследвана с помощта на сканираща електронна микроскопия след селективно отстраняване на аноден филм. Резултатите, получени за анодните филми, образувани в малонова киселина по време на анодиране в диапазона от 15-80 V, позволяват да се определи, че промяната в разстоянието между порите с анодиращото напрежение е линейна функция с наклон от 1,45. Основното заключение е, че основният фактор, отговорен за образуването на нанопореста структура на анодните двуалуминиеви филми е механичното напрежение в анодния слой.

Abstract: In present paper the microstructure parameters of porous anodic alumina films formed by the anodizing of aluminum in the aqueous solution of malonic acid at different anodizing voltages was studied. The morphology of structured surface of aluminum film was studied using a scanning electron microscope after selective removal of anodic film. The results obtained for anodic films formed in malonic acid during anodizing in the range of 15-80 V allowed to determine that change in the interpore distance with the anodizing voltage is linear function with a slope of 1.45. The key conclusion was made that mechanical stress in anodic alumina layer is the main factor responsible for formation of the nanoporous structure of anodic alumina films.

G8-14. T.D. Tsanev, M.P. Aleksandrova, **B.R. Tzaneva**, V.H. Videkov, An approach for nanostructuring of piezoelectric materials by template assisted growth in porous aluminum oxide, *Advanced Materials Letters* 10 (11) (2020) 20101566, Sweden, ISSN 09763961 (DOI: 10.5185/amlett.2020.101566)

Резюме: Тази статия е посветена на подхода за наноструктуриране на пиезоелектрични материали за подобряване на тяхната способност за генериране на електрически сигнал от малка област на механично активиране за потенциално приложение като събиране на енергия. Геометричното структуриране на пиезоелектричния материал води до по-високо пиезоелектрично напрежение на единица обем в сравнение с неструктуриран тънък филм. Свойствата на шаблона на порестия аноден алуминиев оксид (ААО) позволяват този подход. ААО слоеве с различни диаметри на порите (от 80 nm до 100 nm) са произведени без прегряване на субстратите. Дебелината на изследвания слой е 19 μm . Беше реализирано отлагане на калиев ниобат чрез разпръскване в ААО до максимално проникване на пиезоелектричен материал в порите. Получената крайна структура се наблюдава чрез сканираща електронна микроскопия и енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия. Регистрираният пиезоелектричен ефект достига до 454 mV за мембрана с разширени пори. В тази работа ние продължаваме да изследваме и по-нататъшно развиваме нашите предишни изследвания за подпомаган от шаблон растеж в порест алуминиев оксид.

Abstract: This paper is devoted to the approach for nanostructuring piezoelectric materials to enhance their electrical signal producing ability from a small area of mechanical activation for potential application as energy harvesting. The geometrical structuring of the piezoelectric material leads to higher piezoelectric voltage per unit volume in comparison with a non-structured thin film. Template properties of porous anodic aluminium oxide (AAO) allow this approach. AAO layers with a variety of pore diameters (from 80nm to 100nm) were produced without overheating degradation

of the substrates. The thickness of the studied layer was 19 μm . It was realized sputtering of potassium niobate deposition into AAO to a maximum penetration of piezoelectric material into the pores. The obtained final structure was observed by scanning electron microscopy and Energy Dispersive X-Ray spectroscopy. The registered piezoelectric effect reaches to 454 mV for the membrane with pores widening. In this work, we continue to explore and further development of our previous research for template-assisted growth in porous aluminium oxide.

Г8-15. I. Vrublevsky, K. Chernyakova, **B. Tsaneva**, V. Videkov, Anodic formation of nanofibers of aluminum oxide during aluminum anodizing in oxalic acid, *Nanoscience & Nanotechnology: Nanostructured materials application and innovation transfer* 20 (2022) 26-31; ISSN:1313-8995

Резюме: В настоящата работа са изследвани процесите на образуване и аноден растеж на нановлакна от алуминиев оксид по време на анодиране на алуминий. Порести анодни филми от алуминиев оксид с повърхностен слой от нановлакна от аноден оксид се образуват чрез анодиране на Al фолио в 0,3 M воден разтвор на оксалова киселина при 100 V. Морфологията на повърхността на анодните филми е анализирана чрез SEM. Анализът на SEM изображения на анодни филми беше извършен от софтуера ImageJ за определяне на параметрите на порестата структура. Получените резултати показват, че диаметърът на нановлакната е около 20 ± 2 nm. Анодният оксид притежава двуслойна структура: горен слой, който се състои от нановлакна, и долен слой от аноден алуминиев оксид с нанопореста структура. Установено е, че анодният растеж на нановлакна от алуминиев оксид се инициира при анодиращо напрежение от 100 V в точките, съседни на три порести клетки.

Abstract: In present work, the processes of formation and anodic growth of nanofibers of aluminum oxide during aluminum anodizing were studied. Porous anodic alumina films with surface layer of nanofibers of anodic oxide were formed by anodizing of Al foil in a 0.3 M aqueous solution of oxalic acid at 100 V. Surface morphology of anodic films was analyzed by SEM. The analysis of SEM images of anodic films was performed by ImageJ software to determine the porous structure parameters. The results obtained showed that the diameter of the nanofibers is about 20 ± 2 nm. Anodic oxide possesses a two-layer structure: an upper layer, which consists of nanofibers, and a lower layer of anodic alumina with a nanoporous structure. It was found that anodic growth of nanofibers of aluminum oxide was initiated at the anodizing voltage of 100 V, at the points adjacent to three porous cells.

Резюмета на публикации в група 3, показател 31
Научни публикации в списания с импакт фактор (IF на Web of Science) и/или с импакт ранг (SJR на Scopus)

Abstracts of publications in group 3, indicator 31
Scientific publications in journals with impact factor (IF on Web of Science) and/or impact rank (SJR on Scopus)

3-1. P. Stefanov, S. Todorova, A. Naydenov, **B. Tzaneva**, H. Kolev, G. Atanasova, D. Stoyanova, Y. Karakirova, K. Aleksieva, "On the development of active and stable Pd-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst for complete oxidation of methane", *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 329-338 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.099>) IF(2015) = 5.31, SJR(2015)=1.676, Q1

Резюме: Изследването е фокусирано върху разработването на високо активен и стабилен катализатор за изгаряне на метан чрез промяна на натоварването на Co и последователността на отлагане на Pd-Co върху γ -Al₂O₃. Катализаторите се характеризират чрез рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), електронен парамагнитен резонанс (EPR), трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и измервания на кинетиката на реакцията. Разкрива се ролята на фазата на кобалтовия оксид да стабилизира паладия в окислено състояние и да служи като резервоар за кислородни видове. Пътят на реакцията върху Pd-Co катализаторите протича най-вероятно чрез механизма на Marsvan Krevelen, като водните молекули се конкурират с молекулите на метана за местата на адсорбция на PdO. Бяха проведени допълнителни експерименти за приготвяне и тестване на проби под формата на структурирани (монолитни) катализатори, базирани на аноден алуминиев оксид и Fe-Cr-Al-сплавни носители, при което съставът на активната фаза е същият като този на най-обещаващите единият, поддържан върху натрошени частици от алуминиев оксид.

Abstract: The study is focused on the development of highly active and stable catalyst for combustion of methane by varying the Co loading and sequence of Pd-Co deposition onto γ -Al₂O₃. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR), transmission electron microscopy (TEM) and reaction kinetics measurements. The role of the cobalt oxide phase is revealed to stabilize the palladium in oxidized state and to serve as reservoir of oxygen species. The reaction pathway over Pd-Co catalysts proceeds most probably through Marsvan Krevelen mechanism, the water molecules being in competition with the methane molecules for the PdO adsorption sites. Further experiments were carried out to prepare and test samples in the form of structured (monolithic) catalysts, based on anodic alumina and Fe-Cr-Al-alloy carriers, whereupon the composition of the active phase is the same as that of the most promising one, supported on crushed alumina particles.

3-2. A. Zahariev, **B. Tzaneva***, N. Kaloyanov, Y. Marcheva, V.Parvanova, Ch. Girginov, "Electrochemical synthesis of new Bi(III) complex by anodic oxidation of Bi in an aqueous solution of 4-toluenesulfonic acid", *New Journal of Chemistry*, 21 (29) (2021) 12966-12973 (DOI: 10.1039/D1NJ01804C) IF(2021)=3.925, SJR(2021)=0.628, Q1.

Резюме: Изследвано е анодното поведение на бисмут във воден разтвор на р-толуенсулфонова киселина при три различни концентрации и в диапазона на потенциала от 0 до 1,0 V. При избрани потенциали върху бисмутовата повърхност са синтезирани значителни количества бяла утайка, чиято морфология и елементарен състав са анализирани

чрез SEM и EDS. Съставът и кристалността на продукта при 1,0 V са определени с помощта на FTIR, ICP, XPS и XRD аналитични методи. Съставът на анодния продукт е сходен с този на вече известен продукт, синтезиран чрез химическа реакция между Bi_2O_3 и p-толуенсулфонова киселина. Резултатите показват, че анодният продукт има състав $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6$. Следователно, този продукт може да бъде получен чрез електрохимичен синтез чрез потенциостатична поляризация на бисмут при 1,0 V.

Abstract: The anodic behaviour of bismuth in aqueous p-toluenesulfonic acid at three different concentrations and in the potential range from 0 to 1.0 V is studied. A significant amount of white precipitate on the bismuth surface is synthesized at selected potentials. The morphology and elemental composition of the anodic layers are observed using SEM and EDS, respectively. The composition and crystallinity of the product at 1.0 V are determined using FT-IR, ICP, XPS and XRD analytical methods. The composition of the anodic product is compared with that of an already known product synthesized via a chemical reaction between Bi_2O_3 and p-toluenesulfonic acid. The results show that the anodic product has a composition of $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6$. Hence, this product can be prepared via electrochemical synthesis by the potentiostatic polarization of bismuth at 1.0 V.

3-3. M. Georgieva, D. Lazarova, M. Petrova, B. Tzaneva, Ek. Dobрева, Modification of the surface of ABS polymer by swelling operation and its influence on some properties of electroless deposited metal coatings, Trans. Inst. Metal Finish. 101 (2023) 14-18 (<https://doi.org/10.1080/00202967.2022.2123154>) IF(2023)=1.20, SJR(2023)=0.335, Q2.

Резюме: Една от широко използваните пластмаси за химично метализиране е акрилонитрил бутадиен стирена (ABS). Това е здрава и гъвкава пластмаса, което я прави подходяща за изготвяне на детайли със сложна форма и води до оптимални дизайнерски качества. Метализираните пластмаси съчетават свойствата на диелектрици и метали, благодарение на което намират приложение в много отрасли на промишлеността. Преди химичното метализиране се налага предварителна обработка на детайлите, която включва редица операции. Сред тях най-важни са ецването (повърхностно микроаграпавяване на повърхността) и активирането (адсорбция на каталитично активни метални центрове върху повърхността). Преди извършване на операцията по ецване, повърхността на полимерните проби е относително гладка. За да се увеличи грапавостта на повърхността и да се улеснят последващите операции, е включена допълнителна операция „набъбване“, предшестваща операцията по ецване. В настоящата работа е проучено влиянието на операцията на набъбване върху качеството на крайните химично отложени покрития от Cu и Ni-P. Експерименталните резултати показват, че се получават метални покрития с еднаква дебелина и добра адхезия.

Abstract: One of the widely used plastics for chemical metallisation is acrylonitrile butadiene styrene (ABS). It is a strong and flexible plastic, which makes it suitable for the preparation of details with a complex shape and leads to optimum design qualities. Metallised plastics combine the properties of dielectrics and metals, thanks to which they find application in many branches of industry. Before the chemical metallisation of samples, they are subjected to pretreatment, which includes a number of operations. Among them the most important are: etching (surface micro-roughening of the surface) and activation (adsorption of catalytically active metal centres on the surface). Prior to performing the etching operation, the surface of the polymer samples is relatively smooth. In order to increase the roughness of the surface and to facilitate the subsequent operations, an additional operation of “swelling” is included, preceding the etching operation. The influence of the swelling operation on the quality of the final electroless Cu and Ni-P coatings has been studied in the present work. The experimental results show that metal coatings with uniform thickness and good adhesion are obtained.