

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Пламен Стефанов
Институт по обща и неорганична химия , БАН,
член на научното жури

по конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”
по професионално направление 4.2 „Химически науки”,
научна специалност 01.05.18 Химия на твърдото тяло за нуждите на лаборатория
„Каталитични процеси за енергетиката и опазване на околната среда“ по тематично
направление „Анализ на повърхности“; обнародван в “Държавен вестник”бр. 68 от
02.08.2013 г.

В конкурса за професор участва само един кандидат - доц. д-р Георги Тодоров Тюлиев, който работи в лаборатория “ Каталитични процеси за енергетиката и опазване на околната среда” на Институт по катализ (ИК), БАН.

I. Общи данни за кандидата

Георги Тюлиев е завършил висше образование във Физически факултет на Софийския университет “Св.Климент Охридски” през 1976 г, специалност радиофизика и електроника с много добър успех.от от семестриалните изпити и отличен успех на държавния изпит. През 1982 г кандидатът защитава. във Физически Факултет на Московския университет дисертационен труд на тема “Влияние на електронното облъчване върху растежа на тънки метални филми”. През същата година постъпва на работа в Институт по обща и неорганична химия (ИОНХ), БАН в лаборатория по електронна спектроскопия. През периода 1982 – 1999 г. последователно заема длъжностите научен сътрудник II-I степен. През 1999 г. Тюлиев е избран за ст.н.с. II ст, понастоящем “доцент”. по специалността Химия на твърдото тяло в ИОНХ. От 2003 г. досега работи като доцент в лаборатория „Каталитични процеси за енергетиката и опазване на околната среда“ по тематично направление „Анализ на повърхности“ на ИК-БАН. От 2004 г. е член на Научния съвет на Института по катализ.

По време на научната си кариера доц. Тюлиев е специализирал дългосрочно в два водещи научни центъра: Университет „Пиер и Мария Кюри” - Париж, Франция, 1993 г. и Автономен университет на Мадрид – Испания, 1994 г.

Доцент Георги Тюлиев има активна преподавателска дейност като хоноруван преподавател в НБУ, където е изнасял лекции по физика: Вълни и топлина (NAFB301), Електричество и магнетизъм (NAFB401) (Октомври, 2010 - Юли, 2011). Международна

оценка за високата компетентност и личния авторитет на доц. Тюлиев е поканата да изнесе цикъл от лекции по „Фотоемисионни методи с използване на синхротронно лъчение” за докторанти в Автономен Университет на Мадрид (януари-април, 2006).

II. Преглед и анализ на представените материали

По обявения конкурс доц. Тюлиев е представил всички необходими документи: автобиография, диплома за завършено висше образование и защитен дисертационен труд, диплома за научното звание „доцент”, списък на публикациите и самите публикации, списък на забелязаните цитати на негови трудове, справка за трудов стаж.

Научноизследователската дейност на доц. Тюлиев обхваща общо 55 публикации, като в тях се включват публикациите, върху които е написана дисертацията му, както и трудовете, с които е участвал в конкурса за „доцент” . От тези 55 работи, 50 са в списания с импакт фактор. В конкурса за „професор” доц. Тюлиев участва с 31 публикации, всичките в списания с импакт фактор. Голяма част от трудовете са публикувани във високо-реномирани международни списания: *Physical Review B* – 2, *Chemical Physics*, *Applied Surface Science* - 2, *Catalysis Letters*, *Applied Catalysis A-General* - 3, *Journal of Physical Chemistry C* , *Journal Alloy Compounds* -2, *Solid State Science*, *Journal Material Science*. Всички трудове са цитирани общо 512 пъти.

За периода на конкурса работи с участието на доц. Тюлиев са представени на **2** международни и **6** национални научни форуми, между които като поканен лектор на Международната конференция по металургични покрития и тънки филми - Сан Диего, Калифорния , САЩ (1998) и Международна конференция „Катализ за обществото”, - Краков, Полша (2008)

Доц. Тюлиев има участие в научно-изследователски проекти и договори за конкурсния период – общо **8**, от които **5** са - по линията на двустранно сътрудничество на ИК-БАН с международни научни институции (ЕБР) и **3** проекта с НФ “Научни изследвания” към МОМН.

Извън всякакво съмнение е, че материалите, представени от кандидата, надхвърлят националните критерии за заемане на академична длъжност професор, както и специфичните изисквания на Института по катализ. H-индексът на представените научни публикации е 14, което определено свидетелства за високото ниво на неговата научно-изследователска дейност.

III. Основни научни приноси на кандидата

Научната дейност на доцент Г. Тюлиев тематично може да се обедини в четири основни групи, както той е представил в авторската си справка, а именно:

A. Анализ на тънки оксидни филми представляващи интерес за хетерогенния катализ и микроелектрониката.

Значим дял от представените за участие в конкурса работи се заема от трудове по получаване и характеризирание на тънки филми от прости и смесени оксиди, както и оптимизирането на техните свойства във връзка с практическото им приложение. В това отношение група от работи извършени на много високо експериментално ниво са посветени на по-задълбочено разбиране на взаимовръзката между формата и свързващата енергия на фотоелектронни пикове на вътрешните нива и структурата на тънки филми.

Работа **No.1** е посветена на изучаване фотоемисионните свойства на тънки нитридни (ZrN_x) и оксидни филми (TiO_2/SiO_2 и $NiO/MgO(100)$). На базата на изследвания на фотоемисията от оксидни филми $NiO/MgO(100)$ и никел в разрежена матрица от MgO слой са демонстрирани нелокални ефекти в $Ni2p$ линията при високи температури и успешно е разделен обемния от повърхностния принос в $Ni2p$ сигнала.

В работа **No.2** чрез комбинирано изследване на окислението на монокристална $Ni(111)$ повърхност и последващия растеж на по-дебели (до към 10–40 nm) слоеве NiO с методите РФС и СЕЗЕ (Спектроскопия на Енергетичните Загуби на Електрони), е показано, че специфичната структура на $Ni2p$ пика вероятно отразява огромното еластично напрежение в началния стадий на окислението. Вероятно и това е причината за несъвпадението с диелектричната теория при СЕЗЕ спектрите в началния участък на растеж на $NiO(111)$ слоя. Направеният детайлен анализ на асиметрията на $O1s$ линията дава основание да се ревизира частично моделът на Холоуей и Хъдсън за третия стадий при окислението на $Ni(111)$ повърхност, като се отчита ефектът на хидроксилиране на повърхността на NiO , дори и в най-чисти вакуумни условия.

Работа **No.4** е посветена на анализа на тънки оксидни филми със сложен състав за каталитично приложение. Установено е, че при електрохимично отлагане се формира $Cu_xCo_{(3-x)}O_4$ върху повърхността на слоеве $La_2O_3/ZrO_2/SS$. Чрез обработване на РФС спектрите с опростен факторен анализ е показано, че освен медно-кобалтовия шпинел се формира и меден оксид, който е диспергиран върху шпинелната повърхност

и частично върху $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SS}$ носител. Този факт потвърждава отразената в литературата тенденция към преференциално отлагане на медта в сравнение с кобалта.

Работа **№.9** е посветена на анализа на тънки слоеве от танталов пентоксид, получен чрез отлагане върху монокристален силиций с катодно разпръскване и последващо окисление. Чрез детайлен анализ на промяната в свързващата енергия и интензитета на фотоелектронните Ta4f, O1s и Si2p пикове в дълбочина на слоевете е установено формирането на рязък интерфейс между оксида и силициевата подложка вследствие отгряване в азотна атмосфера. Това води до подобряване на характеристиките на електронните устройства в които се използват тези структури.

Б. Фотоемисионни изследвания на свръхбързи процеси и нелокални явления с използване на синхротронно лъчение

В серия от няколко работи са използвани възможностите на синхротронното лъчение за изследване свръхбързи процеси на резонансен пренос на заряд между адсорбирани атоми аргон и метална подложка.

В работа **№.5** чрез използване техниката на вътрешно атомния часовник е измерена зависимостта на времето за пренос на заряд от енергията на лъчението в случая на адсорбиран Ag атом във възбудено състояние върху различни метални субстрати като Ag(111), Ni(111) и Cu(111). Наблюдавана е разлика във времето за пренос на заряд от почти два пъти за различните субстрати, като най-бърз е преноса при Ni(111), а най-бавен при Ag(111). В работа **№.21** е използвана същата методика, но за системата Ar/Si(100)-H. Измерени са различни времена на зарядов пренос за пасивирана с водород и чиста силициева повърхност.

Работа **№.10** е посветена на възможността, с помощта на т.н. междуатомна резонансна фотоемисия да се определи химическата природа на първия съсед на емитиращия атом, като е анализирана N1s фотоемисията на N_2 адсорбиран върху Ni(111) повърхност при преминаване през Ni2p резонанс. Установено е, че по-рано наблюдавания ефект на намаление на интензитета, се дължи главно на интензивна десорбция на N_2 при резонанса. Вследствие на това ефектът на междуатомна резонансна фотоемисия е оценен на не по-голям от няколко процента, а не както се предполагало предварително на ~ 25 –30 %.

В. Изследвания на системи с екологично значение: 1. сяра и азот съдържащи съединения във въглищни породи; 2. катализатори в реакции на хидродесулфуриране.

В тази група, серия от работи включват детайлен РФС анализ на катализатори за хидродесулфуриране (обекти използващи се за почистване на нефта от замърсители) като акцентът пада върху химическото състояние на Co(Ni)–Mo(W) катализатори преди и след каталитичен тест, както и върху определяне степента на сулфидиране. В това отношение значителни приноси на доц. Тюлиев могат да се открият в работи **11, 14, 17, 29**.

В работа **No.11** се анализирани NiW/ γ -Al₂O₃ катализатори използвани в реакция на хидродесулфуриране на тиофен. Анализирани са промените които настъпват в химическото състояние на волфрама и никела след каталитичния тест. Установено е, че степента на сулфидиране на волфрама е по ниска в сравнение с тази на обемен WO₃. Вероятна причина за това е наличието на контактна област между частичката от активната фаза и носителя, която се сулфидира много по трудно. За някои от образците се наблюдават оксисулфидни състояния на волфрама със формална степен на окисление W⁵⁺ заедно с W⁶⁺ и W⁴⁺ характерни за WO₃ и WS₂ съответно. Наблюдавана е корелация между каталитичната активност за дадената реакция и склонността на сулфидираните образци към реокисление при експозиция на въздух.

На базата на РФС данни в работа **No 14** е показано, че формирането на смесена NiWS фаза след сулфидиране определя активността на катализатора.

В работа **No 17** е показано, че катализатори на основата на Mo и Ni-Mo, нанесени върху модифициран носител от Al₂O₃ имат по-висока степен на хидродесулфуриране и по-ниска степен на дезактивиране в резултат на съществени различия в структурата на формираните на повърхността Mo частици. Присъствието на Ca²⁺ йони пречи на формирането на кристали от MoO₃ и Al₂(MoO₄)₃

Значителен е приносът на доц. Тюлиев в работа **No 29**, относно NiW катализатори нанесени върху TiO₂ нанотръбички, където с РФС са установени електронни ефекти на взаимодействие Ti-нанотръбички, спомагащи за образуването на по-голямо количество W оксисулфид и съответно за по-голяма активност на катализаторите.

Г. Прилагане на РФС за охарактеризиране на смесени оксидни системи.

В работа **No.6** е използвана РФС за охарактеризиране на стъкла със сложен състав: V₂O₃-V₂O₅-MoO₃. Определени са степените на окисление на ванадия и молибдена като е обърнато внимание на практическата трудност за анализ на

кислородната линия поради високата хигроскопичност на пробите при високи концентрации на V_2O_5 в стопилката.

Съществено внимание заслужава работа **No.8** където са изследвани интеркалационни съединения с важно приложение в литиево-йонните източници на ток. Търси се отговор на въпроса за формата на магнезиевия оксид, който вероятно покрива частиците от $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$. Чрез използването на модифицирания Оже параметър Г. Тюлиев успешно разграничава присъствието на два типа Mg йони: Mg в Ni/Co обкръжение и Mg в MgO-подобно обкръжение, като съотношението между тях зависи от количеството внесен магнезий.

В работа **No.15** е разгледан метод за синтез на никелови молибдати или чрез директен механохимичен синтез или чрез механохимично активиране на реагентите от NiO и MoO_3 . РФС показва разпределение на никела в оксидната матрица без индикации за наличие на отделна фаза NiO. Използването на линии с различна кинетична енергия позволява да се определи градиент на концентрациите в най горния слой на оксидните частици.

Работа **No.16** разглежда директен механохимичен синтез на никелов волфрамат. Чрез разлагане на O1s и W4f линиите е показана връзката между времето на третиране и дефектността на изходния продукт.

Изследванията в работа **No. 31** демонстрират сложната природа на фотоемисионните спектри за съединения с участието на преходни метали (в случая манган). Въпреки усилията да бъде разработен теоретичен модел за описание, през 80-те години за медни и никелови халогениди се стига до извода, че емпиричният подход на базата на сравнение с известни моделни структури си остава най-приложим.

В обобщение може да се изтъкне, че научните постижения на кандидата са значителни и в четирите раздела на представения в конкурса материал. Постигнати са нови висококачествени научни резултати, получени са нови фундаментални знания, направените обобщения са на високо научно ниво и на тяхна основа се развива важно научно направление в химията на твърдото тяло с използване на най-съвременни методи за изследване на твърдото тяло като РФС – метод в който доцент д-р Георги Тюлиев е един от водещите специалисти в страната.

IV Лични впечатления

Познавам лично доц. Г. Тюлиев и следя неговата работа. Трябва да се отбележи, че доц. д-р Г. Тюлиев е изграден специалист в областта на фотоелектронната спектроскопия и е един от първите изследователи в това направление в България. Той е високо ерудиран, информиран и притежаващ умение да работи в колектив със собствени идеи и открояващ се принос. Научните постижения на доцент Г. Тюлиев са безспорни и са получили висока оценка и международно признание. Като потвърждение на тези му качества, мога да изтъкна участието в проведените експерименти със синхротронно лъчение в Берлин и Триест съвместно с изявени европейски учени, в сред които той заема достойно място.

V. Заключение

По своя обем и качество всички наукометрични показатели на доцент Г. Тюлиев не само отговарят, но и надхвърлят значително препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор” в Правилника на ИК-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности. Изхождайки от качеството на приносите, наукометричните данни, общата активност и безспорния му авторитет като специалист в областта на фотоелектронната спектроскопия, мога с пълна убеденост и удоволствие да препоръчам на уважаемото научно жури да подкрепи избора за заемане академичната длъжност „професор” в научно направление 4.2 “Химически науки” по научната специалност „Химия на твърдото тяло” за нуждите на Института по катализ, БАН, от доц. д-р Георги Тодоров Тюлиев

София, 09.12.2013 г.

Изготвил рецензията:

/проф. д-р Пламен Стефанов/