

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за професор
специалност 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло)
към Институт по катализ на Българска академия на науките
(ИК-БАН)

обявен в ДВ, бр. 68 от 02.08.2013 г.

Кандидат: **доц. д-р Георги Тодоров Тюлиев** (ИК-БАН)

Член на научно жури: проф. д-р Радостина Константинова Стоянова (ИОНХ-БАН)

А. Кратка биографична справка

Доц. д-р Георги Тюлиев е единствен кандидат в обявения от ИК-БАН конкурс за професор по Химически науки (Химия на твърдото тяло). Обучението на д-р Тюлиев протича в едни от най-реномираните висша училища: дипломира се през 1976 г. като физик със специалност радиофизика и електроника във Физическия факултет при СУ, а през 1982 г. защитава дисертация на тема „Влияние на електронното облъчване върху растежа на тънки метални филми” във Физическия факултет на Московския университет. В периода 1993 – 1994 г. специализира в Университета „Пиер и Мария Кюри” в Париж, Франция и в Автономния университет на Мадрид, Испания. Отличната подготовка и придобитите широки познания са в основата на успешната му реализация в рамките на Българска академия на науките: Институт по обща и неорганична химия и Институт по катализ. През 1999 г. се хабилитира като старши научен сътрудник II ст. в ИОНХ-БАН, приравнен с доцент съгласно ЗРАСРБ през 2010 г. Има опит като преподавател в НБУ от 2010 г., както и като член и ръководител на проекти и договори с външно финансиране.

Б. Обща характеристика на научно-изследователската и преподавателска дейност на кандидата

В конкурса за професор по химия на твърдото тяло доц. д-р Тюлиев участва с 31 научни труда, посветени на изследване на повърхностните структури и свойства на сложни оксидни системи чрез използване на рентгенова фотоелектронна спектроскопия. От тях 30 са отпечатани в едни от реномираните в тази област международни списания като Physical Review B, Applied Surface Science, Chemical Physics, Applied Catalysis A – General и др. Част от получените резултати са били

представени на общо 7 научни форума, като на 25^{-та} международна конференция по металургични покрития и тънки филми (ICMCTF98), Сан Диего, САЩ, устният доклад на д-р Тюлиев е отличен със златен медал A.F.Bunshah и парична награда за най-добра работа. Развитието на научно-изследователската дейност на д-р Тюлиев е тясно свързана с активното му участие в проекти с различни източници на финансиране: общо 3 международни и 5 национални, като на 1 от тях е бил ръководител. Върху научните трудове досега са забелязани 196 независими цитати (основно в международната литература, база данни SCOPUS). По данни на кандидата, общият *h*-фактор на цялостната научна продукция на д-р Тюлиев е 14.

Заедно с научно-изследователската дейност заслужава да се отбележи и активното участие на д-р Тюлиев в учебно-преподавателската дейност. Той е водил лекции по физика на студенти от НБУ по дисциплините Вълни и топлина (NAFB301), Електричество и магнетизъм (NAFB401) (Октомври 2010 – Юли 2011). Също така, през 2006 г. е провел курс от лекции по Фотоемисионни методи с използване на синхротронно лъчение за докторанти в Автономен Университет на Мадрид (януари-април). Тези учебни дисциплини покриват изцяло темата на обявения конкурс.

Направената справка разкрива, че научната продукция на д-р Тюлиев е по тематиката на конкурса и изпълнява изискванията на правилника на Института по катализ за избор на професор.

В. Основни научни приноси

Изследването на повърхността на материалите представлява централна тема в областта на съвременната химия на твърдото състояние. В наши дни различни спектроскопски методи се предлагат, развиват и усъвършенстват, но поради комплексния характер на материалите изучаването на явленията на повърхността все още остава научно предизвикателство. В тази съвременна област на химическите науки могат да се причислят изследванията на д-р Тюлиев. Научните приноси могат да се обособят в три групи: а) методично развитие на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (РФС) като метод за анализ на повърхността на хетерогенни структури на основата метал-оксид; б) приложение на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия за изясняване на някои функционални свойства на материали за опазване на околната среда; в) нови данни за описание на повърхността на сложни

многокомпонентни неорганични системи. В този ред ще бъдат описани по-подробно приносите от изследванията на кандидата.

А. Методично развитие на РФС като метод за анализ на повърхността на хетерогенни структури на основата метал-оксид: Изучени са фотоemisсионните свойства на оксидни и нитридни филми отложени върху подложки от метал, оксиди и неръждаема стомана. Получени са нови данни за електронната структура на ултратънки изолаторни филми в процеса на тяхното израстване. Чрез подбор на няколко моделни системи на основата на оксидни филми върху подложки от метал или оксид са разкрити нови възможности на РФС за изследване някои химични и физични параметри на интерфейса оксид-оксид, които са отговорни за свойствата на хетерогенните структури. Така например показано е, че на интерфейса между филм от TiO_2 и подложка от SiO_2 се осъществяват смесени връзки от вида Ti-O-Si , което позволява да се обясни електронната структура на системата $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Образуването на тънки слоеве от танталов пентоксид върху монокристален силиций протича с формирането на сложен по състав интерфейс, включващ редуцирани танталови и силициеви оксиди. Показано е, че съставът и ширината на интерфейса може ефективно и лесно да се регулира чрез отгряване в азотна среда, което от своя страна определя характеристиките на електронните устройства, в които се използват тези структури. Изучаването на нелокалните ефекти във фотоemisсията на Ni при моделни системи $\text{NiO}/\text{MgO}(100)$ спомага да се раздели обемния от повърхностния принос към сигнала на никел от никелово оксидни филми.

Взаимодействието на кислород с монокристална повърхност $\text{Ni}(111)$ е изследвано чрез комбинирано използване на два допълващи се метода: РФС и СЕЗЕ. Получените експериментални данни за кинетиката на процеса на окисление позволяват да се ревизира частично теоретичния модел, предложен от Холоуей и Хъдсън. В присъствие на водни пари окислението на никела протича с хидроксилране на повърхността на оксидния филм. Ролята на хидроксилните групи е свързана с понижаване енергията на полярната повърхност $\text{NiO}(111)$.

РФС е използвана успешно за анализ на разпределението на компонентите в сложна хетерогенна структура включваща тънки медно-кобалтово оксидни филми отложени по химичен способ върху електрохимично израснат слой от лантанов оксид/циркониев оксид върху неръждаема стомана. Тази система проявява добри каталитични свойства

по отношение на реакциите $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{NO} + \text{CO}$. Установено е, че активната фаза се състои от медно-кобалтов шпинел обогатен на мед, вероятно под формата на меден оксид.

Изучаването на свръхбързи процеси и нелокални явления е в основата на задълбоченото физическо описание на динамиката на процесите на повърхността. В тази област попадат едни от най-значимите приноси на д-р Тюлиев. Чрез използване на РФС със синхротронно лъчение са изследвани процесите на резонансен пренос на заряд между адсорбирани аргонни атоми във възбудено електронно състояние и метални подложки (като преходни метали $\text{Ag}(111)$, $\text{Ni}(111)$ и $\text{Cu}(111)$) и на силиций, чиста повърхност и повърхност пасивирана с водород). В рамките на модела на „вътрешно атомния часовник“ е измерено времето на резонанския пренос на заряд. Установено е, процесът зависи както от вида на подложката, така и от енергията на лъчението. Последната зависимост не може да бъде обяснена само с модела на тунелиране и изисква разработването на нов теоретичен подход.

Възможността на резонансната фотоемисия да се използва като локален метод, т.е. да се идентифицира химическата природа на първия съсед на емитиращия атом, е обект на интензивно изследване през последните години. Този научен проблем е изследван чрез адсорбция на азотни молекули върху никелови монокристални филми. Критичният анализ на получените резултати показва, че ефектът на междуатомна резонансна фотоемисия е не по голям от няколко процента, което дава възможност да се ревизират до сега приетите представи.

Б) Приложение на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия за изясняване на някои функционални свойства на материали за опазване на околната среда:

В основата на тези изследвания е оригиналното приложение на РФС за изучаване на повърхностните явления при реални материали. Обект на изследване са два класа материали: въглища и катализатори за хидродесулфуриране. Информацията от тези изследвания може да се използва при изясняване на формата на включване на сярата и азот в различни видове въглища, както и за контролирано изменение на съотношението между органичната и неорганична форма на сярата чрез подходяща химическа обработка. *Ex-situ* изследване на нанесени никелово-волфраматни катализатори разкрива промените в химическото състояние на никела и волфрама в хода на реакцията на хидродесулфуриране на тиофен, което позволява да се вникне в

механизма на каталитичната реакция. На основата на тези изследвания е изведена нова корелация между каталитичната активност и склонността на сулфидираните никелов-волфраматни катализатори към реокисление при експозиция на въздух. Системното изследване на смесени оксиди FeVO_5 и Fe_2MgVO_5 спомага да се установи закономерността, че по-високата степен на окисление на преходнометалните йони на повърхността е съпроводена с появата на по-ниско зареден кислород. В заключение, изследванията на д-р Тюлиев са пряко свързани с приложението на РФС за анализ на различни видове катализатори, което определя добрите им перспективи за развитие в рамките на основната тематика на Института по катализ.

В) Нови данни за описание на повърхността на сложни многокомпонентни неорганични системи

Рационалният подход при синтеза на многокомпонентни системи е тясно свързан с въвеждането на методи, които способстват да се изследват както обемните така и повърхностните им свойства. Научно-изследователската дейност на д-р Тюлиев е насочена към изследване на повърхностните свойства на няколко класа неорганични вещества: стъкла на основата на V_2O_3 - V_2O_3 - MoO_3 , нанокристални никелови молибдати и волфрамати, кристални литиево преходнометални оксиди и натриево манганови фосфати. Поради спецификата на всяка една от изследваните системи са използвани различни подходи за анализ на явленията на повърхността: изучаване на фотоемисионната кислородна линия и влиянието на хигроскопичността на анализираната проба, оценка на енергията на релаксация посредством измерване на модифицирания Оже параметър, използване на линии с различна кинетична енергия, подбор на съединения като моделни структури. Разнообразието от подходи се определя от сложността и трудността при интерпретирането на мултиплетния характер на фотоемисионните спектри на преходните метали. От друга страна, прецизното отчитане на спецификата на изследваната система позволява да се получат нови данни за техните повърхностни свойства.

Г. Заключение

Отличителна черта на цялостната научно-изследователска и преподавателска дейност на доц. д-р Георги Тюлиев е системното и целенасочено прилагане на рентгенова фотоелектронна спектроскопия за анализ на явленията на повърхността на хетерогенни

структури и материали. Проведените изследвания очертават ясно основният принос на д-р Тюлиев, а именно методично развитие на РФС извън стандартно й приложение за идентифициране на елементите и определяне на тяхното химично състояние, като резултатите от тези изследвания могат да служат като насоки за разумното използване на РФС при изучаване на сложни многокомпонентни системи. Всичко това ми дава основание да предложа най-убедено на Научното жури да присъди на доц. д-р Георги Тюлиев академичната длъжност „професор” по химия на твърдото тяло.

8.12.2013 г.

Радостина Стоянова