

Авторска справка за научните приноси в работите
на
доцент д-р Георги Тодоров Тюлиев
представени за участие в конкурс за професор обявен от ИК-БАН
(държавен вестник брой 68 от 02.08.2013 г)

Представените за конкурса работи включват статии публикувани в периода 1998 – 2013 г., като във всичките в една или друга степен е използвана Рентгеновата Фотоелектронна Спектроскопия (РФС), широко разпространена при изследване повърхностните свойства на твърди тела. Изследванията могат да се разделят на следните групи:

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

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

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

Г. Някои примери включващи прилагането на РФС за охарактеризиране на смесени оксидни системи.

Група А: Тънки оксидни филми

В тази група са включени работите с номера: **1, 2, 4 и 9.**

На базата на анализите които бяха провеждани в края на 80-те и началото на 90-те години, главно оксиди на 3d преходни метали като Co, Ni и Cu естествено се стигна до необходимостта от изследвания на оксидни системи получавани в добре дефинирани условия. Естествено остава въпроса, доколко тези структури, обикновено под формата на тънки филми са близки по повърхностни свойства до съединенията под формата на прахове получавани по методите на класическия химичен синтез.

A.1

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. От анализа на структура тип

сандвич, при която: в единият случай тънкият слой NiO е покрит с достатъчно дебел слой MgO (но дебелина която все пак позволява регистриране на Ni2p сигнал със задоволително качество), а в другият: слой е отложен върху подложката от MgO, успешно е разделен обемния от повърхностния принос в Ni2p сигнала.

A.2

Работа **No.2** представлява 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 Енергичните Загуби на Електрони). Приликата на Ni2p формата на линията при много малки размери на оксидните частици противно на очаквания нелокален ефект вероятно се дължи на 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. Показана е ролята на хидроксилните групи за понижаване енергията на полярната повърхност NiO(111). Тъй като експериментите включваха отлагане на оксидния слой чрез изпарение на метален никел в кислородна атмосфера, силната зависимост на металната част в слоя от кислородното налягане стимулира допълнителни експерименти по окисление на малки никелови частици при което липсва началният стадий на кислородна адсорбция. Като възможна причина не е изключено присъствието на адсорбиран върху никеловата частица кислород попаднал от оксидната NiO_{1+x} подложка. Анализът на асиметрията при O1s линията позволява да се ревизира частично моделът на Холоуей и Хъдсън за третият стадий при окислението на Ni(111) повърхност.

A4.

Работа **No.4** е посветена на анализа на тънки оксидни филми със сложен състав отложени по химичен способ върху електрохимично израснат слой от циркониев диоксид върху неръждаема стомана. По време на експериментите бе успешно регистриран спектър на La₂O₃ стандарт необходим за по нататъшната обработка на данните, като бяха взети мерки за свеждане до минимум на ефектите вследствие на високата му хигроскопичност. Посредством обработка на спектрите с опростен факторен анализ е показано, че активната компонента (тези слоеве са тествани успешно в реакции като CO + O₂ и NO + CO) която в основата си е медно-кобалтов шпинел е обогатена на мед, вероятно под формата на меден оксид разположен или върху шпинелните частици или върху подложката от лантанов оксид/циркониев оксид. Допълнителни измервания потвърждават наблюдаваната по рано тенденция към първоначалното избирателно отлагане на медта в сравнение с кобалта.

A9.

Работа **№.9** е посветена на анализа на тънки слоеве от танталов пентоксид получен чрез отлагане върху монокристален силиций с катодно разпрашване и последващо окисление. Показано е получаването на рязък интерфейс между оксида и силициевата подложка вследствие отгряването в азотна атмосфера. Това води до подобряване на характеристиките на електронните устройства в които се използват тези структури. Тъй като рязкостта на интерфейсия слой беше контролирана чрез профил в дълбочина посредством йонно ецване, бе отделено специално внимание на отстраняване ефекта на йонната бомбардировка върхи редуцирането на Ta_2O_5 до по низши оксиди.

Група Б: Свръхбързи процеси и нелокални явления

В тази група са включени работите с номера: **5, 10 и 21.**

Б5.

В работа **№.5** са използвани възможностите на синхротронното лъчение за изследване свръхбързи процеси на резонансен пренос на заряд между адсорбирани атоми аргон и метална подложка. С използване техниката на вътрешно атомния часовник е измерена зависимостта на времето за пренос на заряд от енергията на лъчението. Подчертана е необходимостта от по пълно теоретично описани на наблюдавания ефект.

Б10.

Работа **№.10** използва същата методика, но за ситемата $Ar / Si(100)-H$. Измерени са различни времена на зарядов пренос за пасивирана с водород и чиста силициева повърхност.

Б21.

Работа **№.21** е посветена на примамливата идея, с помощта на резонансна фотоемисия да се определи химическата природа на първия съсед на емитиращия атом. Първите резултати в тази област бяха доста обнадеждаващи, но после се оказа че проблеми с детектиращата система са в основата на ефекта наблюдаван при MnO . В случая бе анализирана $N1s$ фотоемисията на N_2 адсорбиран върху $Ni(111)$ повърхност при преминаване през $Ni2p$ резонанса. Потвърди се по рано наблюдавания ефект, но после се оказа, че интензивна десорбция на N_2 при резонанса е причина за наблюдаваното намаление на интензитета. Ако има ефект на междуатомна резонансна фотоемисия, той не е по голям от няколко процента а не както се предполагаше ~ 25 – 30 %. Ефекта на фотостимулирана десорбция бе намален значително чрез бързо преместване на Ni образеца като по този начин сигналът за всяка следваща точка от спектъра бе получаван от сравнително свежо место от адсорбиращия слой не претърпял модифициране вследствие облъчването.

Група В Системи с екологично значение

- РФС анализ на сяра и азот съдържащи съединения във въглищни породи (обекти които замърсяват природната среда)

В тази подгрупа са включени работите с номера: **3 и 7.**

Показано е по какъв начин химическата обработка на въглищните породи променя съотношението между органична и неорганична сяра. Идентификацията на различните компоненти съдържащи сяра и азот изискваше получаване на данни от стандарти. Особено трудно се оказва снемането на фотоемисионния спектър при дибензотиофена.

- РФС анализ на катализатори за хидродесулфуриране (обекти използващи се за очистване на нефта от замърсители)

В тази подгрупа са включени работите с номера: **11, 13, 14, 17, 19, 26 и 29.**

В работа **№.11** се анализират 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. 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.

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

В тази група са включени работите с номера: **6, 8, 12, 15-16, 22-25 и 31.**

Г6.

В работа **№.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 V₂O₃ в стопилката.

Г8.

В работа **№.8** се изследват 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 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₄. За разлика от по често срещаните случаи на прилагане на РФС тук бе направен опит да се оцени енергията на релаксация посредством

измерване на модифицирания Оже параметър. Заедно с данните на линии с различна дълбочина на анализ е доказано, че модифициращите частици от MgO са в добър контакт на повърхността на $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$.

Г12.

В работа **No.12** се анализират промените в смесени оксиди (FeVO_5 и Fe_2MgVO_5) в процеса на окисление на етилацетат. Що се отнася до повърхността, работата в посочената реакция води до повишено съдържание на желязо в степен на окисление Fe^{3+} . И тук се потвърждава правилото наблюдавано при оксидите и на други преходни метали (Co_3O_4 , NiO_{1+x} , CuO), по високата степен на окисление да е съпроводена с появата на по ниско зареден кислород, факт който се демонстрира с появата на допълнително високоенергетично рамо в O1s линията.

Г15.

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 . Що се отнася до охарактеризирането на получаваните съединения, РФС показва разпределение на никела в оксидната матрица без наличието на без индикации за наличие на отделна фаза NiO. Използването на линии с различна кинетична енергия позволи да се определи градиент на концентрациите в най горния слой на оксидните частици.

Г16.

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.

Г31.

Що се отнася до РФС (Работа **No.31**), анализът демонстрира 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 (групата на проф. Sawatzky) и по късно през 90-те (проф. Voeske за някои медни оксиди със слоеста структура) емпиричният подход на базата на сравнение с известни моделни структури си остава без алтернатива.