

Авторска справка

за основните научни приноси в трудовете на гл. ас. д-р Ивалина Аврамова представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химия на твърдо тяло” за нуждите на лаборатория „Електронна спектроскопия на твърди повърхности”, обявен в ДВ бр. 27 от 03.04.2012 г.

Въз основа на проведените специфични изследвания в настоящата справка резюметата на научните трудове са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък.

Модифициране на метални повърхности

Модифицирането на повърхността на стоманата с оксиди на редки земи и други елементи е свързано със специфичните функции на тези оксиди, като каталитични носители а така също и техният стабилизиращ ефект по отношение на запазване на специфичната работеща повърхност на каталитичните конвертори при високи работни температури. При експлоатация на неръждаемите стомани (каталитичните конвертори) в режими на високотемпературни натоварвания (до и над 500°C) и наличие на силно агресивни среди (формиращите се в ниски концентрации - H_2SO_4 и HNO_3 вследствие наличието на NO_x , CO , SO_x и 10% H_2O), е възможно понижение на корозионната устойчивост и механична якост. Редица от работи са посветени на изследване на електрохимично отложени тънки цериеви или алуминиеви оксидни слоеве върху стомана OC404 и тяхната корозионна устойчивост в различни агресивни среди.

(14) D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, G. Atanasova, **I. Avramova**, P. Stefanov, **Influence of calcination of stainless steel OC4004 covered with alumina or ceria carrier layers on their passive state in different acid media**, Bulgarian Chemical Communications **3** (2008) pp.227-232.

(15) D. Nikolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, **I. Avramova** and P. Stefanov, **“Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel”**, Surface and Coatings Technology **202** 9 (2008) pp. 1876-1888.

(11) D. Nikolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, **I. Avramova**, P. Stefanov, **“Stability of the passive state of stainless steel OC4004 improved by additionally electrodeposited oxide layers in sulphuric acid solution”**, “Nanostructured Materials in Electroplating”, International Workshop Sandanski, Bulgaria, Book of papers (2006) pp.127-131.

Проведени са систематични изследвания на корозионната устойчивост на чиста OC404 стомана и на OC404 стомана, върху която са отложени електрохимично цериеви и алуминиеви тънки слоеве в 0.1M H_2SO_4 кисела средна-нямаща окислителен ефект, както и в 0.1M HNO_3 с изразен окислителен ефект. Морфологията и повърхностният състав на модифицираните стоманени

повърхности са изследвани посредством Сканираща електронна микроскопия (SEM) и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). От проведените корозионни тестове в среда съдържаща NO_3^- йони става ясно, че термотретирането на стоманата води до нейната самопасивация. Установено е формиране на пасивен слой върху стоманата състоящ се от оксиди на Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} посредством XPS. Топлинното третиране на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SS}$ тънки слоеве нарушава защитния ефект на алуминевият оксиден слой, поради механичното напукване и формирането на галванични $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ двойки и в двете агресивни среди. Концентрацията на Cr, съответно отношението Cr / Fe намалява. Електрохимично отложените цериеви оксидни слоеве силно повишават корозионната устойчивост на стоманата и в двата случая преди и след термотретиране. Установено е посредством XPS, че Cr_2O_3 , Al_2O_3 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ са основните съставни на повърхността. Обогаляване на защитния слой със хром водещо до промяна в отношението Cr / Fe е значително по-голямо за термотретираните проби. Промените във химичния състав на повърхността допринасят за значително изместване на стационарния корозионен потенциал на системата до +0.211V в пасивната област в H_2SO_4 среда в сравнение с чистата стомана. Последователно отложените алуминиеви и цериеви оксиди върху стомана имат доминираща роля за корозионната и устойчивост в H_2SO_4 . Предполага се, че $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ оксиди определят нарастването на хромовите оксиди от една страна а също така играят роля на активен катод който има определяща роля за корозионната устойчивост на стоманата.

(13) D. Guergova, E. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, **I. Avramova**, P. Stefanov, **Corrosion-protective effect of electrodeposited ceria on stainless steel**, Nanoscale Phenomena and Structures, Edited by D. Kashchiev, Prof. M. Drinov Publishing House, Sofia 2008, Bulgaria

(18) E. Stoyanova, D. Guergova, D. Stoychev, **I. Avramova**, P. Stefanov, “**Passivity of OC404 steel modified electrochemically with $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ layers in sulfuric acid media**”, Electrochimica Acta **55** 5 (2010) pp. 1725-1732.

Проведени са систематични изследвания за изясняване механизма на действие на цериеви оксидни тънки слоеве върху корозионната устойчивост на неръждаема стомана в 0.1M H_2SO_4 кисела среда. Установено е, че присъствието на слой от цериеви оксиди върху стомана играещ роля на ефективен катод води до възстановяването на стабилното пасивно състояние на стоманата след термотретиране, когато слой се явява частично разрушен. Този ефект се постига когато концентрацията на цериевия оксид на повърхността е над определен минимум (45 at. %) . Резултатите получени чрез XPS за електрохимично отложени цериеви оксидни слоеве върху стомана и последващо термотретиране след продължително излагане в корозионната среда, показват намаляване на концентрацията на церий в оксидните слоеве съпътстващо и с редуцията на неразтворим CeO_2 до разтворим Ce_2O_3 . Интензитета на високоенергетичният пик в областта на O1s фотоелектронна линия, нараства първоначално а впоследствие намалява. Този ефект се дължи на последователно обогаляване на повърхността с адсорбирани OH^- групи и адсорбирани водни молекули последвано от намаляване на концентрацията им на повърхността. В интервала (200-400 часа) престой в корозионната среда повърхностният пасивен слой се състои от CeO_2 , Ce_2O_3 ,

Ce(OH)₄ и CeO(OH)₂, Ce(OH)₃. Последващо излагане на системата в корозионната среда довежда до обогатяване на повърхността на слоя с хромови и алуминиеви оксиди и хидрооксиди освен Ce₂O₃.

(23) D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, **I. Avramova**, P. Stefanov, “**Investigation of the inhibiting effect of cerium ions on the corrosion behaviour of OC404 stainless steel in sulfuric acid medium**”, The Open Chemical Physics Journal **4** (2012) pp. 8-17.

Изследвано е влиянието на цериеви йони играещи роля на корозионен инхибитор за OC404 стомана в среда от 0.05M H₂SO₄. Построени са потенциодинамичните криви за нетермотретирана и термотретирана стомана в случаите, когато агресивната среда несъдържа и съдържа Ce⁴⁺ йони с различни концентрации. С XPS е изследвано химичното състояние на елементите на повърхността на стоманата а промените в морфологията, които настъпват в процеса на имерсия на стоманата в двете среди е установена посредством SEM. Получените резултати показват, че корозията на нетермотретирана стомана протича при потенциали характерни за нейното самопасивиране. При добавяне на цериеви йони в сярно-киселата среда корозионният потенциал на системата се отмества в положителна посока благодарение на протичащият редукционен процес на двойката Ce⁴⁺/Ce³⁺ облекчавайки самопасивацията на стоманата. За термотретирана стомана поради нарушаване целостта на нативният защитен слой и поява на оголени обогатени с желязо участъци корозионният процес е ограничен от катодна реакция на отделяне на водород. И в този случай добавянето на цериеви йони към агресивната среда отмества драстично корозионния потенциал на системата SS/0.05 M H₂SO₄/цериеви йони в положителна посока. Проведените XPS изследвания показват, че цериевите йони обуславят съществено модифициране на състава (концентрацията и химичното състояние на елементите) на пасивния филм. При това се променят съотношенията на желязото към хрома и особено на алуминия, съответно на техните оксиди, в полза на последните, което възстановява (за случая на термотретиране) и подобрява (за случая на SS) пасивното състояние, респ. корозионната устойчивост на стоманата.

(21) D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, **I. Avramova**, G. Atanasova, P. Stefanov, “**Corrosion stability of stainless steel, modified electrochemically with Ce₂O₃-CeO₂ films, in 3.5% NaCl media**”, Bulgarian Chemical Communications **43** 1 (2011) pp. 150-157.

Изследвана е ролята на електрохимично формирани тънки Ce₂O₃-CeO₂ оксидени слоеве и промяната на повърхностната концентрация в тях върху корозионното поведение на неръждаема стомана в корозионно активна 3.5% NaCl среда преди и след термотретиране. Показано е, че цериевите оксидни слоеве подтискат деполяризираща реакция на кислорода в процеса на корозия, като осигуряват протичането на корозионен процес в условия на пасивно състояние. След термотретирането, което води до нарушаване целостта на формираният електрохимично тънък оксиден слой, цериевият оксид започва да играе роля на активен катод (протича катодна реакция на редукция на Ce⁴⁺ до Ce³⁺) възстановявайки пасивното състояние и понижаване на питинговата корозия на

стоманата. Резултатите от XPS анализа показват, обогатяване на защитният оксиден слой със хром, след различно време на имерсия в корозионната среда.

(7) P. Stefanov, N. Minkovski, I. Balchev, **I. Avramova**, N. Sabotinov, Ts. Marinova, **“XPS Studies of Short Pulse Laser Interaction with Copper”**, Applied Surface Science **253** 3 (2006) pp. 1046-1050.

Проведени са изследвания на медни пластини облъчени с лазер във въздушна и аргонова среди. Като следствие от взаимодействието на лазерният лъч със медната повърхност се променя нейната морфология като се образуват частици с микро- и нано- размери. За определане на химическото състояние и съставът на обработената с лазер медна повърхност е използван модифициран Оже параметър и отношението O/Cu на интензивностите на O1s и Cu2p фотоелектронни пикове. Установено е, че атмосферата в която се извършва процеса на аблация оказва влияние на размера и химическото състояние на металните частици, които се отлагат върху повърхността на медта. Когато лазерната обработка е извършена във въздушна среда се образуват медни частици с размери 50 - 100 nm които се окисляват още в процеса на въздействие на лазерният лъч. Формираният оксиден слой се състои от CuO и Cu(OH)₂. Формираните частици в аргонова среда имат по-малки размери, които образуват сравнително хомогенен слой на медната повърхност а окислението настъпва при излагане на медната повърхност на въздух.

Тънки оксидни слоеве

Част от изследванията бяха насочени към получаване и охарактеризиране на тънки оксидни слоеве и тяхното приложение в каталитични системи за почистване на вредни емисии в атмосферата.

(1) G. Tyuliev, D. Panayotov, **I. Avramova**, D. Stoichev, Ts. Marinova, **“Thin-film coating of Cu-Co oxide catalyst on lanthana/zirconia films electrodeposited on stainless steel”**, Materials Science and Engineering C **23** (2003) pp. 117-121.

(3) P. Stefanov, **I. Avramova**, D. Stoichev, N. Radic, B. Grbic and Ts. Marinova, **“Characterization and catalytic activity of Cu-Co spinel thin films catalysts”**, Applied Surface Science **245** 1-4 (2005) pp. 65-72.

Систематично изследване на Cu–Co/La₂O₃/ZrO₂/SS и на Cu–Co/La₂O₃-CeO₂/ZrO₂/SS тънкослойни катализатори бе проведено с цел приложение на тези системи за окисление на CO, редукция на NO а също и като трипътни катализатори. Върху неръждаема стомана последователно електрохимично са отложени ZrO₂ и La₂O₃, като лантановият оксид е нанесен с цел формиране на стехиометрична Cu–Co шпинелна структура при потапяне в разтвор на Cu и Co нитрати. Проведено е посредством XPS метода изследване на формираните тънкослойни структури след всеки един етап в процеса на получаване. Добрата каталитична активност на медните кобалтити се дължи на наличието на повърхността на тези шпинели на значителен брой Cu²⁺ йони в октаедрични позиции в кристалната

решетка. От XPS изследванията е установено обогатяване на повърхността на шпинела с чист CuO. Наличието на допълнителна фаза е свързано с релаксация на напреженията в шпинелната решетка при термично третиране. От друга страна структурните несъвършенства могат да бъдат причинени и от разлики в константите на решетките на носителя и отложения върху него оксиден слой. За изследваните потенциални катализатори, ZrO_2 играе роля на носител, който отложен електрохимично и термотретиран при $550^\circ C$ има аморфна структура. Имайки предвид това, получаването на стехеометричен меден кобалтит е затруднено, което от своя страна води до наличието на недостатъчен брой Cu^{2+} на повърхността в октаедрични места. Формираните $Cu-Co/La_2O_3/ZrO_2/SS$ катализатори показваха 95% конверсия на CO до CO_2 в газова O_2+CO смес благоприятстваща окислението на CO и 85% конверсия за редукция на NO до N_2 и CO до CO_2 в газова $NO+CO$ смес. Направените тестове за евентуалното приложение на оксидните системи в трипътния катализ показваха недобра активност. Основна причина за това е липсата на стехиометрия на повърхността на образуваната шпинелна фаза.

(4) **I. Avramova, P. Stefanov, D. Nicolova, D. Stoychev and Ts. Marinova, "Characterization of nanocomposite $CeO_2-Al_2O_3$ coatings electrodeposited on stainless steel", Composites Science and Technology **65** (11-12) (2005) pp. 1663-1667.**

От проведените XPS изследвания на $CeO_2-Al_2O_3$ оксидни слоеве електрохимично отложени върху стомана е установено отместване на Al2p, Ce3d и O1s фотоелектронни пикове според правилото на Бар. Това ни дава основание да твърдим, че става формиране на две отделни фази: CeO_2 и подобна на $CeAlO_3$. Последната фаза е резултат от взаимодействието между CeO_2 и Al_2O_3 в процеса на електрохимично отлагане. Подобна на $CeAlO_3$ фаза обикновено се образува при високи температури. Формирането на твърд разтвор между цериев и алуминиев оксиди е невъзможно поради различните им кристални структури а в това число и различните йонни радиуси на Al^{3+} и Ce^{3+} . Затова единствената възможност за формиране на подобна на $CeAlO_3$ фаза е посредством проникването на Ce^{3+} йони в незаетите октаедрични места в решетката на Al_2O_3 оксид. Заетите октаедрични места от цериевите тривалентни йони ще блокират прехода на алуминиевите йони от тетраедрични към октаедрични места при високи температури, което ще доведе до стабилизиране на Al_2O_3 решетка. Това няма да наруши специфичната повърхност на алуминиевия оксид. Проведените морфологични изследвания посредством SEM показват текстурно стабилизиращата роля на цериевите йони.

(9) **I. Avramova, D. Stoychev and Ts. Marinova, "Characterization of a thin $CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ films electrochemical deposited on stainless steel", Applied Surface Science **253** 3 (2006) pp. 1365-1370.**

Основен проблем за производство на горивни клетки работещи при температури около $500^\circ C$ е намирането на материали, които да са добри проводници на кислород при тези температури. Цериевият оксид, сам по себе е йонен проводник. Дотирането на цериев оксид с 3 валенти катиони води до

повишаване на броя на кислородните ваканции в кристалната му решетка, които от своя страна повишават неговата йонна проводимост. Проведени са систематични изследвания на морфологията, структурата и химическото състояние на повърхността на електрохимично отложени смесени оксиди слоеве $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с различно отношение на церий към цирконий. Наблюдавано е отместване на Zr3d и Y3d фотоелектронните пикове към по-ниски свързващи енергии след термотретиране на отложените слоеве, което се приписва на смесване на оксидите и образуване на твърд разтвор. Смущенията в кристалната решетка на цериевия оксид причинени от навлизане на циркониеви и итриеви йони в нея води до намаляване на свързващите енергии на Zr3d и Y3d фотоелектронни пиковете, като това най-силно е изразено за церий към цирконий 1:1. Поради голямата разлика между йонните радиуси на Ce^{3+} (1.1 Å), Y^{3+} (0.89 Å), Ce^{4+} (0.97 Å) and Zr^{4+} (0.84 Å), се наблюдава сегрегация на Ce^{3+} на повърхността. Предполага се образуването на Ce^{3+} кластери водещи до нарастване на броя на кислородните ваканции а те от своя страна до увеличаване на йонния транспорт. Успоредно със XPS изследванията са проведени рентгеноструктурен анализ (XRD), както и SEM анализ. Резултатите от XRD показват образуване на твърди разтвори. Широките XRD пикове са индикация за малките размери на частиците формиращи твърдият разтвор. От своя страна SEM резултатите показват, че формираният смесен оксид има структурата и морфологията на циркониевия оксид. Размерът на агломератите е значително по-малък в сравнение с тези за циркониевия оксид, което се приписва на присъствието на церий и итрий.

Модифициране на полимерни повърхности

Науката за полимерите е описвана като „врата към бъдещето”, тъй като тя работи с нашите възможности да развиваме все по-изтънчени и изкусни материи, които да отговарят на нуждите на обществото и планетата. Полимерите вече играят огромна роля при пестенето на енергия и ресурси в много сфери като транспорта, опаковането, почивката, спорта, здравеопазването и сградостроителството. Благодарение на тяхната многофункционалност и поливалентност полимерите осигуряват днес и в бъдеще едно устойчиво развитие.

(19) T. Tsvetkova, S. Balabanov, L. Bischoff, V. Krastev, P. Stefanov, **I. Avramova**, “**X-ray photoelectron study of Si^+ ion implanted polymers**”, Journal of Physics: Conference Series **253** (2010) Article number 012070.

Polymethyl-methacrylate (PMMA) и ultrahigh-molecular-weight poly-ethylene (UHMWPE) полумери, напоследък се използват интензивно благодарение на техните добри електронни свойства. Свойствата им се модифицират посредством имплантиране с йони, като по този начин се разширява кръга на тяхното приложение от микроелектрониката до медицината. В частност интерес представляват фотолуминесцентните свойства на тези полимери индуцирани с нискоенергетични Si^+ йони. XPS, Раманова спектроскопия (RS) и Инфрочервена спектроскопия (IR), са приложени за изучаване на PMMA и UHMWPE

неимплантирани и имплантирани с нискоенергетични Si^+ йони полимерни материали. От проведените XPS изследвания е установено образуване на допълнителни връзки, като Si-O и Si-C а така също и несвързан Si в полимерната матрица, вследствие от имплантирането им със Si^+ йони. За PMMA матрица RS и IR изследванията показват и образуване на аморфен и нанокристален графит освен наблюдаваните SiC и несвързан Si чрез XPS.

(8) T. G. Vladkova, P.D. Dineff, D. N. Gospodinova, **I. Avramova**, “**Wood flour: New filler for the rubber processing industry. IV. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds filled by non-modified or corona treated wood flour**”, Journal of Applied Polymer Science **101** 1 (2006) pp. 651-658.

Дървеният материал подлежи на рециклиране а същевременно остатъчната дървесина се явява неизчерпаем източник на биомаса. Поради това се търсят начини за нейното усвояване, като съставка към производство на нови полимерни композитни материали. Систематични изследвания отнасящи се до ефекта на дървесен прах върху свойствата на каучукови или пластични материали са оскъдни. Настоящите изследвания са проведени с цел изучаване на ефекта на дървесен прах смесен с каучук за случаите в които иглолистен дървесен прах е зареден с коронен разряд във въздушна и амониева среди. Проведени са независими изследвания на вулканизационните и механични характеристики, а така също са изследвани повърхностните състояния на иглолистен прах посредством XPS. Коронният разряд в амониева среда в сравнение с коронният разряд във въздух засилва ефекта на дървесния прах вграден в каучука. Това се дължи на промените настъпили в повърхностният състав на дървесния прах зареден в коронният разряд в амониева среда. Установено е посредством XPS потискане на повърхностното окисление и акумулиране на азот вследствие на коронния разряд.

(5) T. G. Vladkova, I. L. Keranov, P. D. Dineff, S. Y. Youroukov, **I. A. Avramova**, G. P. Altankov, “**Plasma based Ar^+ beam assisted poly (dimethylsiloxane) surface modification**”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **236** 1-4 (2005) pp. 552-562.

Ar^+ плазма е използвана за модифициране на полимерни повърхности poly(dimethylsiloxane) (PDMS) за подобряване на взаимодействието им с живи човешки клетки. Промените настъпващи на повърхността на полимера вследствие на проведената обработка са изследвани с XPS метода. Промените в повърхностната енергия са установени чрез измерване ъгъла на мокрене. Една серия от PDMS тънки слоеве са обработени с Ar^+ плазма при различни мощности и за различно време, а на втора серия от PDMS тънки слоеве са направени присадки от Acrylic acid (AA) след плазмена обработка. XPS изследванията на нетретирани и третирани с плазма PDMS тънки слоеве при различна мощност за 1000 W, 1200 W и 2500W и различни времена на обработка, както и измерената свободна повърхностна енергия показват минерализация на повърхността чрез образуване на подобна на $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ фаза. Установено е, че модификацията е завършена след третиране на повърхността за 1 минута при 2500 W. Плазмената обработка и

последващи присадки от АА превръщат строгата повърхностна хидрофобност на PDMS в хидрофилност вследствие на обогатяване на повърхността с SiO_x и елиминиране на метилови групи, като по този начин значително се повишава възможността за взаимодействието и с живи клетки. Клетъчният отговор на човешки фибробласти е свързан най-вече със структурата и способността на мокрене на модифицираната с плазма PDMS повърхност независимо от това дали модификацията е последвана от присаждане или не на АА върху нея.

(22) I. O. Ucar, M. D. Doganci, C. E. Cansoy, H. Y. Erbil, **I. Avramova**, S. Suzer **Combined XPS and Contact Angle Studies of Ethylene Vinyl Acetate and Polyvinyl Acetate Blends**, *Applied Surface Science* **22** (2011) pp. 9587-9594.

Смесването на полимери е по-евтин метод за модифициране на полимерни повърхности в сравнение с плазмената обработка, повърхностно присаждане и други методи. Смесването на полимери води до преференциално обогатяване на повърхността с определени функционални групи, като по този начин определят техните свойства и потенциални бъдещи приложения. Polyvinyl acetate (PVAc) и High density polyethylene (HDPE) хомо-полимер и Ethylene-vinyl acetate ко-полимери с различно съдържание на VA (EVA-12, EVA-18, EVA-28-05, EVA-28-40, EVA-28-150, EVA-33 и EVA-40) са използвани за получаването на смесени полимери в последствие отложени върху плоско паралелно стъкло. Измерен е ъгълът на мокрене в статичен и динамичен режим. Повърхностната морфология и промените в състава са изследвани с Оптичен микроскоп и XPS. Установена е линейна зависимост между съдържанието на VA групи на повърхността и обемното съдържание на VA за PVAc/EVA-33. Чиста EVA повърхност се обогатява с PE групи за сметка на тяхното присъствие в обема. Наблюдаваното обогатяване на повърхността на EVA/HDPE с VA групи е свързано с високото молекулно тегло на HDPE. Установена е добра корелация между оценената повърхностна свободна енергия и повърхностната концентрация на кислород за смесените полимери, когато съдържанието на VA групите нараства. Приложена е теорията на Cassie–Baxter за изчисляване на ъгъла на мокрене. Установена е добра корелация между експерименталните и теоретични изчисления за повърхности имащи по-малко от 55 wt.% съдържание на VA. За повърхности с по-голяма съдържание на VA има разминаване между експерименталните и теоретични резултати, което най-вероятно се дължи на повишаване на хидрофилността на повърхността дължаща се на VA функционални групи.

Полупроводникови структури

В серия от работи са изследвани полупроводникови структури. Необходимостта полупроводниковите прибори да работят в критични условия- високи температури, високи честоти, високи мощности а така също и в агресивни среди предизвика интереса към тях.

(12) L. Kolaklieva, R. Kakanakov, **I. Avramova**, Ts. Marinova, “**Nanolayered Au/Ti/Al Ohmic Contacts to p-type SiC: Electrical, Morphological and Chemical Performances Depending on the Contact Composition**”, Materials Science Forum **556-557** (2007) pp. 725-727.

(2) R. Kakanakov, L. Kasamakova-Kolaklieva, N. Hristeva, G. Lapoeva, J. B. Gomes, **I. Avramova**, Ts. Marinova, “**High temperature and high power stability investigation of Al-based ohmic contacts to p-type 4H-SiC**”, Materials Science Forum **457-460** (2004) pp. 877-880.

Алуминият, е най-често използван примес за изграждане на p-SiC. Поради тази причина Al и основаващи се на Al смеси се смята, че са едни от най-добрите материали за получаване на p-тип Омиви контакти на основа на SiC. Голяма част от изследванията досега са фокусирани върху изучаване на електрическите характеристики, морфологията и състава докато много оскъдни са изследванията касаещи топлинната стабилност на формираните Омиви контакти а така също химическия състав на интерфейса. Посредством XPS метод е изследван профила по дълбочина на формираните Au/Ti(70%)/Al(30%) и Au/Ti(30%)/Al(70%) Омиви контакти върху p-тип 4H-SiC, нетермотретирани и термотретирани съответно при 900°C и 1000°C. Резултатите отнасящи се до електрическите свойства на омивите контакти показват, че различното отношение между титан и алуминий оказва влияние върху измереното ниско контактно съпротивление. Това се дължи на формираните TiC на интерфейса със SiC вследствие на прогряването установено чрез XPS за Au/Ti(70%)/Al(30%) контакт. Като резултат от високите температури на прогряване ~1000°C на контакта Au/Ti(30%)/Al(70%) е наблюдавана дифузия на алуминий в SiC. Формираните участъци от алуминий способстват транспорта на токови носители в резултат на което контактното съпротивление намалява. Проведеният температурен тест на Au/Ti(70%)/Al(30%) контакт показва добра стабилност на измереното съпротивление при продължително нагряване до 700°C.

(6) Ts. Marinova, **I. Avramova**, I. Iordanova, and L. Popova, “**Characterization of CeO₂ thin films on Si(100) substrates**”, International Conference NANOHARD 2006, Conference Proceedings 2007, pp. 75-78.

Посредством XPS метода е проведено изследване на тънки слоеве от CeO₂ получени чрез магнетронно разпръскване върху Si(100) подложка. Получените профили по дълбочина, показват изменението на химическото състояние на елементите на образувания интерфейс за нетермотретирани и термотретирани слоеве. Установено е формиране на аморфен SiO на интерфейса за нетермотретирани слоеве. След термотретиране при високи температури ~1300°C за 3 минути е констатирано формиране на двоен слой на интерфейса съставен от CeO_x и SiO_x като следствие от протеклите дифузионни процеси.

(20) T. Tsvetkova, P. Sellin, D. Dimova-Malinovska, O. Angelov, V. Krastev, P. Stefanov, **I. Avramova**, “**X-ray photoelectron study of high-energy He⁺ implanted a-SiC:H thin films**”, Journal of Physics: Conference Series **253** (2010) Article number 012052.

Хидрогенираните аморфни слоеве от SiC намират широко приложение във високотемпературни електронни прибори, различни оптоелектронни елементи и прибори работещи в агресивни среди (в киселини, радиация и др.). Свойствата на $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ могат да бъдат подобрени чрез йонно имплантиране. За тази цел $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ тънки слоеве са отложени чрез магнетронно разпръскване върху Si подложка. Високо енергетична имплантация с He^+ йони на получените тънки слоеве е проведена при различни енергии 0.2, 0.5 и 1.0 MeV при стайна температура. Изследван е състава и химическото състояние посредством XPS метода за установяване на измененията настъпили в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ тънки слоеве след имплантиране с He^+ йони. Установено е, че имплантирането с He^+ йони води до графитизация на въглерода присъстващ в слоя. Рамановите спектроскопски изследвания също доказват графитизацията на въглерода установена посредством XPS в следствие на йонното имплантиране, което е особено ярко изразено за имплантацията проведена при високи енергии.

Класически оксидни системи

Изследванията бяха проведени за изясняване връзката между структурата и повърхностния състав на смесени оксиди имащи различни приложения.

(17) **I. Avramova, D. Stoyanova, N. Kasabova, “The role of modified alumina support for the formation of active Cu-Co oxide phase-an XPS investigation”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 44 4 (2009) pp.359-365.**

Редица от свойствата на Al_2O_3 , като носител за катализатори са строго свързани с наличието на атомни дефекти дължащи се на дотирането му с CaO, MgO, La_2O_3 , TiO_2 , CuO, CeO_2 и много други. От всички дотиращи елементи магнезият оказва силно влияние върху механичните свойства на Al_2O_3 . Идеята на настоящето изследване, бе да се установи ролята на въведения MgO модификатор в матрицата на Al_2O_3 за формиране на Cu-Co шпинелна фаза. За целта XPS и XRD методи са приложни. Изследвана е каталитичната активност на формираните шпинели по отношение на редуция на NO и CO за температури 100 - 400°C. Резултатите от XPS и XRD анализите показват, че най добре формирана шпинелна фаза е постигната за катализатор чийто носител съдържа 8% MgO. Проведените каталитични тестове потвърждават това твърдение, тъй като най-добра активност е постигната с Cu-Co/ Al_2O_3 -8% MgO катализатор.

(16) **P. Nikolov, K. Genov, B. Ivanov, K. Milenova, I. Avramova, “Ozone decomposition on PdO-CeO₂/ZSM-5 catalyst”, Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences 62 12 (2009) pp. 1515-1520.**

Озонът е силно токсичен газ, който вреди на всички живи организми в това число и на човешкият. Каталитичното разлагане на озон заема много важно направление в научните изследвания от гледна точка на опазване на околната среда. В настоящата работа е използван PdO-CeO₂/ZSM-5 зеолит за каталитично разлагането на озон при стайна температура. Посредством XPS метода са

изследвани нетретирани и озонирани PdO-CeO₂/ZSM-5 повърхности. Установено е, че отношението Pd-Ce/Al-Si е 0.35 и 0.27 съответно за нетретирани и озонирани повърхности. Отношението Ce-Pd/O намалява след озониране. Всички елементи са в оксидно състояние. Деконволюцията на O1s фотоелектронен пик показва наличие на адсорбирана вода на повърхността на катализатора. Достигната е 100% конверсия на озон при 48 °C. Високата активността на катализатора се дължи на относително голямата му специфична повърхност. Наблюдавана е слаба деактивация на катализатора но в същото време и самовъзстановяването му от околната среда, което го прави подходящ за практическо приложение.

(10) I. Nedkov, R. E. Vandenberghe, Ts. Marinova, Ph. Tailhades, T. Merodiiska, I. Avramova, **“Magnetic structure and collective Jahn-Teller distortions in nanostructured particles of CuFe₂O₄”**, *Applied Surface Science* **253** (2006) pp. 2589-2596.

Целта на изследването, бе да се направи сравнение между структурните свойства, химическото състояние на повърхността и магнитните свойства на наноразмерни (с различни форми) CuFe₂O₄ частици проявяващи колективен ефект на Ян-Телер. Повърхностната концентрация и химическото състояние на наноразмерните частици са установени посредством XPS метода. Мьосбауерова спектроскопия е използвана за определяне на катионното разпределение в пробите. Изследвани са два типа частици: игловидни с размери: дължина ~1300 nm и диаметър ~ 300 nm, получени след високотемпературно нагряване последвано от бързо и бавно охлаждане и сферични с диаметър ~ 6 nm, получени посредством съотаяване при стайна температура. XPS резултатите показват, че игловидните частици, синтезирани при високи температури и последващо бавно или бързо охлаждане имат различна повърхностна структура. За частиците получени след бързо охлаждане е установено присъствие на CuO фаза и наличието на по-голям брой Cu²⁺ катиони в октаедричните места на шпинелната решетка. Двата вида игловидни частици показват различно присъствие на Fe³⁺ и еднакво присъствие на Cu²⁺ катиони в октаедричните и тетраедрични места. Резултатите от XPS и Мьосбауеровите спектроскопски изследвания за сферични частици ни дават основание да предположим съществуването на градиент на ефекта на Ян-Телер. Промяната настъпва постепенно от повърхността на частицата където се наблюдава тетрагонална деформация в октаедричната подрешетка, а в сърцевината на частицата деформация има и в тетрагоналната шпинелна подрешетка.