

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора, д.ф.-м.н., Михайлова Михаила Михайловича на диссертацию Ван Яомина «Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердых тел», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы

Использование оптических методов для изучения неравновесных систем “газ – твердое тело” открывает новые актуальные возможности исследований в физике поверхности твердых тел, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, химической физике поверхности и в решении экологических проблем. Перспективным в этом направлении исследований является явление гетерогенной хемилюминесценции - неравновесного свечения кристаллофосфоров, возбуждаемого за счет энергии выделяющейся в актах рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел. Спектрально-кинетические характеристики гетерогенной хемилюминесценции проявляют высокую избирательность и чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа. Процессы эффективной высокоэнергетической аккомодации химической энергии поверхностью с последующим преобразованием этой энергии в световую, неравновесной эмиссии заряженных и нейтральных частиц (в том числе возбужденных) способны существенно снизить разогрев поверхности твердого тела за счет уменьшения доли энергии, передаваемой фононами твердого тела. Эта проблема актуальна в связи с вопросами уменьшения разогрева защитных и терморегулирующих покрытий летательных и спускаемых аппаратов путем поиска материалов с низким тепловым и высоким электронным, в том числе излучательным каналом аккомодации энергии в гетерогенной системе газ-твердое тело.

Актуальным является и изучение процессов обратных явлению гетерогенной хемилюминесценции в атомарном водороде (возбуждение электронных состояний твердых тел свободными атомами водорода) – стимулированного выхода водорода из насыщенных водородом металлов под воздействием ускоренных электронов. Такие исследования необходимы для разработки новых оптических методов регистрации выхода водорода из конденсированных сред под действием стимулирующих электромагнитных полей и ускоренных электронов.

Цель диссертационной работы Ван Яомина состоит в разработке кинетической модели, модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело, установлении механизмов и численных характеристик данных процессов (эффективность энергообмена, сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе измерений in-situ интенсивности гетерогенной хемилюминесценции и в развитии методов определения параметров взаимодействия газ-твердое тело с использованием нестационарных условий возбуждения ГХЛ.

Успешному достижению заявленной цели работы способствовали корректно поставленные задачи и последовательность в методологии диссертационного исследования.

Содержание работы

Диссертационное исследование изложено на 162 страницах, включая 37 рисунков, 8 таблиц. Работа содержит введение, 7 основных разделов, список сокращений, основные выводы, заключение и список литературы, включающий 165 наименований.

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований, представлены методология исследований, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердых тел» рассмотрены вопросы люминесценции твердых тел в атомно – молекулярных газовых средах. Изложены физические основы поведения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердого тела и механизмы возбуждения ГХЛ. На основе анализа литературных данных обоснованы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе автор описывает объекты и методы исследования, приводит основные параметры используемого оборудования для изучения спектрально-кинетических характеристик свечения люминофоров возбуждаемых атомарным водородом и излучением ртутной лампы. Даны характеристики современной высоковакуумной установки, с безмасляной откачкой, использующей чувствительные методы детектирования фотонов ПЗС матрицей предназначенной для регистрации on-line спектрально-кинетических характеристик кристаллофосфоров при возбуждении светом и пучком атомарного водорода высокой степени чистоты.

В третьей главе приводятся результаты исследования люминесценции кристаллофосфора ZnS-Tm^{3+} при возбуждении атомарным водородом и светом ртутной лампы при различных начальных состояниях поверхности люминофора после термо-вакуумной и атомно-молекулярной обработки. Автором нестационарными люминесцентными методами определены элементарные стадии и константы гетерогенных химических реакций. Выделен ударный (Ридила) и (или) диффузионный (Ленгмюра-Хиншелвуда) механизмы рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Tm^{3+} и оценена доля их вкладов (10:1) в полную скорость рекомбинации атомов водорода на поверхности сульфида цинка в зависимости от плотности потока атомов и температуры образца. Обнаружен и смоделирован автоколебательный режим гетерогенной хемилюминесценции.

Четвертая глава содержит результаты изучения спектрально-кинетических характеристик ФЛ и ГХЛ кристаллофосфора ZnS-Mn . Основной в спектре ГХЛ_{II} образца ZnS-Mn является полоса при $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм ($T=295$ К). Полоса при 665 нм отсутствует в ZnS -фосфорах, не содержащих марганец. Полоса при 705 нм обусловлена Mn^{2+} -центрами, расположенными непосредственно на поверхности и ассоциированными с вакансиями серы. Полоса при 665 нм определяется Mn^{2+} -центрами на поверхности, на которых адсорбированы молекулы H_2 . В спектре ГХЛ_{II} основной становится широкая полоса при $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм ($T=295$ К). Накопление вакансий серы в приповерхностной области кристалла в сухом водороде понижает симметрию окружения иона Mn^{2+} , увеличивают интенсивность оранжевой полосы.

Спектр ГХЛ_{II} оказывается существенно сдвинутым в красную область по сравнению со спектром ФЛ.

В пятой главе приведены результаты изучения люминесценции ZnS-Eu при фотовозбуждении и возбуждении атомарным водородом при различных температурах.

Обнаружено подобие спектров ФЛ нанолуминофоров и квантовых точек ZnS-Eu со спектрами ГХЛ_{II} ZnS-Eu, связанное с появлением на фоне широкой полосы излучения $4f_6^5d_1 \rightarrow 4f_7$ ZnS-Eu²⁺ характерных линий $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ZnS-Eu³⁺: 573.7 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 609.7 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 658.7 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$), 715.1 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).

В случае ГХЛ появлению и накоплению ионов Eu³⁺ на поверхности может способствовать распыление поверхности ZnS-Eu атомарным водородом и замещение ионами европия 2Eu³⁺ ионов цинка 3Zn²⁺. Такое нарушение стехиометрии будет стабилизироваться низкой температурой образца. Атомарный водород препятствует окислению поверхностного цинка.

В шестой главе приведены результаты исследования ФЛ и ГХЛ_{II} фосфора AlN-Eu³⁺.

После нагрева люминофора AlN-Eu³⁺ до 410K (для сравнения температурного тушения люминесценции на поверхности (ГХЛ) и в объеме (ФЛ)), в спектрах ГХЛ_{II} фосфора AlN-Eu³⁺ интенсивность полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 599.3 нм и $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 661.7 нм увеличилась. Полоса 704.0 нм перестала разрешаться. Существенно выросла при 410K в спектрах ГХЛ дефектная составляющая (475-575 нм). Полученная структура спектра ГХЛ связана с электронными переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ в ионе Eu³⁺. Рост температуры может повышать дефектность поверхности за счет её деградации в атмосфере атомарного водорода, ускорения стока дефектов на поверхность, стимуляции изменения валентного состояния ионов Eu³⁺ $\rightarrow$ Eu²⁺ (широкая полоса излучения в области 512-550 нм).

Скорости адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности AlN выше чем на ZnS, что проявляется в «быстром» выходе интенсивности ГХЛ_{II} на стационар и вспышечном характере начального участка кинетической кривой ГХЛ_{II}.

В седьмой главе приводятся результаты рассмотрения модели выделения водорода из металлов под действием ускоренных электронов в допороговой области. Воздействие ускоренных электронов на насыщенные водородом металлы Pd, Nb, сталь сопровождается выходом водорода из металлов. Плотность потока стимулированного выхода изотопов водорода из металла увеличивается сверхлинейно с ростом плотности тока электронного пучка. Отмечено, что чувствительным методом регистрации стимулированного излучением выхода атомов из конденсированных сред может стать метод, основанный на явлении ГХЛ фосфора ZnS-Tm.

В заключении диссертации приведены основные результаты и выводы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Положения, вынесенные на защиту, обоснованы результатами, представленными в работе. Обоснованность достигается применением проверенных методик измерений и общепринятых методов статистической обработки результатов измерений, воспроизводимостью полученных результатов, использованием сертифицированного и аттестованного оборудования. Полученные результаты не противоречат данным,

представленным в литературе.

Основные материалы исследований опубликованы в 9 работах, из них: 3 в журналах, рекомендованных ВАК, 6 в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (2 статьи в журналах Q1), а также представлены на российских и зарубежных научных конференциях.

Научная новизна

1. Нестационарные эксперименты по возбуждению и стимуляции люминесценции кристаллофосфоров особо чистым атомарным водородом (99,999%) в высоковакуумной установке с безмаслянной откачкой.

2. Данные о релаксационных нестационарных и неравновесных процессах в системах газ-твердое тело, полученные методами, основанными на явлении ГХЛ.

3. Модели автоколебательных процессов рекомбинации атомов водорода, синхронизируемых накоплением колебательно-возбужденных адсорбированных молекул водорода.

4. Разработанная вычислительная программа для определения параметров взаимодействия газ-поверхность с использованием численных методов решения систем кинетических дифференциальных уравнений для определения интенсивности гетерогенной хемилюминесценции и плотности потока водорода из металлов и их сопоставления с экспериментальными данными.

5. Установление особенностей спектральных и кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} ГХЛ_{II}, раскрытых с использованием нестационарных люминесцентных методов «темновых» пауз и «скачков» концентрации атомов, сравнительных исследований фотолюминесценции и гетерогенной хемилюминесценции.

6. Оптимизация методов, основанных на явлении ГХЛ_{II}, для определения констант скоростей адсорбции, ударной и диффузионной рекомбинации атомов H, скорости десорбции молекул H₂, теплоты десорбции атомов водорода с поверхности сульфида цинка с различными активаторами, нитрида алюминия и выхода водорода с поверхности металлов под действием пучка ускоренных электронов.

7. Разработка феноменологической модели обратной задачи: неравновесной диффузии и выделения водорода из металлов под действием ускоренных электронов в допороговой области и её экспериментальная проверка.

Научная значимость работы

1. Результаты исследований спектров люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} при возбуждении атомарным водородом (ГХЛ_{II}) и ртутной лампой (ФЛ).

2. Особенности ГХЛ_{II} кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} , установленные с использованием нестационарных люминесцентных методов «темновых» пауз и «скачков» концентрации атомов. Определение параметров взаимодействия газ-поверхность с помощью разработанной вычислительной программы моделирования процессов рекомбинации атомов водорода на поверхности кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} .

3. Разработка модели диффузии и выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов (10-120 кэВ) и её экспериментальная проверка.

Практическая значимость работы состоит в применении чувствительных оптических методов для изучения процессов взаимодействия атомарного водорода с поверхностью твердых тел, определения эффективности электронного возбуждения центров свечения ($I=(10^9-10^{14})$ квант/см²с⁻¹ при плотностях потока атомов водорода $j=10^{11-16}$ см⁻²с⁻¹) и спектрально кинетических характеристик гетерогенной хемилюминесценции центров свечения в приповерхностной области.

Получение градуировочных зависимостей: интенсивность ГХЛ – плотность потока атомов водорода ($I(j)=1,2 \cdot 10^{-24} j^2$, ZnS–Eu, 295 K).

Использование чувствительных люминесцентных методов для регистрации быстрых изменений концентраций атомов водорода ($10^{-3}-10^{-8}$ сек) в газовой фазе. Например, при стимулированном ионизирующим излучением выходе водорода из конденсированных сред и в условиях взрывных и иных быстротекущих процессов в гетерогенных системах газ-твердое тело.

Перспективным является использование интегральной интенсивности и спектрально кинетических характеристик ГХЛ в качестве чувствительных и не вносящих возмущений в изучаемый процесс оптически регистрируемых параметров в устройствах для наблюдения ранних стадий деградации терморегулирующих и защитных покрытий спускаемых и летательных аппаратов, люминофоров газоплазменных индикаторов и люминесцентных ламп, тефлоновых покрытий рабочих колб водородного лазера и др.

Замечания по диссертационной работе

1. Не описано, как отделялось свечение по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда после «выключения» атомов от обычного послесвечения (термостимулированная люминесценция, табл.3.2 и 6.2).

2. Следовало бы привести данные по зависимости интенсивности люминесценции от температуры, чтобы понять причину нарастания интенсивности как ГХЛ так и ФЛ с повышением температуры (причины очевидно разные, рис.6.1 и 6.2). С температурным тушением конкурируют другие процессы, даже в случае ФЛ.

3. Следовало бы пояснить, чем определяется ширина линий в спектрах ГХЛ и ФЛ (например, на рис. 6.1 и 6.2): однородное и неоднородное уширение, колебания решётки, локальные колебания и т.д.

4. Желательно было бы выполнить сравнение потока водорода, выделяемого из металлов под действием ускоренных электронов или нагрева, и оценить с возможностью его регистрации электрическим и масс-спектрометрическим методами.

5. Основным экспериментальным методом исследований является спектрофотометрия излучения с использованием монохроматора INR320, ПЗС – матрицы CCD или ФЭУ. Хотелось бы знать погрешность определения длины волны и интенсивности ФЛ и ГХЛ.

6. В диссертации отсутствует спектр не модифицированного ZnS, необходимый для сравнения со спектрами этого кристаллофосфора, модифицированного тулием, марганцем и европием при одинаковых условиях возбуждения

7. Замечания по оформлению:

-отсутствует схема установки по изучению выхода водорода методом

масс-спектрометрии;

-отсутствуют примерные масс-спектры до 6 линий выделяющихся газов при облучении электронами и при прогреве исследуемых образцов;

- не ясно, зачем в спектрах люминесценции интенсивность излучения, измеряемая в относительных единицах (главы 3-6) , умножается на 10 в степени n;

- в тексте диссертации имеются грамматические ошибки.

Заключение

Отмеченные недостатки не касаются основных результатов и выводов, не затрагивают принципиального существа диссертации и не снижают положительную оценку проведенного исследования. Результаты диссертации хорошо апробированы на международных и Российских научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Ван Яомина отвечает требованиям п. 8 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете утвержденного приказом ФГАОУ ВО НИ ТПУ от 06.12.2018г. № 93/од в редакции приказа от 28 августа 2019 г. № 66. Считаю, что диссертационная работа «Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердых тел» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, а её автор Вана Яомин заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку своих персональных данных.

Профессор, Заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения (РКМ), Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Михайлов Михаил Михайлович

16.11.2020
Юридический адрес: ФГБОУ ВО «Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники», 634003, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Эл. адрес: membrana2010@mail.ru

Подпись профессора Михайлов М.М. заверяю,
Ученый секретарь



Прокопчук Елена Викторовна