

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ван Яомина «ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Структура и объем работы. Диссертационная работа Ван Яомина состоит из введения, 7 глав с описанием состояния проблемы, объектов и методов исследования, результатов экспериментальных исследований ФЛ и ГХЛ, математическим описанием используемой модели возбуждения ГХЛ, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 162 страницах, содержит 37 рисунков, 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 165 наименований.

Содержание диссертации. Во введении показана актуальность направления исследований и степень разработанности, сформулированы основные положения, научная и практическая значимость, новизна полученных выводов.

В первой главе диссертационной работы приведен обзор состояния исследований люминесценции твердых тел в атомно-молекулярных газовых средах.

Вторая глава посвящена описанию экспериментального стенда для исследований ГХЛ, в совершенствование которого Ван Яомин внес вклад в части разработки вычислительных программ для обработки результатов исследований.

В третьей, четвертой и пятой и шестой главах диссертации приведены результаты исследования фотолюминесценции и ГХЛ фосфоров с различным типом решетки и вводимого активатора: ZnS-Tm^{3+} (глава 3), ZnS-Mn^{2+} (глава 4), ZnS-Eu (глава 5) и AlN-Eu^{3+} (глава 6). Описаны результаты экспериментальных исследований ГХЛ при различных внешних параметрах таких как: концентрация водорода у поверхности, температуры в процессе адсорбции, импульсное изменение концентрации водорода с различной периодичностью над поверхностью адсорбента, способа предварительной обработки поверхности люминофора: прогрев в вакууме или в виде различных начальных стадий заполнения водородом. Проведен сравнительный анализ свойств фото- и гетерогенной люминесценции в каждом из исследованных систем.

С позиции общей для всех исследованных фосфоров модели возбуждения ГХЛ, включающей передачу центру свечения энергии, экзотермической реакции образования молекулярного водорода на поверхности люминофора и с учетом обратных реакций десорбции, дано математическое описание процессов. Оценены константы скоростей реакции, описывающих ударный и диффузионный механизм возбуждения ГХЛ в проводимых экспериментах. Оценены константы скорости десорбции молекул водорода с поверхности и теплоты этой реакции в исследуемых материалах.

Для двух систем ZnS-Tm^{3+} и ZnS-Mn^{2+} описан экспериментально наблюдаемый затухающий автоколебательный характер возбуждения ГХЛ. Дана оценка кинетических параметров наблюдаемого процесса - коэффициента затухания и величины периода, которые, как оказалось, не чувствительны к типу активатора. Показано, что предварительное заполнение поверхности водородом не препятствует возникновению колебательного процесса.

Седьмая глава посвящена изложению результатов исследования выделения водорода из образцов под воздействием высокоэнергетических электронов. Приведен анализ процессов, обуславливающих газовыделение. Показана перспективность методов ГХЛ для исследований выделения водорода из металлов при внешних воздействиях.

В конце диссертации приведены кратко сформулированные основные результаты работы и выводы.

Положения выносимые на защиту

1. Взаимодействие особо чистого атомарного водорода (99,999%) с кристаллофосфорами ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} , AlN-Eu^{3+} и ZnS-Tm^{3+} , сопровождается люминесцентным свечением кристаллофосфоров со спектрально-кинетическими характеристиками отличными от наблюдаемых при объемных видах возбуждения. Наиболее яркая люминесценция наблюдается у фосфора ZnS-Tm^{3+} в атомарном водороде (10^{11} квантов/см²с). Характер кинетических кривых и спектры люминесцентного свечения кристаллофосфоров определяется стехиометрией состава поверхности образцов, предварительной обработкой поверхности люминофора прогревом в вакууме, молекулярном, атомарном водороде, условиями обработки поверхности образцов в вакууме и атомно-молекулярными пучками водорода и формированием адсорбционного слоя атомов на поверхности конденсированных сред и способом возбуждения свечения (ФЛ и ГХЛ).

В работе представлены примеры зависимости спектра люминесценции от способа ее возбуждения: ФЛ или ГХЛ в одном и том же материале. Описаны влияние способа возбуждения на соотношение между ионами Eu разного зарядового состояния одном и том же материале: присутствие ионов активатора Eu^{2+} в спектрах ФЛ и преимущественно Eu^{3+} в спектрах ГХЛ. Обнаружено изменение характера температурной зависимости интенсивности свечения в полосе Eu^{2+} на 550 нм в зависимости от способа возбуждения свечения: температурное тушения этой полосы при $T \geq 300$ К в спектрах ФЛ и рост ее интенсивности в области 450-505 К - в спектрах ГХЛ. Подобный аномальный характер температурной зависимости наблюдается спектрах ФЛ и ГХЛ в материале AlN-Eu^{3+} . Эти факты, по-видимому, имеют прямое отношение к особенностям процессов передачи энергии центрам свечения при адсорбции и могут свидетельствовать об изменении энергетического состояния активатора на поверхности адсорбента.

2. Рекомбинация атомарного водорода на поверхности ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} при температуре 318 К, давлении в разрядной трубке $3 \cdot 10^{-2}$ торр, приводит к колебательному режиму реакции с периодом около 3000с и декрементом затухания $5.4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Колебательный режим процессов удовлетворительно моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в адсорбционном слое.

Автор, видимо, имел в виду коэффициент затухания (судя по размерности).

В работе определены параметры затухающего колебательного процесса в начальной по времени стадии заполнения поверхности атомами водорода, приводящего к возбуждению ГХЛ в ZnS с различным активатором. Как оказалось, от типа активатора параметры затухания не зависят.

На рис. 4.4 (стр. 92) приведены интересные данные, свидетельствующий о влиянии состояния поверхности на кинетику колебательного процесса в ZnS-Sm. Из представленных результатов следует, что предварительная обработка поверхности водородом приводит к увеличению периода колебаний и уменьшению коэффициента затухания. К сожалению, автор не приводит оценку кинетических параметров процесса, а существующий эффект не нашел своего отражения в защищаемом положении.

3. В момент «выключения» атомов водорода над поверхностью ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} , AlN-Eu^{3+} и ZnS-Tm^{3+} наблюдается скачкообразное уменьшение интенсивности люминесценции в 10-20 раз, связанное с прекращением процесса ударной РИ рекомбинации атомов водорода, но не происходит полного тушения люминесценции. Остаточное свечение связано с возбуждением в процессе диффузионного механизма рекомбинации атомов. Константа скорости реакции $k=6 \cdot 10^{-17}$ см²с⁻¹ $\text{ZnS}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15}$ см⁻²), $k=6 \cdot 10^{-16}$ см²с⁻¹ $\text{AlN}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15}$ см⁻²).

Описаны эксперименты, позволяющие разделить два механизма возбуждения люминесценции в процессе взаимодействия с водородом с поверхностью: ударный и диффузионный, оценено соотношение их вкладов в кинетику релаксации ГХЛ при 306 К в ZnS-Sm, обнаружена зависимость константы скорости диффузионной реакции от типа решеток для ZnS и AlN при 303 К. Однако, к сожалению, не приведена модель, объясняющая это различие. В частности, не обсуждается роль степени заполнения поверхности материала водородом., поскольку сравниваются данные для материалов с значительной разницей времени экспозиции: 10^4 с (ZnS-Tm³⁺) и $3 \cdot 10^2$ с (AlN-Eu³⁺) атомами водорода (табл.3.2 и 6.2).

4. Сформулирована и рассмотрена обратная возбуждению ГХЛ задача по выходу водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов. Экспериментально обнаружена сверхлинейная зависимость выхода водорода из палладия, нержавеющей стали и ниобия от плотности тока пучка ускоренных электронов. *Автором разработана модель диффузии водорода к поверхности, включающая следующие этапы: сообщение ускоренными электронами адсорбированным атомам водорода в приповерхностном слое тепловой энергии; радиационно-индуцированная диффузия колебательно-возбужденных атомов в направлении поверхности; рекомбинация атомов с созданием молекулы водорода; радиационно-активированная десорбция водорода. Предложено математическое описание модели, однако, отсутствие экспериментальных данных об электронном состоянии десорбированного водорода не позволяет сделать это описание законченным.*

Кроме указанных замечаний при обсуждении защищаемых положений в диссертации имеются некоторые ошибки технического характера:

1. В главе 7 отсутствуют рис. 7.2-7.4, а приводя рис.7.5, автор ссылается на несуществующую ссылку [166].
2. Равенство $\lambda = \mu$ не имеет право на существование, т.к. величины имеют разные размерности: с^{-1} и с^{-2} , соответственно (стр. 91).
3. На стр. 59 неверно написана энергия кванта; на стр. 113 неверно дана ссылка на рисунок; на стр. 123 выражение: "Поверхность является фундаментальным элементом твердого тела" не совсем удачно.
4. Неудачно введено следующее понятие: "диффузия означает не только блуждание атомов H, находящихся в возбужденной вибрационной связи, но и миграцию колебательно возбужденных по невозбужденным H-связям."
5. Отсутствует в перечне используемой литературы ссылка [167] не позволяющая установить авторов обнаруженного эффекта: "отбеливания ряда органических красителей" под действием водорода.
6. Вызывает некоторое удивление и, видимо, требует уточнения написание фамилии и имени соискателя, как автора цитируемых статей: Van, Wan, Wang, Yaomin, Yaoming, а также уточнения последовательности написании имени и фамилии соискателя.

Изложенные выше замечания по работе не снижают высокой оценки полученных соискателем результатов и значимости диссертационной работы в целом.

Апробация. Материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 4 статьях в журналах из списка SCI, 6 статьях из списка SCOPUS, 3 статьях из перечня ВАК. Все положения, выносимые на защиту, достаточно полно опубликованы. Результаты работы обсуждались на 6 конференциях, в том числе и международных.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.


Заключение. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния в пункте 5: разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

Диссертационная работа соответствует п.п. 8-12 порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018"

С учётом сказанного выше считаю, что диссертация «**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**», является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяющей требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор Ван Яомин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Официальный оппонент: доктор физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета Лисицына Людмила Александровна

19 ноября 2020 года.

 / Лисицына Людмила Александровна/

Подпись Лисицыной Людмилы Александровны заверяю

Ученый секретарь ученого совета
Томского государственного архитектурно-строительного университета

 / Какущкин Юрий Александрович /

Полное наименование организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный архитектурно-строительный университет"

Юридический адрес: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Телефон: +7 (3822) 13 61 92- 1

Эл. адрес: lisitsyna@mail.ru

Должность: профессор

Кафедра физики, химии и теоретической механики

Ф.И.О. Лисицына Людмила Александровна