

Отзыв

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03
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

Актуальность работы. Развитие микро-, наноэлектроники, широкое распространение пленочных материалов, технологий напыления, распыления, нанесения покрытий, модификация поверхностных слоев материалов привели к росту потребности в исследованиях структуры, свойств, процессов в системе: твердое тело – поверхность – газ (или иная среда). Однако уровень знаний в этой области очевидно невысок. Объясняется это не только сложностью системы твердое тело – поверхность – газ, но и безграничным разнообразием вариантов этой системы и, соответственно, направлений, методов, способов исследований. Одним из наиболее перспективных направлений исследований поверхности, процессов на поверхности является использование методов гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ). Эти методы обеспечивают высокую чувствительность, избирательность имеют хорошие перспективы в практическом использовании. Поэтому считаю, что выполненная Ван Яомином работа, безусловно, является **актуальной**.

Работа Ван Яомина имеет целью разработку кинетической модели, модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело и установлении механизмов и параметров этого взаимодействия, развитие нестационарных методов определения параметров взаимодействия газ - твердое тело с использованием явления ГХЛ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Ван Яомина состоит из введения, 7 глав с описанием состояния проблемы, объектов и методов исследования, результатов экспериментальных и теоретических исследований, заключения и списка 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 аналитический обзор состояния исследований люминесценции твердых тел в атомно-молекулярных газовых средах.

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

В третьей главе приведены результаты исследования ГХЛ кристаллофосфоров ZnS–Tm³⁺. Описаны результаты экспериментальных исследований, модели возбуждения и рекомбинации атомов водорода, а также использованные нестационарные люминесцентные методы определения элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций.

В четвертой главе приведены результаты исследования ГХЛ кристаллофосфоров ZnS–Mn²⁺. Глава завершается обобщениями.

Пятая глава посвящена описанию результатов исследования ГХЛ и ФЛ ZnS–Eu кристаллофосфоров. Глава завершается обобщениями.

В шестой главе приведены результаты исследования ГХЛ кристаллофосфоров AlN–Eu³⁺. Глава завершается обобщениями.

Седьмая глава посвящена изложению результатов исследования выделения водорода из металлов 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.

В диссертации сформулированы следующие защищаемые положения.

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/ $см^2с$). 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).

Прямыми исследованиями установлено, что спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции (ФЛ) и ГХЛ исследованных систем различны. Характеристики ГХЛ кристаллофосфоров зависят от состояния поверхности. Очевидно, ГХЛ обеспечивает возможность получения информации о состоянии поверхности.

К сожалению, формулировка защищаемого положения излишне многословна. Зачем в формулировке фраза: Наиболее яркая люминесценция наблюдается у фосфора $ZnS-Tm^{3+}$ в атомарном водороде (10^{11} квантов/ $см^2с$).

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.

Экспериментально обнаружено существование колебательного режима реакции рекомбинации атомарного водорода на поверхности. Сделано заключение о том, что этот режим хорошо моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в адсорбционном слое.

Замечание по этому положению: колебательный режим реализуется только при указанных условиях? Очевидно нет. И моделью не задаются конкретные условия процессов. Нужно было сделать это положение более общим, без указания конкретных режимов.

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 диффузионным (ЛХ) механизмом рекомбинации атомов. Константа скорости реакции $k=6 \cdot 10^{-17} см^2с^{-1}$ ZnS ($T=306K$, $N_1(0)=10^{15} см^{-2}$), $k=6 \cdot 10^{-16} см^2с^{-1}$ AlN ($T=306K$, $N_1(0)=10^{15} см^{-2}$).

Положение подтверждается результатами исследования совершенно однозначно. Считаю это положение очень существенным для понимания процессов ГХЛ.

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.

Положение подтверждается прямыми результатами исследования. Результат безусловно очень интересный. Открывается новое направление применения ГХЛ для обнаружения выхода водорода из поверхностных слоев материалов при внешних воздействиях.

Считаю необходимым отметить, что в работе впервые широко использовались методы нестационарного воздействия в исследованиях ГХЛ. Для этого в работе были проведены совершенствование уникального исследовательского стенда, разработано программное обеспечение для обработки результатов экспериментов, методология исследования. Развита методика совершенствования физической модели ГХЛ с учетом полученной при исследовании нестационарных процессов информации.

В целом защищаемые положения, научная, практическая новизна и значимость работы достаточно хорошо подтверждены проведенными в работе исследованиями.

Имеются замечания по работе кроме указанных при обсуждении защищаемых положений.

1. Предполагается, что выход водорода из насыщенного водородом металла является результатом удара электроном атома водорода на поверхности. Мне представляется этот процесс маловероятным. Электрон с энергией 10-20 кэВ проникает на глубину в несколько единиц мкм, то есть на глубину в десятки тысяч слоев. При использованных потоках электронов – около 10^{14} эл/см²с вероятность встречи с атомом водорода мала. С другой стороны, используемые плотности потоков электронов имеют величину около 0.4 Вт/см². При глубине пробега электронов ~1мкм плотность поглощенной энергии в 1с составляет ~ 4000Вт/см³. При таких условиях может быть нагрев облучаемого слоя до высоких температур. Тепло из тонкого слоя быстро рассеивается. У меня нет оснований утверждать это. Но провести анализ в будущем считаю целесообразным.

2. Одни и те же уравнения 4.6, 5.2, 6.1 повторяются на стр. 91, 106, 115. Зачем?

3. Встречаются ошибки грамматические. Можно большую часть отнести к трудности написания на чужом языке. Но есть и явно выраженные, обусловленные невнимательностью. Например: в диссертации 7 глав, о чем сказано и во введении. Но во введении в автореферате сказано: 6 глав. В автореферате на стр.12 «полоса... испускается».

4. Непонятно, зачем в списке публикаций одни и те же статьи повторяются, если они соответствуют разным требованиям.

Изложенные выше замечания по работе не снижают высокой оценки полученных соискателем результатов и значимости диссертационной работы в целом. Высказанные замечания, надеюсь, будут полезны автору при дальнейшей работе.

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, а также в сборниках трудов и материалов международных конференций. 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 кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.06
профессор-консультант отделения материаловедения
Инженерной школы новых производственных технологий
Национального исследовательского Томского политехнического университета,
доктор физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
профессор

Даю согласие на обработку своих персональных данных.

25 ноября 2020 года.

/ Лисицын Виктор Михайлович /

Подпись Лисицына Виктора Михайловича заверяю
Ученый секретарь Учёного совета ТПУ
Национального исследовательского Томского политехнического университета

/ Ананьева Ольга Афанасьевна /

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, 30.

Телефон: +7 (3822) 701777 Вн.т. 2699

Эл. адрес: lisitsyn@tpu.ru

Должность: профессор

Отделение материаловедения ИШНПТ ТПУ

Ф.И.О. Лисицын Виктор Михайлович