

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Пичугина Владимира Федоровича на диссертацию Ван Яомин «Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердых тел», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы

Оптические методы изучения неравновесных систем «газ – твердое тело» открывают новые возможности в физике поверхности твердых тел, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, химической физике поверхности. В основу данных методов может быть положено явление гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) - процесс «высокоэнергетической» (4,5-9 эВ) аккомодации электронной подсистемой твердого тела энергии экзотермических реакций рекомбинации свободных атомов, протекающих на поверхности. Передача энергии центру свечения твердого тела с последующей излучательной релаксацией открывает возможности реализации экспресс-методов люминесцентного анализа взаимодействия газов с твердыми телами, изучения неравновесных и нестационарных процессов взаимодействия атомно-молекулярных пучков с поверхностью и определения эффективности излучательных процессов на поверхности оптическими методами. Явление ГХЛ может служить эффективным инструментом селективного контроля состава плазмы и качества напыляемой поверхности.

Диссертационная работа Ван Яомин посвящена актуальной теме физики поверхности твердого тела: установление спектрально-кинетических закономерностей гетерогенной хемилюминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} ГХЛ_н, раскрытых с использованием нестационарных люминесцентных методов темновых пауз и скачков концентрации атомов, сравнительных исследований фотолюминесценции и гетерогенной хемилюминесценции и разработке модели обратной задачи: неравновесной диффузии и выделения водорода из металлов под действием ускоренных электронов в допороговой области.

Спектральные и кинетические характеристики гетерогенной хемилюминесценции проявляют высокую избирательность и чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа. Разработанные модели механизмов ускоренной диффузии и неравновесного выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов (7-40 КэВ) позволяют реализовать новые методы регистрации выхода водорода из металлов с использованием явления ГХЛ люминофора ZnS-Tm^{3+} .

В работе Ван Яомин предложены новые пути решения перечисленных задач, что обуславливает **актуальность** и важность выполненных исследований.

Общая методология исследований, представленных в работе, основаны на изучении изменения спектральных и кинетических характеристик гетерогенной хемилюминесценции при изменении стимулирующих факторов (изменение температуры, плотности потока атомов водорода, энергии электронного пучка).

Используемое автором измерительное оборудование сертифицировано и аттестовано в соответствии с существующими требованиями. Полученные результаты измерений обрабатывались методами математической статистики.

Целью диссертационной работы является разработка кинетической модели процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело, установлении механизмов и численных характеристик данных процессов (эффективность энергообмена, сечение взаимодействия, энергия активации, энергия связи) на основе измерений *in-situ* интенсивности гетерогенной хемилюминесценции, а также развитие методов определения параметров взаимодействия газ-твердое тело и радиационно-стимулированного выхода водорода с использованием нестационарных условий возбуждения гетерогенной хемилюминесценции.

Задачи, поставленные и решенные в диссертационной работе, полностью соответствуют заявленной автором цели.

Диссертационная работа Ван Яомин состоит из введения, 7 глав, заключения, библиографии и 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 162 страницы. Работа содержит 8 таблиц, 37 рисунков. Библиография включает 165 наименований.

Во введении автором приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи, а также положения, выносимые на защиту, практическая и теоретическая ценность работы, изложена структура диссертационной работы. Представлены сведения о публикациях и апробации результатов работы.

В первой главе представлен литературный обзор по выбранной тематике исследования. Обоснованы основные направления исследований диссертационной работы.

Во второй главе автор описывает объекты и методы исследования, используемое оборудование для проведения спектрально-кинетических характеристик люминофоров, устройства генерации пучка атомарного водорода, методов регистрации радиационно-стимулированного выхода водорода из материалов. Автором представлена разработанная методика определения концентрации атомов водорода.

В третьей главе представлены результаты исследования люминесценции ZnS-Tm^{3+} при фотовозбуждении и возбуждении атомарным водородом в зависимости от состояния поверхности люминофора после термо-вакуумной и атомно-молекулярной обработки. Использованы стационарные и нестационарные люминесцентные методы определения элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций. Нестационарные методы, основанные на явлении гетерогенной хемилюминесценции, позволили разделить ударный (Ридила-Или) и диффузионный (Ленгмюра-Хиншеллуда) механизмы рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Tm^{3+} , и оценить долю их вкладов (10:1) в полную скорость рекомбинации атомов водорода на поверхности сульфида цинка в зависимости от плотности потока атомов и температуры образца. Обнаружен автоколебательный режим кинетики

гетерогенной хемилюминесценции. Рассмотрена модель автоколебательного режима реакции.

В четвертой главе представлены результаты изучения спектрально-кинетических характеристик ФЛ и ГХЛ кристаллофосфора ZnS-Mn^{2+} и проведен сравнительный анализ спектров свечения ZnS-Mn при возбуждении атомарным водородом и излучением ртутной лампы. Проанализированы особенности кинетических кривых при учете процессов с колебательно-возбужденными молекулами водорода. Параметры кинетических процессов ГХЛ фосфоров ZnS-Mn^{2+} и ZnS-Tm^{3+} , определенные люминесцентными методами, остались практически неизменными, что говорит об их обусловленности матрицей.

В пятой главе приведены результаты сравнительных исследований свечения люминофора ZnS-Eu при фотовозбуждении и возбуждении атомарным водородом при различных температурах. Проанализирован спектральный состав ФЛ ZnS-Eu , при температуре 303 К. Показано, что на поверхности ZnS при комнатной температуре часть ионов европия находится в трехвалентном состоянии. Изучение рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Eu люминесцентными методами, позволило идентифицировать процессы возбуждения ГХЛ_н ZnS-Eu и определить параметры элементарных стадий атомно-молекулярных процессов на поверхности, которые коррелируют с результатами, полученными для фосфоров ZnS-Tm , ZnS-Mn .

В шестой главе изложены результаты сравнительного исследования свечения кристаллофосфора AlN-Eu^{3+} в атомно-молекулярных пучках водорода и при возбуждении ртутной лампой. Нагрев люминофора до 410 К приводит к росту интенсивности полос $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 599.3 нм и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 661.7 нм в спектрах ГХЛ_н. При возбуждении ртутной лампой (317-340) нм фосфор AlN-Eu^{3+} преимущественно излучает в широкой полосе дефектных состояний с максимумом 486.3 нм и в узких полосах 630.8 нм. С повышением температуры интенсивность ФЛ падает. Показано, что скорость адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности AlN выше чем на ZnS .

В седьмой главе приводятся результаты развития модели выделения водорода из металлов под действием ускоренных электронов в допороговой области. Изучен неравновесный выход водорода из металлов под действием пучка низкоэнергетических электронов. Металлы выбирались, как материалы способные накапливать большие концентрации водорода (Pd до 900 объемов водорода на единицу объема металла). Показано, что в металлах, насыщенных водородом, энергия ускоренного электронного пучка переносится на колебательные степени свободы водородной подсистемы. Воздействие электронного пучка и появление колебательных возбуждений в водородной подсистеме стимулирует неравновесный низкотемпературный выход водорода из металла, включая атомарный водород. Чувствительным методом регистрации стимулированного излучением выхода атомов водорода из конденсированных сред, может стать метод основанный на явлении ГХЛ таких фосфоров как ZnS-Tm и ZnS-Mn .

В заключении приводятся основные результаты и выводы по работе.

Степень обоснованности и достоверности заключений, научных положений, выводов и рекомендаций.

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

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

Научная новизна

1. Результаты исследований по возбуждению и стимуляции люминесценции кристаллофосфоров атомарным водородом в высоковакуумной установке особо чистым водородом (99,999%) в нестационарных условиях.
2. Данные о переходных нестационарных и неравновесных процессах в системах газ-твердое тело полученные методами, основанными на явлении ГХЛ.
3. Модели автоколебательных механизмов рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных адсорбированных молекул водорода.
4. Установление особенностей спектральных и кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} ГХЛ_н, раскрытых с использованием нестационарных люминесцентных методов, исследований фотолюминесценции и гетерогенной хемилюминесценции.
5. Феноменологическая модель 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 сравнительных исследований спектров люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} при возбуждении атомарным водородом (ГХЛН) и УФ излучением, доказывающие возможность реализации эффективных излучательных процессов на поверхности.
2. Особенности кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} и AlN-Eu^{3+} установленные с использованием нестационарных люминесцентных методов и сравнительных исследований спектров фотолюминесценции и ГХЛ. Обнаружение и моделирование автоколебательных процессов рекомбинации атомов водорода при наличии колебательно-возбужденных молекул в адсорбционном слое на поверхности кристаллофосфоров ZnS-Tm^{3+} , ZnS-Mn^{2+} , ZnS-Eu^{3+} .
3. Рассмотрена модель диффузии и выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов (10-120) кэВ и проведена её экспериментальная проверка.

Практическая значимость работы состоит в применении высокочувствительных люминесцентных методов для изучения процессов

взаимодействия атомарного водорода с поверхностью твердых тел, определения эффективности электронного возбуждения центров свечения ($I=(10^9-10^{14})$ квант/см²с) при плотностях потока атомов водорода $j=10^{11}-10^{16}$ см⁻²с⁻¹ и спектрально кинетических характеристик люминесценции центров свечения в приповерхностной области. Проведение измерений интенсивности ГХЛ в нестационарных и неравновесных условиях ступенчатого изменения концентрации атомов позволило построить градуировочные зависимости интенсивность ГХЛ – плотность потока атомов водорода и использовать чувствительные люминесцентные методы для регистрации и измерения концентраций атомов водорода и их быстрых изменений ($10^{-3}-10^{-8}$) с в газовой фазе. Использование нестационарных характеристик гетерогенной хемилюминесценции фосфоров в качестве эффективного инструмента исследований в области физики поверхности твердого тела, гетерогенного катализа, низкотемпературной плазмы и технологий водородной энергетики.

Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности.

Материалы диссертации и автореферата соответствуют пунктам 1, 4, 5 и 6 паспорта научной специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Замечания по диссертационной работе.

По содержанию диссертации могут быть высказаны следующие замечания и вопросы.

1. Цель диссертационной работы «...состоит в разработке..., модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело,...», однако в работе используется только водород. Какова степень обобщения? Возможно ли основные выводы по результатам работы распространить на другие газы, или они имеют частный характер?
2. Не на всех рисунках диссертации приведены значения доверительных интервалов, рис 6.7, 4.6, 3.1, и др.
3. Имеются ошибки в формулах: в выражении для $r_{1,2}$ на стр. 61 величина θ должна быть в первой степени.
4. В выражении для оценки энергии электронного пучка на стр.38 не приведено значение энергии активации E_a .
5. Для сложной кинетической модели учета вклада роли колебательно-возбужденных молекул в развитие автоколебательного режима реакции (стр.63-65) следовало бы привести детальный поясняющий рисунок.
6. В тексте диссертации и автореферата имеется ряд стилистических погрешностей: Например, в списке литературы (стр. 21, 22 автореферата) дублируются статьи 1 и 3 списка; стр.17 автореферата 17 строка сверху, стр. 18 автореферата 11-12 строки (стр. 125 диссертации).

Заключение

Указанные замечания не снижают высокую оценку качества и объема проведенного исследования, а отмеченные недостатки не касаются защищаемых положений. Результаты диссертации хорошо апробированы на большом

количестве международных научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Ван Яомин «Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомарных газов с поверхностью твердых тел» 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, а её автор Ван Яомин заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных

Дополнительный член
диссертационного совета ДС.ТПУ. 03
профессор ИШФВП ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
Томский политехнический
университет», доктор физико-
математических наук

Пичугин
Владимир Федорович

Подпись

Дата

Подпись Пичугина В. Ф. заверяю:
учёный секретарь Учёного совета
ТПУ

О. А. Ананьева

Сведения:

Полное наименование организации:

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

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

Телефон: 8 (3822) 60-61-64

Эл. адрес: pichugin@tpu.ru