

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Екатерины Владимировны Барминой «Взаимодействие лазерного излучения с многофазными конденсированными средами нанометрового масштаба», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.21- Лазерная физика

Диссертационная работа Екатерины Владимировны Барминой посвящена комплексному исследованию процессов формирования поверхностных микро- и наноструктур различной морфологии и физико-химических свойств в технологиях абляции материалов ультракороткими лазерными импульсами. Диссертация объемом в 255 страниц состоит из Введения, пяти Глав, Заключения и Списка литературы, включающего 33 наименования авторских публикаций в рецензируемых изданиях и 230 наименований цитируемой литературы.

Область современных лазерных технологий распространяется от широкого спектра применений лазеров в промышленности и медицине до использования лазерного излучения в сложных физических экспериментах. Стремительное развитие лазерной техники открывает все новые возможности для уже существующих применений и предлагает новые технологические возможности. Например, появление пико- и фемтосекундных лазерных источников открыло новые возможности формирования нанообъектов при взаимодействии лазерного излучения с веществом. Уникальность физико-химических свойств наноструктур, получаемых при лазерной абляции различных материалов, определяется химической чистотой, контролируемыми и управляемыми оптическими свойствами, а также разнообразием их морфологии – от периодических структур до комплексов конусов в микро- и наноразмерном диапазоне. Именно эти свойства лазерно-образованных наносистем, наноструктурированных поверхностей приводят к широкому спектру их применений в различных областях науки, биомедицины, оптоэлектронике и технике.

Диссертационная работа Е.В. Барминой нацелена на выявление ключевых вопросов, лежащих в основе лазерных технологий наноструктурирования материалов, так и решения фундаментальных вопросов взаимодействия лазерного излучения с конденсированными средами с учетом влияния наномасштабности объектов и окружающей среды – газа или жидкости. Необходимость определения соответствующих технологических характеристик и параметров лазерного воздействия в области формирования нанообъектов определяет *актуальность диссертационной работы*.

В качестве *объектов исследования* были выбраны многофазные физические процессы, лежащие в основе технологий лазерного наноструктурирования в широком диапазоне длительностей лазерных импульсов (от наносекунд до фемтосекунд). Основными *методами исследования* в данной работе явились экспериментальные и теоретические методы, позволяющие получать зависимости технологических параметров от параметров лазерного импульса с учетом термодинамических характеристик материала и окружающей среды.

Во *Введении* диссертационной работы представлен литературный обзор данных по исследованию импульсного лазерного излучения с поверхностями различных материалов и с нанообъектами в жидкости. Дана постановка задачи, сформулированы научная и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В *Главе I* рассмотрены результаты по лазерному микроструктурированию поверхностей различных металлов (никель, нержавеющая сталь, медь и алюминий), а также кремния в воздухе. Установлено, что обработка металлов наносекундными лазерными импульсами приводит к образованию поверхностных микроструктур, изменению химического состава и, как следствие, характеристик поглощения и отражения. Основной акцент сделан на уменьшении коэффициента зеркального отражения облученных твердых тел, выявлены геометрические и химические факторы такого уменьшения. Особо следует отметить практическую реализацию эффекта лазерного «чернения» монокристаллического кремния и создание солнечных элементов на его основе, обладающие высокой поглотительной способностью падающего света и, как следствие, повышенной эффективностью преобразования света в электричество.

В *Главе II* представлены результаты исследований морфологии наноструктур, формирующихся на поверхности различных металлов (титан, тантал, никель, молибден, вольфрам, нержавеющая сталь), а также кремния и карбида кремния под действием пико- и фемтосекундных лазерных импульсов в жидкостях и на воздухе. Особенностью используемых лазерных технологий является процесс прямого лазерного воздействия без использования дополнительных источников излучения, а также различных масок. Известно, что в режиме прямого лазерного воздействия возможна реализация образования наномасштабных структур на поверхности, являющихся только следствием процессов, происходящих в двухфазной среде в процессе лазерной абляции. Акцент в исследованиях Е.В. Барминой сделан на проведение комплекса экспериментов по изучению морфологии наноструктур в зависимости от материала мишени и начальной структуры и шероховатости поверхности, эксперименты по исследованию оптических свойств наноструктурированных подложек, а также подробное исследование зависимости формы, размера и плотности наноструктур от лазерных параметров. Полученные впервые обширные экспериментальные результаты изучения морфологии образующихся наноструктур позволили автору диссертации сформулировать их основные характеристики, выделить исследованные наноструктуры в самостоятельные группы наноструктур и ввести для их описания термины «самоорганизующиеся» и «мелкомасштабные» наноструктуры.

Глава III посвящена исследованию образования наноструктур уникальной морфологии при лазерной абляции твердых тел и суспензий наночастиц. Впервые автором найдены экспериментальные условия, позволяющие получить наночастицы золота при одностадийном воздействии лазерного излучения на мишень. Получены также оболочечные наночастицы с металлическим железным ядром и алюминиевой оболочкой. Такого рода наночастицы являются ферромагнитными и могут быть использованы для адресной доставки лекарственных препаратов.

В *Главе IV* представлены результаты по исследованию лазерного пробоя жидкостей, содержащих твердые примеси нанометрового масштаба. Исследована зависимость выхода продуктов диссоциации жидкостей от материала наночастиц, их концентрации и параметров лазерного излучения.

Глава V описывает оригинальные результаты по наблюдению гидродинамических эффектов, возникающих при химическом травлении лазерно-облученных поверхностей. Впервые представлен новый тип диссипативных структур, образующихся при подъеме пузырьков водорода, испускаемых с поверхности в процессе химической реакции металла

с жидкостью. Экспериментально показана бесконтактная передача углового момента вращения жидкости посредством сканирующего лазерного пучка.

В *Заключении* диссертации представлены основные результаты работы. Диссертация Е.В. Барминой является цельным и самостоятельным научным исследованием по выявлению основных закономерностей процессов микро- и наноструктурирования различных материалов в режиме абляции лазерными импульсами различной длительности и исследованию взаимодействия лазерного излучения с нанообъектами в жидкости. Представленные результаты существенно расширяют понимание физики процессов, происходящих в материалах при взаимодействии с фемтосекундными импульсами в жидкостях. Полученные в работе результаты имеют важную научную и практическую значимость.

Основные научные результаты, полученные автором, представлены выше в описании содержания Глав диссертации, а также состоят в следующем:

Впервые исследован процесс образования самоорганизующихся наноструктур на различных мишенях при их абляции пико- и фемтосекундными лазерными импульсами в жидкостях и исследована зависимость морфологии наноструктур от параметров лазерного излучения и исходного состояния поверхности (рельефа). Исследован режим одновременного образования поверхностно-периодических структур и самоорганизующихся наноструктур при облучении мишени фемтосекундным лазерным излучением в воде. В частности, показано, что средний поперечный размер и плотность структур зависит от плотности энергии, числа импульсов, длительности лазерного импульса и задержки между двумя фемтосекундными импульсами. Кроме того, установлено, что при задержке между двумя фемтосекундными лазерными импульсами порядка времени электрон-фононной релаксации наблюдается максимум плотности наноструктур. Кроме того, в диссертации Е. В. Барминой представлена теоретическая модель формирования мелкомасштабных периодических структур (с периодом 50 – 100 нанометров), коррелирующая с полученными ей экспериментальными данными. Показано, что мелкомасштабные периодические структуры относятся к диссипативным структурам в отличие от уже известных поверхностно-периодических структур. В последнем случае профиль структур определяется распределением интенсивности интерференционной картины, в то время как механизм формирования мелкомасштабных структур определяется геометрией ванны расплава с возникающей на нем термокапиллярной неустойчивостью при однородном нагреве материала.

Е.В. Барминой получены результаты по лазерному пробое жидкостей в присутствии наночастиц. Так, при формировании плазмы вокруг наночастиц различных материалов в воде происходит ее диссоциация на различные радикалы, H_2 , O_2 , H_2O_2 . Установлено, что скорость образования перекиси водорода при разложении воды под действием электронного удара в присутствии наночастиц на 1-2 порядка превышает типичные значения выхода H_2O_2 при воздействии УФ-излучения или ударных волн на воду. Установлено, что выход водорода при лазерном пробое органических жидкостей определяется брутто-формулой соответствующей жидкости.

Практическая значимость определяется предложенными в диссертации различными применениями наноструктурированных подложек. Е.В. Бармина не только обозначила перспективные применения такого рода наноструктур, но впервые исследовала некоторые из них. В частности, автором экспериментально установлено, что наноструктурированная подложка никеля, декорированная золотом, демонстрирует

эффект гигантского комбинационного рассеяния с фактором усиления (по оценкам автора) порядка 10^8 . Такого рода поверхности могут быть использованы в качестве сенсоров мониторинга окружающей среды, и их производство значительно дешевле по сравнению с сенсорами, основанными на благородных металлах. Экспериментально показано, что наноструктурирование вольфрамовых катодов при лазерной абляции в этаноле с использованием метода двойной экспозиции приводит к уменьшению их эффективной работы выхода на 8%, что может существенно увеличить их срок службы.

Продемонстрирована также возможность формирования двумерных массивов наноструктур заданного размера, а также детальное изучение применения наноструктурированных поверхностей предложенным в работе методом двойной экспозиции. При этом длительность процесса лазерной абляции относительно невелика и позволяет работать в режиме «лазерного рисования», что особенно важно для практического применения на производстве.

Отдельного внимания заслуживают исследования по созданию наночастиц уникальной морфологии. Впервые автором найдены экспериментальные условия, позволяющие получить наночастицы золота при одностадийном воздействии лазерного излучения на мишень в воде в присутствии двухвалентных ионов Ca и Mg. Такие наночастицы характеризуются поглощением как в области 520 нм, так и в красной и ИК-области спектра, что представляет интерес для применения их в качестве векторов доставки и сенсоризаторов в современных методах нанотерапии, таких как фотодинамическая терапия, фотон-захватная терапия, фотоакустическая визуализация и др.

Следует отметить *ряд недостатков диссертационной работы*:

- В диссертации отсутствуют эксперименты по лазерному наноструктурированию в моноимпульсном режиме. Представлены морфологические зависимости наноструктур от числа воздействующих импульсов в диапазоне от 10-500. Исследование морфологии поверхности после ее абляции одиночным лазерным импульсом представляет фундаментальный интерес как с точки зрения изучения динамики развития формы наноструктур, так и с точки зрения теоретического описания исследуемых процессов.
- В диссертационной работе представлены экспериментальные результаты по наблюдению эффекта гигантского комбинационного рассеяния с фактором усиления в 10^8 на массиве наноструктур никеля. Безусловно, такое усиление поля на наноструктурах может найти свои применения в экологии, медицине и биологии. Однако в работе представлены единичные результаты в этой области. Было бы интересно расширить класс наноструктурированных металлов, декорированных золотом или серебром, где наблюдалось бы усиление поля высокого порядка.
- В формулировке основных положений, выносимых на защиту, не всегда представлена отсылка к конкретным материалам и режимам, при которых наблюдаются описываемые основные результаты.

Отмеченные замечания не сказываются на общей, безусловно положительной оценке работы в целом. Все основные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор осуществлял выбор направлений и объектов исследования, принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований и теоретическом моделировании, вошедшем в диссертацию.

Совокупность полученных Е.В. Барминой в диссертации результатов можно квалифицировать как решение крупной научной проблемы по созданию целостной

