

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Барминой Екатерины Владимировны**
**«Взаимодействие лазерного излучения с многофазными конденсированными
средами нанометрового масштаба»,**
представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по
специальности 01.04.21 – лазерная физика

Несмотря на более чем полувековую историю исследований процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом проблема управляемой модификации свойств поверхности продолжает играть основополагающую роль в физике современных прецизионных лазерных технологий. Значительный интерес в этом плане представляют исследования лазерного воздействия на поверхность различных материалов, приводящих к возбуждению пространственно-временных неустойчивостей и образованию микро- и наноструктур на поверхности твердого тела, генерации наночастиц и нанокластеров в облаке продуктов абляции и т.д. Создание на этой основе новых наноструктурированных материалов с уникальными характеристиками представляет собой актуальную задачу современных лазерных нанотехнологий. Одним из перспективных направлений в этой области является исследование лазерной абляции под слоем жидкости, которая имеет ряд преимуществ по сравнению с абляцией в газовой среде. В первую очередь к ним можно отнести отсутствие контакта облучаемой поверхности с внешней средой, возможность целенаправленного легирования поверхностных слоев продуктами диссоциации молекул жидкости, возможностью получения в жидкости наночастиц с уникальной морфологией, возможностью получения коллоидных растворов высокой чистоты и т.д. В этой связи докторская диссертация Е.В.Барминой, посвященная исследованию проблем воздействия импульсного лазерного излучения на многофазные конденсированные среды и лазерному структурированию поверхности представляется весьма актуальной и обладающей большой научной и практической ценностью. В данной работе впервые вопросы лазерной абляции твердых тел рассмотрены в едином комплексе и, в частности, исследованы морфология и процессы самоорганизации наноструктур как при облучении поверхности твердых тел в воздухе, так и под слоем жидкости, изучено образование в жидкостях наночастиц с уникальными параметрами и их морфология, исследованы процессы диссоциации жидкостей под действием плазмы оптического пробоя на наночастицах и т.д. При этом необходимо отметить, что автор в ходе выполнения диссертационной работы особое внимание уделил вопросам практического использования результатов,

Диссертация Е.В.Барминой состоит из введения, пяти глав и заключения.

Во введении к диссертации приводится обоснование актуальности выбранной темы и определяются цели исследований. Описывается научная новизна работы и ее практическая ценность, формулируются защищаемые положения. В этом же разделе приведен краткий анализ имеющихся литературных данных по лазерной модификации поверхности, генерации наночастиц при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с поверхностью и ряду других смежных проблем.

Первая глава диссертации посвящена проблеме микроструктурирования поверхности металлов и полупроводников под действием импульсно-периодического лазерного излучения. В экспериментах было убедительно показано, что лазерное воздействие на металлы (никель, нержавеющая сталь, медь, алюминий) приводит к формированию микрорельефа и образованию микроконусов с характерными размерами порядка десятков нанометров и отношением высоты к диаметру по основанию порядка 1-4, а также к изменению химического состава поверхности образцов. При этом экспериментально было продемонстрировано, что после лазерного облучения коэффициенты зеркального отражения металлов падают в десятки и даже в сотни раз в

широком спектральном диапазоне от 0,2 до 1,7 мкм. Это связано с тем, что при падении света на модифицированную поверхность происходит практически полное его поглощение за счет многократного переотражения между стенками микроконусов. Более того, как показал химический анализ, лазерный нагрев поверхности в воздушной среде приводит к сильному окислению поверхностных слоев металла, что еще более увеличивает поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра. В работе также продемонстрирована совместимость процессов лазерного микроstructuring поверхности дюралюминия с традиционными технологиями чернения, что позволяет получать рекордно низкие значения коэффициента зеркального отражения. Отметим, что такая технология создания практически неотражающих покрытий может быть использована при создании современных оптических приборов.

Аналогичная методика была применена и для решения весьма важной практической задачи увеличения коэффициентов поглощения за счет микроstructuring поверхности кремниевых образцов с использованием лазера на парах меди, линии генерации которого лежат в области сильного межзонного поглощения кремния. Автором показано, что КПД солнечных элементов, изготовленных на основе микроstructuring лазерным излучением образцов кремния, более чем вдвое превышает КПД солнечных элементов, изготовленных из необработанного кремния, что, безусловно, является одним из крупных достижений диссертационной работы.

Вторая глава диссертации является основной и самой объемной в диссертации и содержит результаты многочисленных экспериментов по лазерной модификации поверхности с образованием самоорганизующихся наноструктур (СОНС) при облучении различных материалов (металлов и полупроводников) фемто- и пикосекундными импульсами при интенсивностях лазерных пучков на уровне гигаватт на кв. см. В ее первом разделе представлены экспериментальные результаты по формированию СОНС на металлах при их лазерной абляции в жидкостях, определены основные лазерные параметры, определяющие морфологию СОНС, исследованы их оптические свойства и смачиваемость наноструктурированных поверхностей. Формирование наноструктур автором диссертации следуя известным работам интерпретируется как результат неустойчивости движения расплава поверхностного слоя мишени под действием паров жидкости высокого давления. В работе показано, что общей закономерностью при воздействии на металлические мишени лазерного излучения с длительностью импульсов 0,07 – 350 пс является образование наноструктур сферической или полусферической формы, высота которых растет с увеличением длительности лазерных импульсов. При этом было обнаружено, что в некоторых случаях распределение размеров наноструктур содержит два максимума, один из которых соответствует формированию СОНС и не зависит от длины волны падающего излучения, а второй соответствует размерам порядка длины волны излучения и обусловлен образованием поверхностных периодических структур (ППС).

При проведении экспериментов было найдено, что облучение поверхности никеля импульсами пикосекундной длительности приводит к образованию СОНС малого поперечного размера порядка 30 -50 нм в виде остrokонечных наноразмерных многогранников. Исследования показали, что такие структуры с нанесенным на них путем химического осаждения золотом демонстрируют на модельных объектах эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) с усилением порядка 10^8 раз. Отметим, что на основе таких наноструктурированных поверхностей могут быть созданы высокочувствительные сенсоры для диагностики адсорбированных молекул методами ГКР. Образование наноструктур позволяет изменять и шероховатость поверхность, что вносит основной вклад в ее гидрофобность свойств и увеличение угла смачивания поверхности.

Большой интерес в рассматриваемой главе вызывают последующие разделы, посвященные получению двумерных периодических наноструктур. Предыдущие исследования показали, что в силу слабой и, в некоторых случаях, неоднозначной зависимости размеров СОНС от условий взаимодействия не удается сформировать наноструктуры, которые бы точно соответствовали заранее заданным параметрам. Однако, такая возможность появляется, если специальным образом создать определенные начальные условия, от которых будет зависеть дальнейшее развитие наноструктур в процессе лазерного облучения поверхности. Для этого в работе был предложен метод двойной экспозиции, который заключается в двукратном облучении поверхности материалов с поворотом образца на 90° между экспозициями. Это позволяет создать регулярный двумерный массив периодических структур, являющиеся результатом наложения двух взаимно перпендикулярных систем ППС. Эксперименты продемонстрировали, что изменяя некоторые параметры взаимодействия оказывается возможным контролировать размер структур и их период. Такой метод оказался весьма успешным с точки зрения практического применения поверхностных наноструктур. В частности, впервые показано, что наноструктурирование поверхности вольфрама с использованием метода двойной экспозиции ведет к уменьшению эффективной работы выхода на 0,3 эВ, что весьма важно с точки зрения повышения эффективности и срока службы термоэмиссионных вольфрамовых катодов. Аналогичный метод наноструктурирования дает возможность существенно увеличить пропускания тонких слоев карбида кремния, что потенциально может дать возможность улучшения световых характеристик светоизлучающих диодов на подложке из SiC. В этой связи весьма интересным представляется выдвинутое автором предположение, что формирование наноструктурного рельефа на карбиде кремния при его абляции фемтосекундными лазерными импульсами может быть обусловлено металлизацией SiC за счет двухфотонного возбуждения. Отметим, что данные результаты послужили основой для получения международного патента, соавтором которого является и Е.В.Бармина.

В рассматриваемой главе описан и другой возможный способ внесения начальной неоднородности, заключающийся в формировании начального рельефа методами электронно-лучевой литографии. Было установлено, что период образующихся ППС и их морфология напрямую зависят от направления штрихов в предварительно созданных структурах. В частности, при облучении поверхности субнаносекундными импульсами как в жидкостях, так и воздушной среде могут возникать мелкомасштабные периодические структуры с характерными размерами много меньшими длины волны лазерного излучения. Так, при воздействии лазерного излучения с азимутальной поляризацией происходит образование ромбовидных упорядоченных структур, покрытых мелкомасштабными периодическими структурами с периодом около 100 нм. Для верификации полученных экспериментальных данных автором были выполнены численные расчеты совместного решения задач теплопроводности и гидродинамики расплава, которые показали, что образование ППС связано с развитием термокапиллярной неустойчивости. Период мелкомасштабных структур, оцененный с помощью развитой модели, составил 100 нм, что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемым значениям.

Как хорошо известно, фрагментирование вещества на частицы нанометровых размеров приводит к появлению у него качественного новых физических и химических свойств, которые кардинально отличаются от свойств вещества в конденсированных фазах макроскопического масштаба. Более того, исследования показывают, что свойства наночастиц оказываются существенно зависящими от их формы и структуры. В этой связи большой интерес вызывает третья глава диссертации, в которой рассмотрены вопросы формирования наночастиц уникальной морфологии при лазерной абляции твердых тел в жидкостях и при облучении коллоидных суспензий. В первом разделе рассматриваемой главы основное внимание уделено исследованию процессов получения удлинённых

наночастиц при лазерной абляции твердой мишени золота в воде и водных растворах хлорида кальция, а также исследованию их последующего взаимодействия с импульсным лазерным излучением. Автором было впервые показано, что воздействие лазерного излучения на поверхность металлической золотой мишени в воде может преимущественно приводить к образованию удлинённых и кольцеобразных наночастиц золота. При этом было установлено, что на образование удлинённых наночастиц золота существенно влияет присутствие в воде кальция. Такие наночастицы характеризуются наличием дополнительной полосы поглощения в красной области спектра вследствие возникновения продольного плазмонного резонанса в дополнение к стандартному пику поперечного плазмонного резонанса золота в воде вблизи 520 нм. Вследствие высокой биосовместимости золота предложенная методика представляет интерес для биомедицинских применений, поскольку такие наночастицы поглощают в полосе генерации большинства лазерных источников для фотодинамической терапии. К достоинствам такого метода следует отнести практическое отсутствие на поверхности металлических частиц примесных остатков химических соединений, характерных, например, для наночастиц, получаемых химическими методами, в частности синтезом коллоидных частиц из галогенидов золота.

В последующих разделах автором рассмотрен процесс лазерного формирования оболочечных наночастиц Fe-Al и Co-Al при облучении смеси их коллоидов, формирования наночастиц с формой, близкой к додекаэдрической и образованных алюминиевыми структурами, соединёнными кобальтовыми перемычками.

Четвертая глава диссертации посвящена результатам исследованию лазерного пробоя в жидкостях, содержащих наночастицы металлов. В экспериментах было установлено, что при лазерном облучении водных коллоидов наночастиц происходит разложение воды с образованием молекулярных водорода и кислорода, а также молекул перекиси водорода. Под действием плазмы, формирующейся вокруг наночастиц, образуются также гидроксильные радикалы. Отмечено, что вклад в появление продуктов диссоциации жидкости в результате ее лазерного пробоя могут вносить не только разложение молекул воды в плазме, но и дополнительные механизмы, связанные с ультрафиолетовым излучением плазменного факела, а также с генерацией ударных волн в жидкости, порождаемых интенсивным энерговыделением в лазерной плазме пробоя. Показано, что выход продуктов диссоциации молекулы воды сильно зависит от концентрации и материала наночастиц, а также от параметров воздействующего излучения. Впервые определены значения скоростей, характеризующих производительность молекулярного водорода в различных образцах органических жидкостей. Для объяснения полученных экспериментальных данных автором предложен интересный механизм лавинообразного образования наночастиц стеклоуглерода при лазерном облучении этанола.

Несколько особняком по отношению к основной тематике диссертации стоят материалы исследований, которым посвящена пятая глава рассматриваемой работы. В ее первом разделе представлены результаты, описывающие эксперименты по изучению гидродинамических аспектов взаимодействия лазерного излучения с жидкостями. Автором была изучена бесконтактная передача момента вращения жидкости вызванная движением лазерного пучка по поверхности мишени, помещенной под слоем этой жидкости, либо в отсутствии мишени, но при движении лазерного пучка в коллоидном растворе. В частности, было показано, что направление вращения жидкости по отношению к направлению сканирования зависит от толщины слоя жидкости над поверхностью мишени. Во втором разделе главы описан новый тип диссипативных структур, который образуется при подъеме пузырьков водорода, испускаемых с предварительно облученной лазером поверхности во время химической реакции поверхностных слоев мишени в процессе травления. При этом используется эффект образования развитого микрорельефа при лазерном облучении, вследствие чего травление облученной области идет существенно интенсивнее, чем областей, не

затронутых облучением. Механизм образования таких структур является универсальным и обусловлен положительной обратной связью между концентрацией пузырьков и потоками жидкости за счет вязкого взаимодействия с ними. Было обнаружено, что пузырьки образуют стационарные структуры, симметрия которых зависит от симметрии облученных областей поверхности алюминия, но не совпадает с ней. Автором также представлено теоретическое описание самоорганизации газовых пузырьков, поднимающихся над пространственно ограниченными областями травления, которое находится в качественном согласии с экспериментальными данными.

В Заключении к диссертации подробно излагаются основные результаты и выводы работы, подтверждающие сформулированные автором защищаемые положения.

При рассмотрении диссертационной работы Е.В.Барминой следует остановиться и на имеющихся в ней недостатках. На наш взгляд к ним можно отнести следующие:

1. Спектральные зависимости коэффициентов зеркального отражения металлов для необлученных поверхностей металлов (рис. 1.4 и далее) существенно отличаются от табличных значений, приводимых, например, во многих известных справочниках. Причины таких расхождений автором работы не обсуждаются.

2. Во многих случаях (например, в главе 1) автор опускает численные данные по плотности энергии или интенсивности лазерного излучения, использованных в экспериментах, что существенно затрудняет восприятие работы.

3. В разделе 2.2.3 диссертации указывается, что наноструктурирование поверхности карбида кремния приводит к увеличению пропускания излучения в красной области спектра в 60 раз вследствие формирования на поверхности «просветляющего» слоя. Однако такое значительное изменение в пропускании представляется серьезно завышенным даже в случае полного просветления пластины SiC и уменьшения до нуля коэффициента отражения.

4. На подавляющем числе графиков экспериментальных зависимостей не указываются величины ошибок измерений и не анализируются их источники.

5. В тексте встречается известное количество опечаток, а также погрешностей в оформлении рисунков. Так, на стр. 22 фотоны перепутаны с электронами, на стр. 78 неправильно указано значение энергии лазерного кванта, на рис. на 2.1.13 пропущена третья значащая цифра на оси ординат, в подписи к рис. 2.2.9 карбид кремния перепутан с кремнием, на рис. 2.4.9 неправильно показано направление вихря в качественной картине линий тока, пропущен рис. 5.2.5а на стр. 226 и т.д.

Отмеченные замечания, однако, не влияют на общую высокую оценку рассматриваемой работы. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, сформулированные в ней научные положения и выводы обоснованы и достоверны, что подтверждается результатами комплексных экспериментальных исследований лазерно-индуцированной модификации поверхности и свойств поверхностных структур при лазерном нагреве и плавлении поверхностей твердых тел, в том числе методами измерений параметров изучаемых объектов с помощью атомно-силовой микроскопии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, сравнением экспериментальных данных с результатами расчетно-теоретического моделирования, сравнением результатов работы с результатами, полученными другими авторами.

Личный вклад автора работы является определяющим, все основные экспериментальные результаты диссертации получены непосредственно им лично или под его руководством.

В целом диссертация Е.В.Барминой представляется завершенным научным исследованием, совокупность результатов которого можно характеризовать как крупное научное достижение в области современных прецизионных лазерных технологий, которое вносит существенный вклад в понимание морфологии наноструктур и процессов их самоорганизации при облучении поверхности твердых тел как в воздухе, так и под слоем жидкости, выявление управляющих факторов в процессах, протекающих при

лазерном формировании нанообъектов и создание новых наноструктурированных материалов с уникальными характеристиками.

Научная новизна работы заключается в получении приоритетных результатов как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью различных твердых тел в условиях формирования поверхностных микро- и наноструктур при лазерном облучении. Полученные в диссертации данные имеют высокую практическую ценность для решения актуальных задач лазерных технологий. Работы автора широко используются в научной практике и стимулировали постановку ряда новых экспериментов и расчетов, развивающих и дополняющих его исследования.

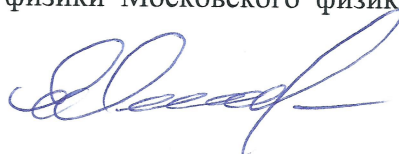
Результаты работы общепризнанны, хорошо известны специалистам, неоднократно докладывались на Российских и международных конференциях, широко представлены в публикациях ведущих отечественных и зарубежных журналов и коллективных монографиях. По результатам исследований также получен международный патент.

Автореферат диссертации в полной мере отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Е.В.Барминой «Взаимодействие лазерного излучения с многофазными конденсированными средами нанометрового масштаба», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика соответствует всем критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ей искомой степени.

Официальный оппонент

заведующий кафедрой прикладной физики Московского физико-технического института,
д.ф.-м.н., профессор




А.Г.Леонов

Адрес: 141700, г. Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., д. 9
Телефон: +74953332166
e-mail: leonov@phystech.edu

Подпись А.Г.Леонова заверяю,

Ученый секретарь МФТИ
канд. физ.-мат. наук



Ю.И.Скалько

18. 04. 2019г