

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н. Алексеева О. А.



« 25 » апреля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Актуальность темы диссертации

Лазерное излучение широко используется в различных технологических процессах обработки материалов. Интерес к лазерным методам обработки резко усилился в связи с успешным использованием лазерного излучения в микротехнологии, оптоэлектронике и лазерных информационных системах. Одним из интересных для практики применений лазерного излучения является возможность инициирования ряда процессов в жидкой фазе, таких, как осаждение, травление и др. Как правило, плотность молекул в жидкой фазе на несколько порядков превышает плотность газовой среды, и соответствующие технологические процессы могут проводиться в этом случае с большей скоростью. Кроме того, очевидным преимуществом лазерного инициирования процессов в жидкой фазе является относительная простота процесса, при котором отпадает необходимость в вакуумном оборудовании. Воздействие мощного лазерного излучения на жидкость или на границу раздела твердое тело-жидкость может сопровождаться различными физико-химическими процессами, скорость протекания которых зависит от интенсивности лазерного излучения. К их числу относятся, например, фазовые переходы, индуцированные в жидкости лазерным нагревом, а также поверхностные явления, существенные на границе раздела фаз. Задачи эффективного лазерного управления этими процессами требуют их всестороннего исследования, как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. Теоретическое описание процессов при наличии фазовых переходов, индуцированных лазерным нагревом, подчас оказывается затруднительным. В этой связи экспериментальные данные приобретают особую ценность, и именно таким результатам посвящена в основном диссертация Е.В. Барминой.

Основное содержание диссертации.

В диссертации Е.В. Барминой исследуются физико-химические процессы, индуцируемые импульсным лазерным излучением при воздействии на различные материалы, в которых существенную роль играет жидкость. Кроме того, в работе исследована жидкая фаза, существующая лишь короткое время и представляющая собой расплав, возникающий при лазерном нагреве ряда твердых тел.

Диссертационная работа Е. В. Барминой состоит из введения, пяти содержательных глав и заключения общим объемом 255 страниц. Список цитируемой литературы составляет 230 наименований.

Во Введении рассмотрен обзор литературы по теме диссертации, а именно по лазерной абляции твердых тел. Особое внимание уделено процессам лазерного структурирования твердых тел и взаимодействию лазерного излучения с нанообъектами. Проведен сравнительный анализ уже полученных результатов с нерешенными проблемами в исследуемой области. Диссертантом сделан акцент на исследования новых типов наноструктур и формирование плазмы пробоя вокруг наночастиц. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, защищаемые положения, отмечены научная и практическая значимости результатов работы.

В первой главе представлены результаты исследований возможности создания покрытий с низкой отражательной способностью на основе лазерно-микроструктурированных поверхностей металлов и полупроводников. Так, благодаря формированию неупорядоченных микроструктур на поверхности металлов при их импульсной лазерной абляции в воздухе возможно образование микроструктур размером 10-50 мкм, позволяющих снизить коэффициент зеркального отражения облученной поверхности на 1-2 порядка по сравнению с исходной поверхностью за счет переотражения падающего света между боковыми поверхностями структур. Показано, что помимо этого в ряде случаев происходит поглощение падающего излучения на образованных оксидных пленках металла, имеющих ширину запрещенной зоны в исследуемом диапазоне.

Установлено, что лазерное формирование периодических микроконусов на поверхности монокристаллического кремния приводит к увеличению его поглощательной способности. На основе этих результатов представлена технологическая карта создания солнечных элементов, на основе лазерно-микроструктурированного кремния, с повышенным коэффициентом преобразования света в электричество по сравнению с плоским кремнием.

Во второй главе рассмотрен переход от микро- к наноструктурированию твердых тел под действием лазерного излучения. Обнаружено, что воздействие субнаносекундных лазерных импульсов на металлы и полупроводники приводит к образованию наноструктур нового типа- самоорганизующихся и мелкомасштабно-периодических структур с периодом, много меньшим длины волны лазерного излучения. Детально исследован процесс их формирования и зависимость их морфологии от воздействующих лазерных параметров. Предложены качественная оценка и теоретическое моделирование образования такого рода наноструктур, коррелирующие с полученными экспериментальными данными. Отдельно рассмотрен процесс формирования поверхностно-периодических наноструктур на пре-структурированных с помощью электронной литографии образцах металлов. Установлено, что при плотностях энергии лазерного излучения, сопоставимых с порогом плавления материала, происходит распространение поверхностно-электромагнитных волн (ПЭВ) с направлением, совпадающим с ориентацией пре-структуры. При дальнейшем увеличении интенсивности лазерного излучения возникает пространственная гармоника с полупериодом изначальной пре-структуры при условии совпадения ориентаций возникающей ПЭВ и начальной затравки. В главе также представлены практические применения наноструктурированных

подложек, связанных с существенным усилением поля на наноструктурах, в частности, для гигантского комбинационного рассеяния.

В третьей главе исследован процесс лазерного формирования наночастиц в жидкостях, содержащих контролируемые ионные примеси. Установлено, что лазерная абляция массивной мишени золота в воде, содержащей ряд двухвалентных ионов, приводит к формированию удлиненных наночастиц золота. Спектры экстинкции таких цепочек характеризуются наличием как поперечных, так и продольных плазмонных резонансов. Такого рода наночастицы представляют интерес для лазерной гипертермии. Показано, что воздействие импульсного лазерного излучения на смеси наночастиц Fe-Al и Co-Al в органических жидкостях ведет к формированию оболочечных наночастиц или наночастиц в форме додекаэдра. Автор связывает процесс образования таких частиц с различием температур плавления компонентов смеси.

В четвертой главе исследован процесс диссоциации жидкостей под действием удара электронов плазмы, образующейся вокруг наночастиц. Автором предполагается, что каналы разложения воды определяются температурой электронов плазмы, которая зависит от концентрации находящихся в ней наночастиц. Газообразными продуктами разложения являются молекулярные водород и кислород. Исследованы зависимости выходов продуктов разложения воды от концентрации наночастиц в широком диапазоне. Выход продуктов, к которым относится также пероксид водорода, зависит от материала наночастиц. Показано, что лазерное облучение органических жидкостей приводит к их пиролизу и, как следствие, образованию углеродных нанообъектов, обеспечивающих лазерный пробой и последующую диссоциацию жидкостей на первичные продукты, к которым относятся ацетальдегид и этанол. Выход водорода при лазерном облучении органических жидкостей на порядок выше, чем при облучении водных растворов.

В пятой главе рассмотрены гидродинамические процессы, возникающие при взаимодействии лазерного излучения с жидкостью, а также при химическом травлении лазерно-структурированных подложек. Продемонстрировано, что при лазерном облучении поглощающей жидкости сканирующим лазерным пучком возникает ее движение, что обусловлено задержкой между восходящими и поверхностными конвективными потоками. Также установлено, что химическое травление лазерно-структурированных подложек приводит к формированию структур в виде регулярных восходящих газовых пузырьков. Картина самоорганизации определяется геометрией облученной области и связана с активным выделением пузырьков водорода на нанодфектах, образующихся при лазерном структурировании твердых тел.

В Заключении приводятся основные результаты и выводы, которые подтверждают сформулированные автором защищаемые положения.

Отметим наиболее значимые на наш взгляд научные результаты Барминой Е.В., представленные в диссертации и обладающие фундаментальной и практической значимостью:

1. Впервые реализованы два новых типа наноструктур: самоорганизующиеся и мелкомасштабные. Теоретически и экспериментально установлено, что механизм формирования наноструктур первого класса связан с перераспределением расплава под действием давления паров окружающей среды, а второго - с термокапиллярной неустойчивостью расплава типа Бенара-Марангони.

2. С помощью метода лазерной двойной экспозиции реализованы однородные двумерные массивы наноструктур на поверхностях карбида кремния, вольфрама, кремния. Показано, что формирование наноструктур на поверхности вольфрамового катода приводит к уменьшению его эффективной работы выхода на 0,3 эВ.

3. Обнаружено, что взаимодействие лазерного излучения с водными растворами наночастиц или органическими жидкостями приводит к образованию молекулярного водорода. Показано, что диссоциация молекул воды под действием лазерного пробоя плазмы сопровождается выделением продуктов (OH^\bullet , H_2O_2 , H_2 , O_2). Выход продуктов диссоциации молекулы воды зависит от концентрации и материала наночастиц.

4. Обнаружен новый тип диссипативных структур, образованных пузырьками водорода в процессе химического травления лазерно-модифицированных материалов. Экспериментально и теоретически исследована динамика установления стационарной картины самоорганизации газовых пузырьков на таких подложках. Механизм образования структур универсален и обусловлен положительной обратной связью между концентрацией пузырьков и потоками жидкости.

Хотелось бы отметить, что лазерная обработка материалов все шире проникает в современное промышленное производство. Операции лазерной масштабной обработки заготовок и изделий уже давно внедрены в современные производства. Они позволяют существенно снизить затраты времени на параллельную лазерную обработку изделий, повысить их точность и производительность. В этой связи актуальность работы Е.В. Барминой состоит в выработке дополнительных новых подходов к направленному изменению оптико-механических свойств исследованных объектов с помощью создания на них микро- и нанорельефов с использованием коротких и ультракоротких лазерных импульсов.

Практическая значимость результатов состоит в определении ключевых управляющих параметров процессов микро- и нано-структурирования твердых тел с помощью лазерной абляции в контролируемой среде, разработке методов нано-структурирования крупномасштабных изделий путем создания на них нано-рельефа заданной ориентации и шероховатости. Такое направленное воздействие является бесконтактным, экологически безопасным и может проводиться в режиме «лазерного рисования». Исследованные в работе процессы могут быть реализованы без участия операторов, в соответствии с программируемым управлением лазерными пучками.

Обоснованность и достоверность полученных результатов, научных положений, выводов и заключений обусловлена применением в проведенных Е.В. Барминой исследованиях современных и высокоточных методик, как в области лазерной физики, так и в сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях и научных семинарах. Имеется международный патент. Работы Е.В. Барминой хорошо известны научной общественности и широко апробированы.

Результаты диссертационной работы Барминой Е.В. могут быть использованы в научно-исследовательских институтах, например, в Физическом институте имени П.Н. Лебедева РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ФГУП Центральном научно-исследовательском институте химии и механики, Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики. Кроме того, результаты работы рекомендуются к использованию в учебном процессе в

вузах при подготовке специалистов, бакалавров и магистров в областях оптики и лазерной физики, радиофизики и электроники, медицинской физики и биофизики (Московский инженерно-физический институт, Нижегородский государственный университет, Волгоградский государственный университет, Самарский государственный университет, Саратовский государственный аэрокосмический университет, Саратовский государственный технический университет, Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова).

В работе имеются и некоторые недостатки. В качестве замечаний отметим следующее.

1. В диссертации нет сравнения формирования наноструктур при лазерной абляции в жидкости с хорошо известными процессами образования макроструктур расплава при лазерной резке металлов и сплавов (см., например, Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок./ Под ред. В.Я.Панченко. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.).
2. В изложении материалов, касающихся формирования структур на поверхности кремния, отсутствуют ссылки на опубликованные работы, в которых были получены весьма похожие результаты (см. например, Appl Phys B, 2011, V. 105, P. 545-550 Fabrication of black multicrystalline silicon surface by nanosecond laser ablation, авторы Zuev D.A., Novodvorsky O.A., Khaydukov E.V. et al – или Известия ВУЗов, 2011, Т. 54, №2. Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов, авторы Хайдуков, ЕВ, Храмов ОД, Рочева ВВ и др.)
3. На стр. 214 приведена фраза “В такой ситуации происходит бесконтактная передача момента импульса от вращающегося лазерного пучка мишени в целом”. В работе отсутствуют пояснения, о каком моменте импульса лазерного пучка идет речь, если, как указано, в следующем предложении, лазерный пучок имеет линейную поляризацию и не обладает моментом вращения.
4. В описаниях методов проводимых экспериментов не всегда приводятся исчерпывающие данные об использованных материалах. Например, в гл.2, стр. 64 указано, что облучалась сталь. Какая сталь? Марок сталей очень много, отличающихся как по структуре, так и по составу.
5. На странице 21, ссылаясь на рис. 6, сказано, что размер пузырьков составляет несколько нанометров, что противоречит возможностям оптической микроскопии.

Однако эти замечания не носят принципиального характера и не затрагивают научной и практической значимости диссертации. Основные результаты получены впервые, а работа представляет собой законченное научное исследование. Результаты работы в полной мере отражены в публикациях автора с коллегами, а автореферат соответствует содержанию работы.

Итоговое заключение

Диссертация Барминой Екатерины Владимировны «Взаимодействие лазерного излучения с многофазными конденсированными средами нанометрового масштаба» является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие РФ, что соответствует требованиям Раздела II «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.21- лазерная физика.

Диссертация была заслушана и обсуждена на семинаре ИФТ РАН 25.02.2019 г. Отзыв был рассмотрен и одобрен на заседании расширенного Ученого Совета Института фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Протокол № 1 от 22.04.2019 г.).

Отзыв составил заведующий лабораторией лазерной химии Института фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
доктор физико-математических наук

E-mail: sviridoa@gmail.com

Тел. 8-9035936546

Свиридов А. П.

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Адрес: 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59. Тел.: +7(499)135-63-11

Оф. сайт: <http://www.kif.ras.ru>, E-mail: office@crys.ras.ru