

ОТЗЫВ
на диссертацию
Кононенко Виталия Викторовича
«ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА»,
представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.21 — «Лазерная физика»

Лазерно-индуцированные процессы на поверхности и в объеме твердых тел – неизменно актуальная область исследований на протяжении многих десятков лет еще с момента начала использования лазеров в физическом эксперименте и в различных приложениях. При этом особое место здесь занимают широкозонные полупроводниковые материалы, фундаментальные явления в которых лежат в основе не только прошлых и настоящих, но и будущих технологий разработки новых элементов и систем оптоэлектроники и фотоники с управляемыми функциональными характеристиками. Именно в этом аспекте лазерная поверхностная обработка алмазов – уникальная проблематика сегодняшнего дня из-за их необычайной твердости, жесткости кристаллической решетки и устойчивости к внешним воздействиям. Достижения в данной современной и конкурентной тематике позволяют отечественной науке находиться на передовых мировых рубежах.

Диссертация Кононенко В.В. – достойный вклад в эти достижения. Используемый автором метод – импульсная лазерная абляция и наноабляция (экстремально низкие скорости травления), с помощью которых удастся локально воздействовать на поверхность алмаза в заданном направлении и производить микро-нанообработку его поверхности с прохождением промежуточной фазы графитизации – образование sp^2 -связей. При этом реализуются фундаментальные процессы и разные физико-химические механизмы передачи лазерной энергии в среду контролируемым образом. Особое значение имеет возможность создания нанокompозитных структур, образование NV-центров и различных поверхностных топологий, а также процессы аккумуляционной графитизации.

Среди наиболее принципиальных и приоритетных результатов, полученных автором, считаю необходимым отметить следующие, основные.

Первое. Лазерно-индуцированная графитизация на поверхности алмаза и появление новой высокоупорядоченной фазы пиролитического графита (в слое на грани (111) алмаза) является управляемым процессом и зависит как от ориентации алмаза для разных типов образцов, их внешнего нагрева и окружающих условий, так и от схемы лазерного эксперимента. При этом использовались лазерные системы с широким набором параметров, в частности, – таких принципиальных для абляции как

длительности лазерных импульсов (от 1.5 мкс до 100 фс) с частотой их следования, соответственно, от 10 до $10^3 - 10^5$ Гц).

Второе. В условиях нанооблечения алмаза происходят процессы окисления под действием лазерного излучения. При этом доминируют явления возбуждения электронной подсистемы алмаза при интенсивностях ниже порога графитизации поверхности. Это приводит к кардинальному уменьшению величины энергии активации процесса окисления в условиях конкуренции термического окисления и нанооблечения. В последнем случае величина энергии активации на один атом уменьшается почти в 30 раз; такое травление происходит с характерным скоростным параметром 10^{-2} нм/импульс. Автору удалось продемонстрировать рекордную плотность возникающей электронно-дырочной плазмы на уровне $\sim 10^{21}$ см⁻³ для разных гармоник Ti-sapp лазера до графитизации и разрушения кристаллической решетки образца.

Третье. Обнаружен эффект пороговой аккумуляционной графитизации, когда происходит накопление скрытых дефектов в условиях длительного лазерного облучения поверхности алмаза. Это является одним из ключевых режимов при нанообработке и наномодификации поверхности алмаза с разными механизмами таких термостимулированных процессов – от одноимпульсной графитизации до многоимпульсного нанооблечения травления, но происходящих в едином самосогласованном процессе (испарение графитизированного материала с поверхности алмаза и собственно графитизация на границе алмаз-графит). При этом процесс теплопроводности не успевает проявляться в глубинных областях материала, хотя он зависит от длительности лазерного импульса. В частности, толщина графитизированного слоя может меняться в широких пределах – от 10 нм до 3 мкм в зависимости от доминирования процессов теплопроводности или явлений поглощения.

Четвертое. При нанооблечении в разных окружающих условиях (по составу внешней атмосферы и давлению, предварительным внешнему нагреву и облучению) в приповерхностном слое алмаза образуются азотно-вакансионные комплексы – NV-центры, темп появления которых сильно зависит (в степени 3) от плотности индуцированной лазерным излучением плазмы в алмазе. Такие стимулированные структурные эффекты позволяют инициировать в алмазе NV-центры без существенного повреждения кристалла в процессе нанооблечения. При этом возникает целый ансамбль центров окраски с высоким сигналом фотолюминесценции (в 10 раз большим, чем до облучения) и с характерными для NV-центров особенностями спектров фотолюминесценции. Обнаружено, что скорость генерации NV-центров пропорциональна шестой степени плотности энергии (для скорости нанооблечения она \sim четвертой степени). Их механизм рассмотрен в рамках трех последовательных этапов: возбуждение электронной подсистемы; возникновение лакун в решетках; их диффузия вглубь кристалла. После этого примесные атомы азота захватывают эти структуры, образуя NV-центры.

Замечания к работе.

Во-первых, по экспериментальной технике измерений. Не во всем можно согласиться с утверждением и обоснованием автора, что при локальных измерениях изменений показателя преломления регистрация вариации яркостных характеристик изображений на ПЗС- матрице обладает преимуществом по сравнению с интерференционными методами. Точность и чувствительность, именно, последних процедур является наиболее оптимальной и может достигать намного более высоких значений, чем приводимые автором численные значения в 10^{-3} для фазового сдвига.

Тем более, при использовании низкокогерентной интерферометрии для измерения процессов в реальном масштабе времени диссертант говорит о преимуществах, как раз, интерференционных подходов на основе волоконно-оптического интерферометра в комбинации с фотолуминесценцией поверхности в зоне лазерного воздействия при слабых возмущениях поверхности.

Во-вторых, более подробного обсуждения требуют фундаментальные механизмы передачи энергии при возбуждении электронной подсистемы, приводящие к нагреву решетки алмаза для фемтосекундной лазерной его абляции. Здесь много конкурирующих эффектов, не сводящихся к описанию в рамках простой теории Друде, в том числе и с образованием локальных структурных дефектов. При высокой частоте облучения лазерными импульсами могут развиваться аккумуляционные эффекты с разными локальными фазовыми структурами, и, как следствие – sp^3 -, sp^2 - и даже sp^1 -гибридизацией (при локальном плавлении).

Более того, не очень очевидно, как из рис. 2.1 (с. 37 диссертации) видны распространяющиеся по кристаллу облака светового пакета со скоростью света в условиях сильных изменений поляризуемости кристалла. Для таких эффектов принципиальные значения имеют локальные пространственно-временные состояния среды. Они приводят к специфическим пиковым значениям локальных полей (определяют температуру, давление внутри областей кристалла) и многофотонным эффектам, а также к фотохимическим процессам каскадной и параллельной активации (по терминологии автора) атомов углерода на поверхности.

В-третьих, излишне подробно обсуждаются актуальность темы и степень ее разработанности (объем – 17л) – буквально о всех научных исследованиях, связанных с алмазом за многие годы (75 ссылок с 1960г. по н/вр – даже в автореферате, где без своих работ их общее число равно 80(!)). Надо было бы с большим акцентом сконцентрироваться на проблемах, непосредственно относящихся к работе автора. В этом же аспекте имеются повторения ряда результатов в главах 5,6 которые приводились в предыдущих главах. Важная глава 6 о NV-центрах (2 параграфа объемом 26 с.) требует более детального рассмотрения с учетом множества работ в этой области других исследователей.

Отмеченные замечания имеют, скорее, смысл пожеланий и уточнений для дальнейших исследований диссертанта, и ни в коей мере не умаляют принципиальных достижений его работы.

Автором разработано новое научное направление – топологическая алмазная нанофотоника с соответствующими методиками регистрации процессов и микроскопическим анализом явлений при модификации слоя на поверхности алмаза. Проведены измерения его топологических особенностей с помощью современного приборного обеспечения, включающую атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию, а также фотолюминесцентную и рамановскую спектроскопии. При этом проводились и измерения динамических характеристик (локальные изменения показателя преломления) развивающихся процессов, в т.ч. с использованием фемтосекундной интерференционной микроскопии с временным разрешением 100 фс с помощью методов «pump-probe» техники.

Результаты исследований диссертанта (опубликовано 25 статей в авторитетных научных журналах) хорошо известны специалистам, работающим в этой области, и обладают высоким индексом цитирования изданных работ соискателя. Они докладывались на многих профильных значимых научных конференциях как у нас в стране, так и за рубежом, в т.ч. и в виде приглашенных и пленарных докладов.

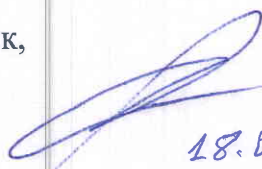
Практическая ценность работы связана с продемонстрированной возможностью плавного и управляемого варьирования параметрами микрорельефа по поверхности образца алмаза, что позволяет впервые разрабатывать новые физические принципы синтеза алмазных дифракционных оптических элементов, например, для фокусировки излучения ИК-лазеров в сложные двумерные области. Кроме того, открывается новая область создания матриц композиционных структур с заданной пространственной локализацией и распределением нанообъектов, а также метаповерхностей на основе диэлектрических поверхностных наноструктур с графитизированными включениями для создания управляемых плазмонных устройств в оптическом диапазоне спектра. При этом автор приводит тактико-технические параметры уже реализованных им алмазных дифракционных оптических элементов (линз и фокусаторов разного типа) с различными на выходе пространственными распределениями пучков для проходящего света. Здесь важны возникающие структуры в алмазе при использовании лазерного излучения ниже и выше порога графитизации и разрушения алмазной решетки. Это подробно было исследовано автором с использованием высокоинтенсивных лазерных источников (до 50 Дж/см^2 при длине волны излучения 266 нм). Подобные исследования важны при создании прозрачных защитных покрытий и технологических окон при эксплуатации изделий в экстремальных условиях.

Все эти материалы подробно изложены в 6-ти главах диссертации с обоснованным Введением к ней и адекватным Заключением; много приводится измеренных зависимостей для понимания физики происходящих явлений (97 рис. и 8 табл.). Автореферат диссертации достаточно полно и точно отражает существо работы, представленной в диссертации.

Без всякого сомнения считаю, что диссертация Кононенко Виталия Викторовича удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки РФ к докторским диссертациям, а сам он заслуживает присуждения ему искомой

ученой степени по данной специальности 01.04.21 – «Лазерная физика».

Доктор физико-математических наук,
профессор,
заведующий кафедрой физики
и прикладной математики
Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.
18 февраля 2020г.



Аракелян Сергей Мартиросович

18.02.2020

600000, г. Владимир, ул. Горького, 87. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ)

Рабочий телефон: 8(4922)333369.

e-mail: arak@vlsu.ru

Подпись проф. С.М. Аракеяна заверяю

Ученый секретарь ВлГУ



Т.Г. Коннова