

О Т З Ы В

официального оппонента Мартыновича Евгения Фёдоровича о диссертационной работе Чэнь Цзяцзюня «Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под действием ультракоротких лазерных импульсов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Диссертационная работа Чэнь Цзяцзюня посвящена изучению структурной трансформации азотных примесных центров в синтетическом и природном алмазах с высоким содержанием азота под действием ультракоротких лазерных импульсов.

В последние годы создание оптических центров в алмазах с использованием ультракоротких лазерных импульсов вызывает все более пристальное внимание в связи с широкими перспективами применения в интегральной фотонике и сенсорике. Тем не менее, основные исследования до настоящего времени были сосредоточены преимущественно на формировании сравнительно простых азотно-вакансионных центров в высокочистых синтетических алмазах. В то же время высокоазотные синтетические и природные алмазы содержат азотные примесные центры в виде сложных кластерных форм, способных претерпевать под действием фемтосекундного излучения более разнообразные и малоизученные процессы. Отсутствие систематической информации о подобных структурных трансформациях и способах управления ими подчеркивает **актуальность** данной работы, направленной на исследование механизмов агрегации и распада азотных центров в высокоазотных алмазах при различных условиях лазерного облучения.

В результате проведенных исследований были установлены механизмы изменения оптических характеристик высокоазотных синтетических и природных алмазов под действием ультракоротких лазерных импульсов, а также определены основные закономерности агрегации и преобразования наиболее распространенных азотных оптических центров.

Научная новизна работы заключается в систематическом изучении и описании структурных трансформаций азотных центров в условиях фемтосекундного лазерного облучения, ранее недостаточно освещенных в литературе.

Практическая значимость полученных результатов состоит в возможности их применения для разработки и совершенствования технологий фотоники на базе алмаза и методов лазерной маркировки алмаза, что открывает дополнительные перспективы в сфере интегральной оптики и сенсорики.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 118 наименований. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 42 рисунка и 4 таблицы.

В первой главе обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты его научная новизна и практическая значимость. Приведен обзор оптических свойств наиболее распространенных в алмазе азотных примесных центров,

кратко описаны взаимодействие лазерного излучения с алмазом и механизм лазерной генерации дефектов в алмазе.

Во второй главе представлены описания используемых установок, приведены их ключевые параметры, описаны исследуемые алмазные образцы и дано обоснование их выбора.

В третьей главе исследованы структурные трансформации азотных оптических центров в синтетическом алмазе Ib-типа. На основе данных оптического поглощения и фотолюминесценции выявлены процессы агрегации замещающих атомов азота и азот-вакансионных комплексов в более крупные N3-центры, формирующиеся при участии фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар, источник которых объяснен механизмом межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс C-центра с последующей автолокализацией горячих электронов.

В четвертой главе исследована структурная трансформации азотных оптических центров в природном алмазе Ia-типа. Получены данные о локальных изменениях сигналов фотолюминесценции. Обнаружена пороговая энергия лазерного импульса, ниже которой происходит агрегация исходных A- и B1-центров в N3- и N4-центры, а при более высоких энергиях излучения – распад крупных агрегированных центров с образованием NV-центров при участии вакансий. Эти процессы объясняются присоединением вакансий к A- и B1-центрам при низких концентрациях фотогенерированных вакансионно-междоузельных пар и отрывом вакансий от NV-центров при их высоких концентрациях.

В заключительной части работы представлены итоги исследования и ключевые результаты.

По тексту диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. На рис. 1.4 (стр. 28) приведена заимствованная из работы [63] диаграмма адиабатических поверхностей основного и возбуждённого электронных состояний NV-центра, поясняющая формирование в спектрах поглощения и люминесценции бесфононной линии и электрон-фононных крыльев. Автор ошибочно назвал эту диаграмму «схемой Яблонского». На самом деле схемой или диаграммой Яблонского называют схему энергетических уровней и квантовых переходов, поясняющую формирование быстрого и медленного компонентов люминесценции молекул или центров люминесценции в конденсированных средах за счёт участия метастабильного уровня. Такое название эта схема получила после публикации статьи Яблонского: Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes, NATURE, June, 10, 1933. <https://www.nature.com/articles/131839b0>. В этой статье была приведена трёхуровневая схема молекулы красителя, включающая метастабильный уровень и показаны переходы, ответственные за испускание флуоресценции и внутримолекулярной фосфоресценции.

2. Для удобства читателей автор перевёл на русский язык надписи на этом рисунке 1.4. При этом надпись на горизонтальной оси координат «Configuration coordinates»

переведена как «Межядерное расстояние». Такой перевод для двухатомной молекулы был бы уместен, но для сложного центра в кристалле следовало бы дать дословный перевод – «Конфигурационные координаты».

3. В литературном обзоре на рис. 1.5 показана схема энергетических уровней некоторых оптических центров в запрещённой зоне алмаза и сделана ссылка на публикацию [64]. Однако в данной публикации такой схемы нет. Как возникла эта схема?

4. На стр. 60 приведено выражение для закона Бугера-Ламберта-Бера: $I = I_0 \exp(-\mu lc)$, где l – толщина светопоглощающего слоя, а c – концентрация. При этом величина μ неправильно названа коэффициентом поглощения. На самом деле это - сечение поглощения.

5. Одним из исследуемых образцов алмаза был монокристалл с неправильной формой. Его фотография приведена в диссертации. По результатам ИК Фурье-спектроскопии определены концентрации центров А и В1 в этом образце. Для таких измерений обычно требуются образцы с плоско-параллельными гранями. Данный образец, как отмечено, был неправильной формы. Какая методика использовалась для измерения спектра ИК поглощения этого кристалла?

6. В целом диссертация оформлена хорошо, тем не менее, замечания по оформлению имеются:

- в таблице 2.2 указан спектральный диапазон микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К: 350-900 см⁻¹. На самом деле это не см⁻¹, а нанометры;
- у литературного источника [8] неправильно указан год издания: 2013 вместо 2001;
- у литературного источника [17] указан год издания 2016 вместо 2013;
- у [18] и [64] некорректно отражены страницы;
- у [20] не указаны авторы.

Приведенные замечания не снижают научной значимости результатов, представленных в диссертации и общей положительной оценки работы.

Тема диссертационного исследования представляет собой актуальную научную проблематику. Выдвинутые в рамках работы научные положения и выводы характеризуются высокой степенью доказательности и обоснованности, что подтверждается применением широкого спектра научных методов и подходов. Результаты проведенного исследования отличаются практической значимостью и научной новизной. Они прошли успешную апробацию на всероссийских и международных конференциях и семинарах. Кроме того, результаты исследования были опубликованы в авторитетных научных изданиях, что также подтверждает их значимость и достоверность. Достоверность полученных результатов обеспечивается их воспроизводимостью при повторных исследованиях, а также согласованностью с результатами, полученными другими исследователями.

Диссертация Чэнь Цзяцзюня «Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под действием ультракоротких лазерных импульсов» представляет собой

законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 843 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Чэнь Цзяцзюнь, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор Мартынович Евгений Фёдорович, главный научный сотрудник отдела лазерных и лучевых технологий Иркутского филиала ФГБУН Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 130а.

Телефон: +7 (964) 358-20-05

email: femto@bk.ru

Мартынович Евгений Фёдорович

17 марта 2025 г.

СПИСОК

основных работ официального оппонента Мартыновича Евгения Фёдоровича по тематике диссертации Чэнь Цзяцзюня «Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под действием ультракоротких лазерных импульсов» в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет.

1. Martynovich E.F., Frolova A.S., Unurbileg D., Ulziibayar B., Bukhtsooj O., Davaasambuu J., NONLINEAR EXCITATION OF COLOR CENTERS IN A LIF CRYSTAL BY FEMTOSECOND LASER RADIATION. Defect and Diffusion Forum, 2024, 437, p. 27–36.
2. Martynovich E.F., Lazareva N.L., Rakevich A.L., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Adamovich S.N. SYNTHESIS, STRUCTURE, SPECTRAL AND LUMINESCENCE STUDIES OF NOVEL GUANIDINIUM ARYL(OXY)(SULFANYL) (SULFONYL) ACETATES. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2024. T. 323. C. 124862.
3. Paperny V.L., Chernykh A.A., Ishchenko A.S., Murzin S.V., Myasnikova A.S., E.A. Radzhabov, Shendrik R. Yu., Martynovich E.F., Dresvyansky V.P. ENHANCEMENT OF PHOTOLUMINESCENCE FROM RARE-EARTH IONS IN FLUORIDE CRYSTALS BY ION-IMPLANTED SILVER NANOPARTICLES. Journal of Luminescence, 2024, 121044.
4. Dresvyanskiy V.P., Murzin S.V., Kuznetsov A.V., Alekseev S.V., Losev V.F., Martynovich E.F. DYNAMICS OF LASER-INDUCED FORMATION OF COLOR CENTERS IN A LITHIUM FLUORIDE CRYSTAL. Journal of Luminescence. 2023. T. 263. C. 120058.
5. Мартынович Е.Ф., Зилов С.А., Дресвянский В.П. МИКРОСПЕКТРОСКОПИЯ ЕДИНИЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ. Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. № 5. С. 667-675.
6. Dresvyanskiy V.P., Zilov S.A., Martynovich E.F. FLUCTUATING FLUORESCENCE OF SINGLE COLOR CENTERS IN LITHIUM FLUORIDE CRYSTALS. Optics and Spectroscopy. 2023. T. 131. № 6. C. 365-372.
7. Tyutrin A.A., Martynovich E.F., Wang R. LUMINESCENT PROPERTIES OF CARBON QUANTUM DOTS SYNTHESIZED BY MICROPLASMA METHOD. Journal of Luminescence. 2022. T. 246. C. 118806.
8. Kong X., Xue Sh., Li H., Yang W., Martynovich E.F., Ning W., Wang R. SIMULATION STUDY ON AN ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET INTERACTING WITH A SINGLE FIBER: EFFECTS OF THE FIBERS PERMITTIVITYM. Plasma Sources Science and Technology. 2022. T. 31. № 9. C. 095010.
9. Martynovich E. F., Ludina E. A., Lazareva N. L., Bryanskiy N. V., Rakevich A. L. and Ermoshenko A. D. Luminescent properties of nanoparticles created by laser ablation of natural diamond single crystals. AIP Conference Proceedings 2392, 020006 (2021).

10. Дресвянский В.П., Зилов С.А., Мартынович Е.Ф. ФЛУКТУИРУЮЩАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ. Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 1. С. 138-145.
11. Martynovich E.F., Lazareva N.L., Zilov S.A. CREATION OF LUMINESCENT DEFECTS IN CRYSTALS BY COHERENT PAIRS OF FEMTOSECOND LASER PULSES. Journal of Luminescence. 2021. Т. 234. С. 117989.
12. Mironov V.P., Protasova E.A., Lipatov E.I., Martynovich E.F. GENERATION OF LASER RADIATION BY COLOR CENTERS IN DIAMOND CRYSTALS. AIP Conference Proceedings. 2021. Т. 2392. № 030001-1. С. 030001.
13. Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P., Bugrov A.E., Kostryukov P.V., Konyashchenko A.V. LASER RECORDING OF COLOR VOXELS IN LITHIUM FLUORIDE. Optics & Laser Technology. 2020. Т. 131. С. 106430.
14. Mironov V.P., Emelyanova A.S., Shabalin S.A., Bubyр E.V., Kazakov L.V. and Martynovich E.F. X-RAY LUMINESCENCE IN DIAMONDS AND ITS APPLICATION IN INDUSTRY. AIP Conf. Proc. 2392, 020010 (2021).
15. Мартынович Е.Ф. НЕЛИНЕЙНЫЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ. Патент на изобретение RU 2781512 C1, 12.10.2022. Заявка № 2021139911 от 30.12.2021.