

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,
Fax (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIK 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,
факс: (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

10.10.17 № 03/8251

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
и инновациям, к.т.н.
Байдали С.А.
«09» _____ 2017 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного автономного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

о диссертации **Старинского Сергея Викторовича**

**«Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в
режимах синтеза наноструктур»**

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

На отзыв представлены:

- диссертация, выполненная в ФГБУН «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» СО РАН, г. Новосибирск, объёмом 123 страницы основного текста, включая 53 рисунка, 4 таблиц и библиографический список из 220 наименований;
- автореферат на 24 страницах, в котором изложены основные положения диссертации и представлен список публикаций автора по теме работы.

Актуальность работы

Наноструктуры благородных металлов проявляют уникальные свойства, отличные от свойств массивных материалов, что делает их перспективными для использования в разнообразных приложениях. Существующие и потенциальные приложения наноматериалов на основе золота и серебра включают солнечную энергетику, катализ, медицину, химические и биологические сенсоры и целый ряд других. Контролируемый синтез таких образований с заданными свойствами является важной и до сих пор нерешённой задачей.

Одним из наиболее перспективных методов их синтеза является импульсная лазерная абляция, позволяющая получать наноматериалы высокой чистоты с контролируемыми свойствами (размеры, состав, геометрия). Важнейшим фактором, определяющим параметры конечного продукта и обеспечивающим контролируемый синтез, является окружающая среда, в которой осуществляется абляция. Однако её роль в формировании наноструктур и влияние на процесс абляции изучены недостаточно, а режимы синтеза подбираются, как правило, эмпирическим путём.

Таким образом, **актуальность** темы диссертации Старинского С.В., в которой на основе многопараметрического экспериментального и теоретического исследования выполнен сравнительный анализ процессов формирования наноструктур благородных металлов при лазерной абляции в различных средах (вакуум, газ, жидкость), **не вызывает сомнений.**

Целью диссертационной работы являлось определение основных закономерностей синтеза наноструктурных материалов при наносекундной лазерной абляции серебра и золота в вакууме, фоновом газе и жидкости.

В соответствии с указанной целью были поставлены следующие **задачи**:

- изучение механизмов уноса вещества при лазерной абляции благородных металлов и их сплавов в различных средах;
- установление состава и динамики разлета продуктов абляции при различных режимах лазерного облучения;
- лазерный синтез тонких пленок благородных металлов в вакууме и фоновом газе, выявление корреляций между условиями синтеза, параметрами осаждаемых частиц и свойствами пленок;

лазерный синтез коллоидных растворов благородных металлов и определение влияния условий облучения на их свойства;

- анализ механизмов формирования наноструктур в различных средах, а также определение оптимальных условий синтеза для получения наноматериалов с заданными характеристиками.

Следует отметить, что цель и задачи, решаемые в процессе выполнения работы, соответствуют современным тенденциям в области синтеза наноматериалов.

Анализ содержания диссертации

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, отмечен личный вклад автора, приведены соображения по научной новизне и практической значимости работы.

В **первой главе** представлен обзор основных свойств и областей применений наноматериалов на основе благородных металлов и их сплавов. Выполнен анализ способов получения наноструктур серебра и золота, а также детально рассмотрены особенности их лазерного синтеза. Особое внимание уделено процессам, связанным с взаимодействием лазерного излучения с металлами. В заключении к главе сделаны выводы, на основании которых уточнены цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлено описание используемых в работе наносекундных лазерных систем, принципов синтеза наноматериалов, методов их всестороннего анализа. Дан подробный анализ используемых в работе численных моделей и исходных данных.

Третья глава посвящена изучению импульсной лазерной абляции серебра, золота, а также их сплавов в вакууме. Представлены результаты масс-спектрометрических измерений состава и скоростей продуктов абляции, данные об удаляемой массе и угловом распределении разлёта её фрагментов в вакуум, результаты микроскопического анализа поверхности мишени после лазерного воздействия. Описаны результаты численного моделирования этого процесса на базе нестационарного уравнения теплопроводности, представлено сопоставление результатов экспериментов и расчётов. На основе полученных данных проведён анализ процессов формирования наноструктурных плёнок благородных металлов, синтезированных в вакууме.

Установлено, что основным механизмом абляции металлов является тепловое испарение атомов серебра и золота. При абляции золота в лазерном факеле содержится небольшое количество малых кластеров Au_2 и Au_3 , а кинетические энергии нейтральных частиц лазерного факела существенно превышают их тепловые энергии, определённые из расчётных значений температуры поверхности. При масс-спектрометрическом исследовании абляции чистых металлов Ag и Au и их сплавов обнаружено, что скорости

атомов серебра и золота не зависят от того, испарились они с поверхности чистого металла или сплава.

Приведены результаты анализа тонких плёнок благородных металлов, осаждённых в вакууме. Показано, что средний размер наноструктур на поверхности слабо зависит от плотности энергии лазерного излучения и числа импульсов лазера, обсуждаются механизмы их формирования. Обнаружена эмиссия капель субмикронного размера с поверхности серебра для плотностей энергии лазерного облучения в диапазоне 2–9 Дж/см². Показано, что причиной этого процесса является гидродинамическая неустойчивость поверхности расплава. Получены данные о скорости развития неустойчивости.

Четвертая глава посвящена изучению импульсной лазерной абляции золота, серебра и их сплавов в атмосфере различных фоновых газов, а также осаждения тонких плёнок в этих условиях. Представлены результаты масс-спектрометрических измерений продуктов абляции исследуемых материалов в гелии и смеси гелия с кислородом. Продemonстрировано, что, в отличие от абляции в вакууме, в фоновом газе процессы конденсации в лазерном факеле приводят к эффективному образованию малых кластеров. Установлено, что при абляции сплава формируются кластеры сложной стехиометрии. Обнаружено формирование оксидных кластеров серебра при абляции в кислородсодержащей среде. Приведены результаты анализа тонких плёнок металлов, синтезированных в атмосфере фоновых газов. Обсуждается роль малых кластеров в процессе роста субмикронных образований. Продemonстрирована возможность получения наноструктурных пленок оксида серебра методом импульсной лазерной абляции.

В **пятой главе** описаны результаты исследования импульсной лазерной абляции серебра, золота и их сплавов в воде, а также свойств получаемых при этом коллоидных растворов.

Представлены новые данные о пороговых значениях плотности энергии излучения, необходимой для модификации поверхностей исследуемых металлов. Продemonстрировано, что различие порогов модификации для металлов и сплавов обусловлено различием в их теплопроводности. Показано, что при облучении в жидкости пороговые плотности модификации выше в ~1,5 раза, чем соответствующие значения в воздухе. Установлено, что это увеличение обусловлено рассеянием лазерного излучения при перегреве и взрывном испарении воды на ранних стадиях облучения.

Представлены результаты синтеза коллоидных растворов исследуемых металлов в воде. Показано, что в растворе наблюдается две группы частиц – мелкие (~ 10 нм) и

крупные (~ 100 нм). Причём, параметры группы мелких частиц слабо зависят от режимов синтеза в выбранном диапазоне условий.

Предложена методика вычисления концентраций и распределения частиц по размерам в каждой из групп по их спектрам экстинкции. Модель верифицирована с использованием микроскопических измерений. Экспериментально и с помощью численного моделирования установлено, что абляция сплавов приводит к формированию частиц со стехиометрией, идентичной стехиометрии мишени. Сделан вывод о том, что основным механизмом образования частиц обеих групп является их эмиссия с поверхности расплава мишени.

В заключительной части главы на основании полученных в работе экспериментальных и расчётных данных проведено сопоставление механизмов формирования наноструктур при импульсной лазерной абляции благородных металлов в различных средах.

В **Заключении** обобщены основные результаты диссертационной работы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Выводы строго соответствуют полученным в работе экспериментальным и теоретическим результатам. В целом они корректно сформулированы и адекватно отражают содержание диссертации. Замечание к защищаемым положениям приведено ниже.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, включая выводы и положения, выносимые на защиту.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов диагностики, анализом источников погрешностей измерений, проведением калибровочных и тестовых операций. Результаты расчётов, полученных в процессе моделирования, в целом качественно и количественно соответствуют экспериментальным данным.

Они носят непротиворечивый характер, взаимно дополняют друг друга и соответствуют существующим представлениям о процессах взаимодействия лазерного излучения с веществом. Представленные в диссертации результаты хорошо согласуются с данными, приведёнными в работах других авторов. Они апробированы на ряде научных

семинаров, а также в процессе выступлений автора на российских и международных конференциях.

Научная новизна работы заключается в том, что автор первым получил ряд результатов, расширяющих наши представления о процессах лазерного синтеза наноматериалов. Наиболее значимыми из них являются следующие.

1. Установлены корреляции между наличием кластеров в продуктах лазерной абляции золота и серебра со свойствами напыляемых наноструктурных плёнок.
2. Показано, что лазерное испарение сплава золото-серебро происходит неконгруэнтным образом, и формирование стехиометрических кластеров в процессе разлёта является маловероятным.
3. В процессе численного моделирования продемонстрировано, что при наносекундном лазерном нагреве металлов отвод тепла в жидкость не объясняет увеличения пороговой плотности модификации поверхности в сравнении со случаем облучения в воздухе. Выдвинута и обоснована гипотеза, что причиной высоких порогов модификации металлов в жидкости является рассеяние излучения в перегретой жидкости и на межфазной границе жидкость-пар.
4. Впервые экспериментально продемонстрировано, что при облучении в жидкости, в отличие от вакуума и фоновых газов, основным механизмом абляции металлов является эмиссия наночастиц с поверхности.

Практическая значимость работы

Полученные результаты могут быть использованы при разработке лазерных методов синтеза мелкодисперсных образований, в частности при выборе режимов лазерной абляции для синтеза наноструктур благородных металлов, в том числе биметаллических и оксидных.

Предложенный метод определения размеров и концентраций отдельных групп (популяций) наночастиц на основе анализа спектров экстинкции коллоидных растворов может быть использован при разработке оптических приборов контроля за процессом изготовления коллоидных растворов наночастиц с заданными свойствами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы в российских

образовательных и научных организациях, проводящих исследования в области лазерной абляции и лазерного синтеза наноструктурных материалов (ФИАН, ИОФ РАН, ИПФ РАН, ИЛФ СО РАН, МГУ, ТГУ, ТПУ и др.). Они также могут быть включены в лекционные и лабораторные курсы высших учебных заведений.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследований и научной новизне соответствует паспорту специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Результаты диссертационной работы доложены на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК.

Мы не обнаружили в работе серьёзных смысловых ошибок, противоречий, сомнительных суждений. Тем не менее, она не свободна от недостатков.

Наиболее существенным из них является неубедительно сформулированные положения, выносимые на защиту.

Вместо того, чтобы ясно изложить **что** является предметом защиты и причины, по которым этот предмет надо защищать, в диссертации (см. стр. 8 диссертации и стр. 5-6 автореферата) просто приведён список наиболее важных результатов. У нас есть сомнение в том, что эти формулировки можно считать полноценными защищаемыми положениями.

Тем более, что они (положения) являются неотъемлемым элементом диссертации и имеют большое значение для оценки её качества.

Высказанное замечание не меняет нашего положительного отношения к работе, которая выполнена на высоком уровне.

Заключение

Проведённый анализ позволяет утверждать, что диссертация Старинского С.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для лазерного синтеза наноматериалов. Получены новые данные о процессах, протекающих при взаимодействии

высококонцентрированных потоков энергии с благородными металлами в различных средах.

Считаем, что по содержанию, объёму проведённых исследований, качеству полученных результатов, научной новизне и практической значимости представленная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Старинский Сергей Викторович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертация и автореферат были рассмотрены и обсуждены на семинаре кафедры экспериментальной физики Физико-технического института ТПУ, протокол № 176 от 03.10.2017.

Отзыв составили:

Заведующий кафедрой экспериментальной физики Национального исследовательского Томского политехнического университета, доктор физико-математических наук, профессор



Кривобоков В.П.

Кривобоков Валерий Павлович, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30
Телефон: (3822) 606-418, факс 417-956, E-mail: krivobokov@tpu.ru

Заведующий лабораторией кафедры экспериментальной физики Национального исследовательского Томского политехнического университета, кандидат технических наук



Юрьев Ю.Н.

Юрьев Юрий Николаевич, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30
Телефон: (3822) 606-415, E-mail: yurjev@tpu.ru