

/УТВЕРЖДАЮ

Директор ИТ СО РАН

академик РАН Д.М. Маркович



Маркович
7 » октября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе

Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук «Плазменно-индуцированные эффекты при наносекундной лазерной абляции и их роль в формировании супергидрофильных структур» выполнена Родионовым Алексеем Александровичем в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН).

Соискатель Родионов Алексей Александрович окончил в 2021 г. магистратуру Новосибирского государственного университета по направлению «физика», специальности «физика неравновесных процессов». В период подготовки диссертации работал с 2021 г. в лаборатории физико-химических процессов в энергетике ИТ СО РАН в должности инженера-исследователя, а с 2022 г. – в должности младшего научного сотрудника. Соискатель проходил обучение в очной аспирантуре ИТ СО РАН с 2021 по 2025 год.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов по специальности 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника выдана в 2024 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Старинский Сергей Викторович работает старшим научным сотрудником в лаборатории физико-химических процессов в энергетике ИТ СО РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение**:

Цель работы

Изучение механизмов формирования поглощающих и прозрачных, в видимом и ИК диапазонах, материалов со стабильными супергидрофильными свойствами в различных режимах наносекундного лазерного воздействия.

Актуальность темы

Развитие методов обработки поверхности на микро- и наноуровне открывает путь к развитию биомеханических технологий. Особое внимание уделяется вопросу воспроизведения иерархических топологий, наблюдаемых в природе, обладающих принципом самоочищения (эффект лотоса), удержания капель жидкости (эффект лепестка розы), снижения гидродинамического сопротивления (кожа акулы). Накопленный исследователями опыт лег в основу нескольких подходов к созданию материалов, названных супергидрофобными, супергидрофильными и бифильными. Хотя, данная терминология введена относительно недавно, в научном сообществе принято считать супергидрофобными материалы с краевым углом смачивания более 150° и углом скатывания менее 10° , а супергидрофильные – краевым углом смачивания менее 10° . Подобные материалы уже успешно применяются в различных приложениях, так, супергидрофобные покрытия активно используются для создания водоотталкивающих материалов, предотвращающих коррозию и загрязнение, тогда как гидрофильные поверхности востребованы для биомедицинских приборов, антизапотевающих систем и устройств для сбора воды. Актуальность разработки таких материалов определяется не только их функциональными возможностями, но и перспективой сочетания свойств гидрофильности или гидрофобности с другими характеристиками, такими как оптические, каталитические и бактерицидные свойства.

Хорошо известно, что свойств смачиваемости материалов определяются двумя факторами – их поверхностной энергией и морфологией. Гидрофобные свойства, как правило, обеспечиваются за счёт комбинации низкой поверхностной энергии материала и наличия микро- и наноструктур, усиливающих эффект лотоса. В свою очередь, гидрофильность достигается путём увеличения энергии поверхности и/или введения полярных функциональных групп, способствующих взаимодействию с водой. При этом важную роль могут играть иерархические структуры, которые позволяют добиться устойчивых во времени характеристик, включая долговечность подобных материалов. Как правило эти свойства зависят от таких параметров, как размер, форма и распределение элементов иерархической структуры, а также распределение химического состав поверхности.

В последние годы разработан ряд методов для создания супергидрофильных и супергидрофобных поверхностей. Среди них химическое травление, плазменная обработка, осаждение покрытий и лазерная текстуризация. Каждый из методов обладает своими преимуществами и ограничениями. Например, химическое травление позволяет формировать поверхности с определённой морфологией, однако требует использования химических реагентов, что может негативно сказаться на чистоте получаемых материалов. Плазменное напыление эффективно для создания покрытий, но ограничено в плане точного контроля морфологии и состава. На фоне этих подходов импульсная лазерная абляция (ИЛА) выделяется как универсальный метод, обеспечивающий высокую чистоту и воспроизводимость результатов без необходимости использования химических реагентов. Высокая чистота и тонкий контроль над процессом текстурирования поверхности при лазерной обработке и/или синтезе может быть применена создания материалов с уникальными комбинированными свойствами, например, сочетающих особую смачиваемость с другими функциональными свойствами, такими как высокой или низкой светопоглощающей способностью. Подобные материалы были бы безусловно востребованы в таких областях как солнечная энергетика, фотовольтаика и оптоэлектроника.

Несмотря на значительные успехи в разработке подобных материалов, подбор параметров для их получения часто основывается на эмпирических данных, что существенно ограничивает возможности метода. Сочетание гидрофильности или гидрофобности с дополнительными характеристиками усложняет процесс синтеза, поскольку необходимо учитывать множество взаимосвязанных факторов, включая состав, морфологию, параметры обработки и условия эксплуатации. Это требует значительных временных и ресурсных затрат, а в ряде случаев делает задачу практически невыполнимой. Наносекундная лазерная абляция сопровождается сложными ансамблем физико-химических процессов. Лазерная плазма, образующаяся в процессе абляции, экранирует мишень от излучения, влияет на теплообмен и инициирует химические реакции. Эти эффекты ограничивают глубину абляции и могут снижать равномерность формируемых структур. Оптимизация параметров лазера, таких как энергия импульсов и частота повторения, стабилизирует процесс синтеза наноструктур. Изучение взаимодействия продуктов абляции с фоновым окружением также играет важную роль. Эти процессы влияют на морфологию, состав и свойства покрытий, включая их прозрачность, коэффициент поглощения и свойства смачивания. Поэтому тема диссертационной работы является **актуальной**.

Личный вклад автора

Постановка задач осуществлялась как совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Старинским С.В., так и соискателем самостоятельно. Все экспериментальные данные, представленные в диссертации, были получены лично автором или при непосредственном участии автора. Все демонстрационные эксперименты проведены на образцах, подготовленных автором. Соискатель принимал активное участие в разработке и модификации экспериментальных стендов. Разработка и создание блока управления, а также пользовательского интерфейса для системы трехкоординатного позиционирования выполнены автором лично.

Поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести модернизацию экспериментального стенда, предназначенного для лазерной обработки и осаждения материалов в контролируемом газовом окружении, с целью расширения его функциональных возможностей.
2. Определить влияние наночастиц благородных металлов (золота и серебра диаметром 10–20 нм) и температуры подложки (20–600 °С) на степень окисления композитов на основе кремния, полученных методом наносекундной импульсной лазерной абляции в газовой фазе.
3. Исследовать влияние фонового окружения и режимов наносекундного лазерного осаждения на свойства смачивания наноструктур Al_2O_3 прозрачных в видимом и ИК диапазонах.
4. Исследовать влияние фонового окружения и режимов наносекундного лазерного облучения на свойства смачивания монокристаллического кремния с повышенным коэффициентом поглощения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов диагностики и высокоточного оборудования. Экспериментальные режимы, выбранные для исследования, отличаются высокой воспроизводимостью и согласуются с результатами, полученными в работах других авторов. Достоверность полученных данных обусловлена также публикацией результатов исследований в жестко рецензируемых научных журналах.

Научная новизна

- Установлено, что наличие на поверхности наночастиц Ag и каталитических наночастиц Au не влияет на степень окисления осаждаемых на их поверхность покрытий, в отличие от температуры подложки, повышение которой с 20 до 600 °С приводит к росту стехиометрического коэффициента с 1,4 до 2.

- Впервые показана возможность синтеза прозрачных, коэффициент пропускания свыше 60% в видимом и ИК диапазонах, супергидрофильных покрытий на основе оксида алюминия методом лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде.
- Установлена взаимосвязь между массовым потоком аблированного кремния и диапазоном плотности энергии лазерного излучения (1–4 Дж/см²), при котором формируется конусообразная микроструктура, типичная для «чёрного кремния».
- Впервые обнаружена и объяснена немонотонная зависимость массового потока аблированного кремния на длине волны 532 нм вблизи его порога модификации (0,5 Дж/см²).

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость работы заключается в развитии представлений о процессах, протекающих в ходе наносекундной лазерной абляции. Особое внимание уделено изучению влияния плазменной экранировки на массовый поток аблированного вещества. Совокупность накопленных данных позволит более точно управлять процессами, протекающими в ходе лазерной абляции и, как следствие, улучшить контроль над процессом осаждения материала.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для создания покрытий, применяемых для задач сепарации водонефтяных эмульсий, интенсификации теплообмена, плазмоники (оптические фильтры), самоочистки. К важным практическим результатам можно отнести демонстрацию возможности создания супергидрофильных покрытий, обладающих высокой прозрачностью в видимом и ИК диапазонах, а также супергидрофильных поверхностей с повышенным коэффициентом поглощения.

Основные публикации автора по материалам диссертации в научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Родионов А. А., Старинский С. В., Шухов Ю. Г., Булгаков А. В. Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Vol. 28, № 4. P. 585–590.
2. Родионов А.А., Мельник А.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Васильев М.М., Старинский С.В. Осаждение прозрачных покрытий Al₂O₃ с экстремальными свойствами смачивания методом наносекундной лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде // Письма в ЖТФ. – 2023. – Vol. 17. P. 25.
3. Starinskiy S. V., Rodionov A. A., Shukhov Yu. G., Safonov A. I., Maximovskiy E. A., Sulyaeva V. S., Bulgakov A. V. Formation of periodic superhydrophilic microstructures by infrared nanosecond laser processing of single-crystal silicon // Appl. Surf. Sci., 2020. Vol. 512, № 145753.

4. Starinskiy S.V., Starinskaya E.M., Miskiv N.B., Rodionov A.A., Ronshin F.V., Safonov A.I., Lei M.K., Terekhov V.V. Spreading of impacting water droplet on surface with fixed microstructure and different wetting from superhydrophilicity to superhydrophobicity // Water, 2023, Vol. 15, №. 4, P. 719.
5. Starinskiy S.V., Safonov A. I., Rodionov A. A., Miskiv N. B., Starinskaya E. M. Experimental confirmation of the contact angle transcendence phenomena on a superhydrophobic surface //Chemical Engineering Science. – 2023. – Vol. 281. – P. 119173.
6. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Yu.G., Bulgakov A.V. Optical properties of nanocolumnar silver films obtained by pulsed laser deposition // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – Vol. 1867, Article No. – 012029.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2018, 2020); Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024); Международная научная студенческая конференция МНСК (Новосибирск, 2019, 2020, 2021); International conference Advanced Laser Technologies ALT-19 (Prague, Czech Republic, 2019); 19th International Conference Laser Optics (St. Petersburg, Russia, 2020); Российско-белорусский семинар, посвященный лазерной функционализации материалов в задачах теплофизики (Новосибирск, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием «ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2022» (Красноярск, 2022);

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация «Плазменно-индуцированные эффекты при наносекундной лазерной абляции и их роль в формировании супергидрофильных структур» Родионова Алексея Александровича рекомендуется в защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника (физико-математические науки).

Заключение принято на заседании семинара секции №4 «Космическая энергетика, разреженные газы, плазма, микро- и наносистемы» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН) под руководством д.ф.-м.н. Морозова А.А.

Присутствовало на заседании 20 чел., в том числе 1 член-корреспондент РАН, 6 докторов наук, 8 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» – 20 человек, «против» – нет, «воздерж.» – нет, протокол № 8-2024 от 2 октября 2024 г.

Председатель семинара

д.ф.-м.н., и.о. заведующего лабораторией

разреженных газов ИТ СО РАН

Морозов А.А.

Секретарь семинара

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией энергоэффективных

технологий для наземных и космических применений

ИТ СО РАН

Чеверда В.В.