



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИТ СО РАН
академик РАН Д.М. Маркович


«24» октября 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация на соискание степени доктора физико-математических наук «Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами» выполнена в Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. В период подготовки диссертации соискатель Старинский Сергей Викторович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН в Лаборатории физико-химических процессов в энергетике. В 2012 г. окончил магистратуру Новосибирского государственного университета по направлению «физика» по специальности «физика кинетических явлений», в 2017 году, после окончания очной аспирантуры ИТ СО РАН, защитил диссертацию кандидата физико-математических наук «Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в режимах синтеза наноструктур» по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность работы. Импульсная лазерная абляция (ИЛА) широко используется в задачах дизайна функциональных материалов с уникальными свойствами. С развитием технологической базы квантовые генераторы становятся все более доступными, что обеспечивает экономическую конкурентоспособность лазерного дизайна материалов в сравнении с другими методами синтеза. Вместе с тем несомненное преимущество лазерного излучения в задачах создания новых материалов обусловлено возможностью

контролируемо структурировать вещество на микронном и субмикронном пространственных масштабах. Однако, управление процессом роста материалов на малых масштабах сложная задача и требует развития теоретических основ взаимодействия высококонцентрированных потоков световой энергии, инициирующих комплексный тепломассообмен как внутри облучаемого материала, так и с окружающей средой. Несмотря на длительные исследования в этой области, многие вопросы остаются открытыми. В первую очередь это обусловлено сложностью прямого экспериментального наблюдения за сверхбыстрыми процессами. В результате режимы лазерного воздействия зачастую определяются эмпирическим путем, что ограничивает как области применения, так и оптимизацию технологического процесса. Таким образом, исследование с единых позиций ИЛА в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма актуальным как для более глубокого понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для оптимизации лазерного синтеза перспективных нано- и микроструктурированных материалов с уникальными свойствами.

Целью работы являлось установление закономерностей тепломассообменных процессов при наносекундном лазерном синтезе материалов в вакууме, фоновом газе и жидкости. В соответствии с описанной целью, были поставлены следующие **задачи**:

- Создание универсального стенда для исследования лазерного синтеза нано и микроструктурированных систем в широком диапазоне условий и различном фоновом окружении.
- Установить роль и условия образования кластерной фазы, а также возможность контроля над ее ростом при лазерном осаждении тонких пленок в разреженной атмосфере.
- Определить роль окружения при лазерной абляции в фоновом газе. Установить закономерности и режимы формирования иерархической структуры.
- Установить различия в механизмах наносекундной лазерной абляции исследуемых материалов в разреженных и плотных средах, включая жидкое окружение.
- Найти режимы лазерного синтеза материалов, перспективных для различных приложений, благодаря особым оптическим, каталитическим и свойствам смачивания.

Научная новизна. В работе развиты фундаментальные основы наносекундной лазерной абляции веществ в различной окружающей атмосфере. Получены новые данные о кластерном составе лазерного факела при абляции благородных металлов и их сплавов в

атмосфере инертного и кислородсодержащего фоновых газа. Определена роль кластеров в процессе формирования тонких пленок благородных металлов при лазерном осаждении. Впервые сопоставлена кинетика разлета продуктов абляции серебра, золота и их сплавов. Обнаружено, что времяпролетные распределения атомов благородного металла идентичны при абляции чистой мишени и сплава. Обнаружено формирование периодической микроструктуры внутри лазерного пятна при облучении монокристаллического кремния пучками инфракрасной длины волны в воздухе в узком диапазоне условий воздействия. Предложен механизм ее формирования. Установлено, что полученная структура обладает пролонгированными во времени супергидрофильными свойствами. Экспериментально доказано, что гидрофилизация поверхности при наносекундной лазерной обработке обусловлена возвращением продуктов абляции на мишень после взаимодействия с фоновым окружением. Последовательно рассмотрены механизмы лазерной абляции металлов в различных средах, на основании сопоставления данных об уносимой массе в зависимости от интенсивности излучения. Впервые было зарегистрировано образование коллоидных наночастиц в условиях лазерного нагрева металла в жидкости без его испарения.

Научная и практическая значимость. Научная значимость работы связана с более глубоким пониманием тепломассообмена, сопутствующего воздействию на материалы высококонцентрированных потоков энергии. Получены новые данные, которые позволили последовательно проследить с помощью взаимодополняющих экспериментальных и численных методик за протекающими процессами при наносекундном лазерном воздействии на вещество в различном окружении. Дополнены представления о механизмах импульсной лазерной абляции. Найдены новые эффекты, в частности обнаружено формирования особой самоорганизующейся структуры при лазерном облучении кремния.

Установлены режимы и условия лазерного синтеза различных функциональных материалов. Предложен метод определения массовых толщин пленок серебра и золота по их оптическим свойствам. Были получены плазмонные покрытия для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света. Материалы с пролонгированными супергидрофильными свойствами были успешно применены в задачах интенсификации теплообмена при кипении. Созданы бифильные материалы для управления обтеканием в докавитационных режимах.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты исследования влияния кластерной фазы, формирующейся при взаимодействии лазерного факела с фоновым окружением, на морфологические, структурные, оптические характеристики осаждаемых покрытий на горячую и холодную подложки.

Экспериментальные данные о пороговых значениях плотности энергии излучения для модификации кремния, золота, серебра и их сплавов, олова и меди при наносекундном лазерном воздействии.

Метод определения массовой толщины тонких пленок серебра и золота по данным спектрофотометрии в УФ диапазоне длин волн

Найденные условия лазерного воздействия на монокристаллический кремний, обеспечивающие формирование периодической микроструктуры.

Результат анализа гипотезы о ключевой роли продуктов абляции, возвращающихся на поверхности мишени, при достижении ей супергидрофильного состояния при лазерной обработке в воздухе.

Данные о возможности формирования коллоидных наночастиц при лазерном облучении металла, погруженного в жидкость, при интенсивностях энергии в пучке, недостаточных для достижения развитого испарения.

Результаты численного моделирования тепломассообменных процессов, протекающих при наносекундном лазерном нагреве исследуемых металлов в различных окружающих средах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежных методов диагностики, детальным анализом неопределенностей измерений. Результаты аналитических расчетов и численного моделирования описывают не только качественно, но и количественно полученные экспериментальные данные. Выбранные экспериментальные режимы характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с результатами работ других авторов.

Личный вклад автора. Постановка задач проводилась соискателем как самостоятельно, так и совместно с д.ф.-м.н. Булгаковым А.В. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены либо лично соискателем, либо при непосредственном его участии. Автор разрабатывал и участвовал в создании новых экспериментальных стендов, а также принимал участие в модификации имеющихся

установок. Моделирование лазерного воздействия на вещество в различных средах проведено автором лично.

Публикации автора по материалам диссертации в изданиях из перечня ВАК России:

1. Bulgakov A.V., Goodfriend N., Nerushev O., Bulgakova N.M., Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Campbell E.E.B. Laser-induced transfer of nanoparticles for gas-phase analysis// Journal of the Optical Society of America B – 2014. – Vol. 31 – № 11 – P.C15-C21.
2. Goodfriend N.T., Starinskiy S. V., Nerushev O.A., Bulgakova N.M., Bulgakov A. V., Campbell E.E.B. Laser pulse duration dependence of blister formation on back-radiated Ti thin films for BB-LIFT// Applied Physics A – 2016. – Vol. 122 – № 3 – P.154.
3. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Starinskiy S.V. Deposition of thin composite films consisting of fluoropolymer and silver nanoparticles having surface plasmon resonance// Thin Solid Films – 2016. – Vol. 603 – P.313–316.
4. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Kubrak K. V., Starinskiy S.V. Deposition of plasmon gold–fluoropolymer nanocomposites // Physics Letters A – 2016. – Vol. 380 – № 46 – P.3919–3923.
5. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных // Письма В ЖТФ – 2016. – Т. 42 – № 8 – С.45–52.
6. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // Applied Surface Science – 2017. – Vol. 396 – P.1765–1774.
7. Сафонов А.И., Старинский С.В., Суляева В.С., Тимошенко Н.И., Гатапова Е.Я. Гидрофобные свойства пленки фторполимера, покрывающей наночастицы золота / // Письма в ЖТФ – 2017. – Т. 43 – № 3 – С.44.
8. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде // Квантовая Электроника – 2017. – Т. 47 – № 4 – С.343–346
9. Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Starinskiy S. Synthesis of copper nanoparticles in a fluoropolymer matrix by annealing in vacuum // Physics Letters A – 2017. – Vol. 381 – № 25–26 – P.2103–2106
10. Баранов Е.А., Замчий А.О., Сафонов А.И., Старинский С.В., Хмель С.Я. Влияние тонкой пленки α -SiOx:H на плазмонные свойства наночастиц золота // Письма В ЖТФ – 2017. – Т. 43 – № 5 – С.24.

11. Старинский С.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Черков А.Г., Тимошенко Н.И., Булгаков А.В., Сафонов А.И. Сравнение структур золотых наночастиц, синтезированных методами лазерного и магнетронного напыления // Журнал структурной химии – 2017. – Т. 58 – № 8 – С.1631–1637.
12. Starinskiy S.V., Bulgakov A.V., Gatapova E.Y., Shukhov Y.G., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Safonov A.I. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition // Journal of Physics D: Applied Physics – 2018. – Vol. 51 – № 25 – P. 255307.
13. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Gatapova E.Y., Starinskiy S.V., Timoshenko N.I., Kabov O.A. Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire // Thin Solid Films – 2018. – Vol. 653 – P.165–172.
14. Bykov N.Y., Safonov A.I., Leshchev D.V., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Gas-jet Method of metal film deposition: Direct simulation monte-carlo of He-Ag mixture flow // Materials Physics and Mechanics – 2018. – Vol. 38 – № 1 – P.119–130.
15. Быков Н.Ю., Сафонов А.И., Лещев Д.В., Старинский С.В., Булгаков А.В. О газоструйном методе осаждения наноструктурных пленок серебра // Журнал Технической Физики – 2019. – Т. 89 – № 6 – С.830–843.
16. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Maximovskiy E.A., Bulgakov A.V. Dynamics of nanosecond-laser-induced melting of tin in vacuum, air and water// Applied Physics A – 2019. – Vol. 125 – № 734 – P.1–8.
17. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.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 // Applied Surface Science – 2020. – Vol. 512 – P.145753.
18. Замчий А.О., Старинский С.В., Баранов Е.А. Морфология и оптические свойства композитного материала на основе наночастиц золота и нестехиометрического оксида кремния// Письма в ЖТФ – 2020. – Т. 46 – № 16 – С.47.
19. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // Thin Solid Films – 2020. – Vol. 714 – P.138392.
20. Morozov A.A., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of binary compounds: Effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // Journal of Physics D: Applied Physics – 2021. – Vol. 54 – № 175203 – P.1-17.

21. Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // *Applied Thermal Engineering* – 2021. – Vol. 194 – № 117102.
22. Lebedev A., Dobroselsky K., Safonov A., Starinskiy S., Sulyaeva V., Lobasov A., Dulin V., Markides C.N. Control of the turbulent wake flow behind a circular cylinder by asymmetric sectoral hydrophobic coatings // *Physics of Fluids* – 2021. – Vol. 33 – № 12 – P.121703.
23. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Starinskiy S. V., Lunev N.A., Merkulova I.E. Fabrication of polycrystalline silicon thin films by gold-induced crystallization of amorphous silicon suboxide // *Vacuum* – 2021. – Vol. 192 – № 110462.
24. Bykov N.Y., Ronshin F. V., Safonov A.I., Starinskiy S.V., Sulyaeva V.S. Fluoropolymer coatings deposited on rotating cylindrical surfaces by HW CVD: experiment and simulation // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2021. – Vol. 54 – № 22 – P.225204.
25. Сафонов А.И., Богословцева А.Л., Суляева В.С., Киселёва М.С., Жидков И.С., Старинский С.В. Влияние отжига на строение и свойства тонких фторполимерных покрытий, полученных методом HW CVD // *Журнал Структурной Химии* – 2021. – Т. 62 – № 9 – С.1539–1545.
26. Сафонов А.И., Старинский С.В., Суляева В.С. Осаждение фторполимерных покрытий на вращающиеся цилиндрические поверхности методом химического осаждения из газовой фазы, активированной горячей нитью // *Письма В Журнал Технической Физики* – 2021. – Т. 47 – № 4 – С.49–51.
27. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Optical properties of nanocolumnar silver films obtained by pulsed laser deposition // *Journal of Physics: Conference Series* – 2021. – Vol. 1867 – P.012029
28. 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. – № 4 – С.585–590.
29. Starinskaya E., Nazarov A.D., Miskiv N., Starinskiy S. Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the evaporation of a suspended water droplet // *Heat Transfer Research* – 2022. – Vol. 53. – P. 43–56.
30. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Shukhov Y.G., Sulyeva V.S., Korolkov I. V., Volodin V.A., Kibis L.S., Bulgakov A.V. Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Vacuum* – 2022. – Vol. 199 – P.110929.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всерос. школа-конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2010, 2014, 2016, 2018, 2020); X Int. Conf. “Atomic and Molecular Pulsed Lasers” (Tomsk, Russia, 2011, 2013); 9th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies, (Golden Sands, Bulgaria, 2011); V и VI Всерос. конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине», (Новосибирск, 2013, 2015); Всерос. конф. «Современные проблемы динамики разреженных газов», (Новосибирск, 2013); XII Int. Conf. on Laser Ablation (Ischia, Italy, 2013); 14 Int. Symp. on Laser Precision Microfabrication, (Niigata, Japan, 2013); 4th Int. School on Lasers in Materials Science – SLIMS, (Venice, Italy, 2014); European Congress on Advanced Materials and Processes, (Warsaw, Poland, 2015); Сибирский теплофизический семинар, (Новосибирск, 2015, 2017, 2019, 2020, 2021, 2022); Int. Symp. Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies, (St. Petersburg, 2016); 10th Int. Conf. on Photoexcited Processes and Applications, (Romania, Brasov, 2016); Conf. on Laser and Electro-Optics CLEO/Europe (Munich, Germany, 2017); Int. Conf. on Photo-Excited Processes and Application /ICPEPA 11 (Vilnius, Lithuania, 2018); Russia-Japan Joint Seminar «Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling» (Novosibirsk, Russia); Российская национальная конф. по теплообмену/PHKT(2018, 2022 Москва, Россия), Spring Meeting The European Materials Research Society /EMRS19 (2019 Nice, France), IV Всерос. Конф. «Теплофизика и физическая гидродинамика» (2020, Ялта, Россия); 19th Int. Conf. Laser Optics/ICLO (2020 St. Petersburg, Russia); Asian School-Conf. on Physics and Technology of Nanostructured Materials (2020, 2022 Vladivostok, Russia); XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева "Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках (2021, Екатеринбург, Россия); 14th Int. Symp. on Particle Image Velocimetry (2021 Chicago, IL USA). Результаты диссертации были представлены в приглашенных докладах на конференциях: 27th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies /ALT'19 (2019 Prague, Czech Republic), VII Всерос. научн. конф. Теплофизика и физическая гидродинамика/ ТФГ2022 (2022 Сочи, Россия).

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация Старинского С.В. посвящена экспериментальному и численному моделированию взаимодействия лазерного излучения с веществом в различных окружающих средах. Особое внимание уделено вопросу тепломассообмена между облучаемыми материалами и окружающие

средой в условиях интенсивных фазовых переходов. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Решение о рекомендации работы к защите. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук «Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами» Старинского Сергея Викторовича представляет законченную научную работу, посвященную изучению теплофизических аспектов наносекундного лазерного синтеза перспективных материалов. Работа обладает новизной и высокой степенью апробации в научной литературе и на конференциях. Результаты работы имеют большое значение для развития научных основ теплофизики на микро и нано масштабах.

Работа «Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами» Старинского Сергея Викторовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Заключение принято на заседании семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук под руководством академика РАН Д. М. Марковича.

Присутствовало на заседании 59 человек, в том числе 2 академика РАН, 2 члена-корреспондента РАН, 20 докторов и 25 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» - 59 человек, «против» - нет, «воздерж.» - нет, протокол № 87/6-2022 от «24» октября 2022 г.



Председатель семинара
ИТ СО РАН

Маркович Д. М., д.ф.-м.н., академик РАН



Секретарь семинара
ИТ СО РАН