

Отзыв на диссертацию

Старинского Сергея Викторовича «Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами»

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация Старинского С.В. посвящена **решению проблемы** синтеза функциональных материалов с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности. При этом рассматриваются все возникающие при этом вопросы: абляция материала, дальнейшая эволюция продуктов абляции, осаждение последних на подложку, модификация мишени, влияние окружающей среды (в том числе долговременное), свойства модифицированных поверхностей и т.п. В основном используются экспериментальные методы исследования. Проведена большая работа по созданию соответствующего экспериментального стенда.

Следует отметить, что несмотря на все большую доступность квантовых излучателей фемтосекундной длительности, наносекундные лазеры остаются весьма перспективны в задачах осаждений тонких пленок, синтеза коллоидных растворов, текстурирования поверхностей, генерации плазмы. Хотя исследования в области взаимодействия лазерного излучения с веществом насчитывают не одно десятилетие, многие вопросы остаются открытыми. В частности, до сих пор не существовало единого представления о влиянии окружающей среды на процессы, сопутствующие лазерной абляции. В этом ключе область исследований, обозначенная в диссертации, является весьма актуальной, поскольку применения новых подходов к синтезу материалов, равно как и оптимизация имеющихся методик, невозможны без детального понимания фундаментальных аспектов.

Основные результаты полученные по теме диссертации имеют фундаментальное и практическое значения для развития лазерных технологий и заключаются в следующем:

1. Установлено, что для выбранных в исследовании металлов, рост тонких пленок при импульсном лазерном осаждении происходит по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича. Опираясь на полученный результат, предложены способы контроля над процессом роста, в частности, путем генерации кластерной фазы в лазерном факеле.
2. Предложен новый способ определения массовой толщины плазмонных наноструктурных пленок металлов произвольной морфологии путем измерения их пропускной способности

в УФ области спектра, когда оптические свойства наноструктур обусловлены взаимодействием излучения с валентными электронами.

3. Предложено новое объяснение причины гидрофилизации материалов при обработке их поверхности в режимах развитой абляции – обратный поток массы на поверхность приводит к формированию нанопористого слоя, обеспечивающего высокую смачиваемость поверхности.

4. Обнаружено, что в узком диапазоне условий облучения (длина волны 1064 нм, плотность энергии ~ 5 Дж/см², число импульсов ~ 50) на поверхности монокристаллического кремния образуются иерархическая микро/наноструктура. Предложен достоверный механизм ее формирования.

5. Показано, что при абляции металлов, погруженных в жидкость, ее вскипание происходит на временах меньших чем длительность лазерного импульса по механизму гомогенного зародышеобразования. Это приводит к существенному рассеянию части лазерной энергии, что объясняет отличие в порогах модификации тугоплавких металлов в воде и в воздухе 1.5 раза.

6. Впервые продемонстрировано экспериментально, что наноструктуры металлов могут образовываться при синтезе коллоидных систем в условиях, когда облучаемый материал не испаряется. Это дополняет имеющиеся представления о механизмах лазерной абляции веществ в жидкости.

Также представляет интерес методика определения распределения металлических наночастиц по размеру, основанная на измерении спектра оптического отклика. Представляет интерес развить эту методику на частицы другого состава, структуры и размера. Это может оказаться полезной в различных областях.

Следует подчеркнуть, что технологии, использующие изучаемые в диссертации физические процессы, имеют стратегическое значение. Уже в недалеком будущем они могут привести к кардинальным изменениям в медицине, химических технологиях (катализе), аналитике (определении присутствия вещества), создании поверхностей с заданными свойствами по отношению к взаимодействию с окружающей средой (отражению излучения, смачиванию, трению, адсорбции и т.п.).

Диссертация представляет большой интерес с точки зрения фундаментальных исследований. Отметим большое разнообразие физических явлений, вовлеченных во взаимодействие лазерного излучения с веществом.

Основные научные результаты диссертации Старинского С.В. **опубликованы** в 30 ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 10 из которых относятся к первому квартилю системы Scopus. Работа Старинского С.В. имеет широкую апробацию на российских и международных научных конференциях и семинарах. Следует заметить, что С.В. Старинский хорошо известен в среде специалистов по взаимодействию лазерного излучения с веществом в России и других странах.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Работа выполнена с применением различных методик, а результаты экспериментальных исследований, полученных автором, не противоречат друг другу и согласуются с другими работами и результатами выполненного автором математического моделирования.

Текст работы изложен научным стилем, хорошо структурирован, а разделы логически связаны между собой. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование. Содержание автореферата вполне соответствует тексту диссертационной работы.

Диссертация изложена на 234 страницах машинописного текста, включая 125 рисунка, 9 таблиц. Впечатляет библиографический список, насчитывающий 477 наименований работ.

Во Введении диссертации обосновывается актуальность исследования, определяется его цель и поставлены задачи. Также формулируется научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации включает пять разделов, в которых рассматривается использование наносекундной лазерной абляции для напыления тонких пленок и обработки поверхностей. Обсуждаются имеющиеся представления о механизмах лазерной абляции. Особое внимание уделено контролируемому изменению свойств смачивания материалов и импульсной лазерной абляции веществ в жидкости. В заключительном разделе определены цель и задачи диссертационной работы на основании нерешенных вопросов.

Во второй главе описываются экспериментальные и теоретические методы, используемые в работе. Приведено описание экспериментальных стендов и методик измерений. Описываются используемые в Диссертации математические модели.

Третья глава рассматривает результаты исследований лазерной абляции различных материалов в режимах осаждения тонких пленок. Представлены результаты масс-спектрометрии продуктов лазерной абляции серебра, золота и сплавов на их основе в

вакууме и атмосфере фонового газа. Установлено, что лазерный факел состоит преимущественно из атомов аблируемых металлов, однако, в отличие от Ag при абляции Au была найдена небольшая добавка димеров. Впервые получены данные о составе продуктов наносекундной лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе. Результаты масс-спектрометрического исследования продуктов абляции в фоновом газе продемонстрировали эффективное формирование малых кластеров Ag_n и Au_n (зарегистрированы частицы вплоть до Ag_8 и Au_{11}). Представлены результаты многостороннего изучения лазерной абляции серебра и золота с применением различных экспериментальных методик. Обсуждаются данные об аблируемой массе и ее угловом разлете в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Полученные данные использованы для верификации результатов численного моделирования. Описываются результаты времяпролетных измерений, которые позволили получить распределения по энергиям атомов серебра и золота при лазерной абляции. Было обнаружено, что средняя кинетическая энергия частиц растет с увеличением мощности лазера, но при достижении определенного значения рост начинает замедляться. Изучены процессы формирования пленок благородных металлов при их лазерном осаждении в вакууме и атмосфере фонового газа. Описываются различия в структуре пленок, полученных в вакууме и в фоновом газе. Рассматриваются оптические свойства наноструктурных пленок, полученных при различных температурах. Доказано, что морфология покрытия влияет на его оптические характеристики только в видимом диапазоне. При этом коэффициент пропускания в УФ-диапазоне определяется только массовой толщиной покрытия. Построена карта режимов синтеза наноструктурных пленок золота в зависимости от толщины покрытия и температуры синтеза. Проведен анализ вклада различных процессов на конечную морфологию покрытия.

В четвертой главе рассматривается исследование лазерного микро/наноструктурирования поверхностей при импульсной лазерной абляции в атмосфере фонового газа. Внимание уделяется контролируемому изменению свойств смачивания поверхностей. В первом разделе приводится сопоставление модификации поверхности монокристаллического кремния в воздухе пучками с различной длиной волны. Установлено, что пороги модификации кремния для рассматриваемых длин волн составляют разные значения в одноимпульсном и многоимпульсном режимах воздействия. Найденные значения порогов модификации были сопоставлены с теоретической оценкой в предположении, что модификация материала обусловлена его плавлением. Обнаруженное отличие в структуре лазерных кратеров, образовавшихся при абляции основной и второй гармоникой лазера,

обусловлено разницей в механизме поглощения излучения и, соответственно, в глубине прогрева мишени. Рассмотрено влияние условий воздействия на кремний пучками ИК диапазона. Показано, что при определенных плотностях энергии и числах импульсов формируется периодическая структура на поверхности материала. Установлено, что первые несколько десятков импульсов приводят к образованию трещин, которые распространяются к центру лазерного пятна. Дальнейшая обработка поверхности приводит к формированию микрохолмов на пересечении трещин. Предполагается, что периодические микрохолмы образуются в результате развития неустойчивости Рихтмайера-Мешкова в расплавленной стадии поверхности мишени. Показано, что обработка в воздухе приводит к изменению свойств смачивания поверхности, а супергидрофильные свойства кремния сохраняются в течение длительного времени. Обработка кремния может увеличить коэффициент теплоотдачи при кипении. Формирование нанопористой структуры на поверхности обработанного материала связано с потоком продуктов абляции на поверхность мишени после взаимодействия лазерного факела с фоновым окружением. Из результатов экспериментов следует, что даже незначительное увеличение фонового давления может привести к резкому изменению толщины покрытия. При давлениях более 100 Па продукты абляции практически не достигают поверхности подложки, а при давлении 60 Па осаждаемые покрытия представляют собой нанопористый слой SiO_2 . Также описывается влияние плотности энергии, числа импульсов и локального удаления осажденных продуктов на толщину нанопористого слоя. Предлагается метод создания бифильных поверхностей, основанный на локальном лазерном удалении нанопористого слоя и возвращении материала к исходному состоянию смачивания. Продемонстрирована перспективность данного подхода при создании бифильных поверхностей на примере обработки меди. Рассматривается химическая функционализация супергидрофильной кремниевой поверхности с помощью фторполимера. Показано, что нанесение тонких слоев фторполимера слабо влияет на морфологические характеристики поверхности. Предварительная лазерная обработка поверхности позволяет расширить максимальное достигаемое значение краевого угла смачивания до 160° . Представлены результаты исследования процесса растекания капель воды, падающих на поверхности с различным краевым углом смачивания. Описывается также создание бифильных поверхностей с локализованными пространственными переходами от гидрофильности к гидрофобному или супергидрофобному состоянию. Полученные материалы сохраняют свойства смачивания в течение длительного времени. Были подготовлены бифильные образцы для исследования процесса обтекания цилиндрических объектов.

В пятой главе описываются результаты исследования тепломассообменных процессов при импульсной лазерной абляции металлов в жидкости. Эксперименты проводились на Nd:YAG лазере с длиной волны 1064 нм. Образование частиц с бимодальной функцией распределения по размерам было установлено при рассмотрении благородных металлов, таких как серебро, золото и сплавы на их основе, а также олова. Полученные данные ПЭМ согласуются с результатами анализа оптических свойств коллоидных растворов. Был проведен расчет на базе теории Ми с учетом зависимости диэлектрической проницаемости металлической частицы от ее размера для определения вклада популяций частиц разных размеров в оптические свойства коллоидных растворов. Результаты моделирования были верифицированы сопоставлением расчетной массы частиц с данными весовых измерений металлического остатка после выпаривания несущей жидкости. Определены пороги модификации различных металлов при лазерном воздействии и представлено сопоставление результатов экспериментов и численного моделирования лазерного нагрева в воде и воздухе. Показано, что причиной модификации металлов является их плавление. Причиной наблюдаемых высоких порогов модификации в воде является образование парового слоя. В заключительном разделе рассматривается тепломассообмен при лазерном воздействии на олово в вакууме и в воде. Олово характеризуется значительной разницей между температурой кипения и плавления, что позволяет осуществить лазерное плавление без интенсивного испарения материала. Соответственно, наночастицы металла в растворе могут формироваться при меньшей плотности энергии, когда материал не достигает температур, достаточных для интенсивного испарения. Таким образом впервые показано, что испарение вещества не является необходимым механизмом для формирования мелкодисперсной фракции в растворе.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие **вопросы и замечания**

1. Есть погрешности изложения материала: корявые фразы, неточности формулировок, неправильно (с точки зрения языка) построенные фразы, опечатки. Например, в 3-х строках, следующих после формулы (1.1) время названо частотой, одно и то же обозначение используется для разных величин, неправильно сделана оценка (хотя конечный результат оценки правильный). Стр. 16: «в сравнении с более короткими пучками, когда возможно многофотонное поглощение». Многофотонное поглощение определяется скорее интенсивностью, которое при одной и той же энергии выше у коротких импульсов. «Релаксационные процессы протекают значительно быстрее в сравнении со скоростью поступления фотонов». Быстрее подразумевает, что они протекали за какое-то время, а стали протекать быстрее. Лучше говорить об изменении скорости поступления фотонов (а

630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 6, ФИЦ ИВТ

Телефон +7 (383) 330-61-50

Адрес электронной почты zukov@ict.nsc.ru

Наименование организации: Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий.

Я, Жуков Владимир Петрович, даю свое согласие ИТ СО РАН на обработку моих следующих персональных данных:

- фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, место работы, должность в целях размещения в информационно-телекоммуникационной сети и в единой информационной системе;

- паспортные данные, ИНН, СНИЛС, банковские реквизиты - в случае заключения договора возмездного оказания экспертных услуг по оппонированию диссертации для проведения бухгалтерских операций и налоговых отчислений.

Также данным согласием я разрешаю сбор моих персональных данных, их хранение, систематизацию, обновление, использование, а также осуществление любых иных действий, предусмотренных действующим законом Российской Федерации.

