

ОТЗЫВ

официального оппонента Кузма-Кичты Юрия Альфредовича
на диссертацию Старинского Сергея Викторович

“Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами”,

представленной на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук по специальностям 1.3.14 – Теплофизика и
теоретическая теплотехника

Актуальность темы диссертации. Использование лазерного излучения для синтеза новых материалов с уникальными свойствами, структурированных на микронном и субмикронном уровнях, представляет особый интерес. Действительно, импульсная лазерная абляция (ИЛА) конкурирует с химическим синтезом. ИЛА характеризуется высокой безопасностью, а в ряде случаев это единственный способ получения новых уникальных материалов.

Лазерный синтез материалов включает в себя такие технологии как осаждение тонких пленок, структурирование поверхностей, создание коллоидных систем, осаждение из газовой фазы и др. Для каждой технологии необходимо подбирать длительность импульса, длину волны, интенсивность излучения т.д. Так, для лазерного синтеза наноструктур перспективны импульсы наносекундной длительности, интенсивности до нескольких единиц ГВт/см^2 , охватывающие режимы плавления и развитой абляции.

Управление структуризацией вещества на микронном и субмикронном масштабах – сложная задача, для решения которой необходимо исследовать поглощение лазерного излучения, разогрев и абляцию облучаемого материала, разлет и конденсацию лазерного факела. Эти процессы определяются не только параметрами облучения и типом материала мишени, но также и фоновым окружением. Внешняя среда может существенно влиять на передачу излучения, кинетику испарения и разлета лазерного факела, динамику движения расплава поверхности. Описание усложняется в случае фазовых переходов, а также химического взаимодействия между продуктами абляции, поверхностью мишени и молекулами фона. При анализе лазерного воздействия в подобных условиях затруднено прямое наблюдение за протекающими сверхбыстрыми процессами. Поэтому, несмотря на длительную историю исследования, многие вопросы остаются невыясненными. Даже в случае лазерной абляции в атмосфере разреженного газа в режимах напыления тонких пленок до сих пор не ясно, где образуются наночастицы – в лазерном факеле или на подложке? Можно ли при этом управлять процессом, регулируя кластерный состав в факеле? Как влияет на разлет факела увеличение давления, насколько увеличивается доля возвращающегося вещества, как изменяются свойства обрабатываемой поверхности? При абляции веществ в жидкой среде до сих пор не ясна кинетика формирования лазерного факела, а также механизм формирования

мультимодального распределения наночастиц по размерам. Зачастую, поиск режимов оптимального воздействия осуществляется эмпирическим путем. Таким образом, исследование ИЛА в различных средах является крайне актуальным как для понимания взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для развития и оптимизации лазерного синтеза перспективных нано- и микроструктурированных материалов с уникальными свойствами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 статей в печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, из них 10 публикаций в журналах Q1 по системе Scopus, что свидетельствует о выдающихся способностях Старинского С.В., как ученого.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 234 страницах машинописного текста, включая 125 рисунка, 9 таблиц, библиографического списка из 477 наименований работ. Объем цитируемой литературы свидетельствует о бесспорной актуальности темы и настойчивости и последовательности С.В. Старинского в поиске.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассмотрены механизм наносекундой лазерной абляции, использование ее для напыления тонких пленок и имеющиеся представления по лазерной обработке поверхностей для управления их характеристиками, контролируемому изменению свойств смачивания материалов. Отмечены нерешенные вопросы в импульсной лазерной абляции веществ и определены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны детально экспериментальные и теоретические методы и подходы, используемые в работе, для измерения порогов модификации, отражательных характеристик мишеней; удаленной за импульс массы материала, ее углового распределения при разлете в вакууме; времяпролетной масс-спектрометрия продуктов абляции в вакууме и фоновом газе. Автор создал уникальный стенд для обработки поверхностей в различных средах и осаждения тонких пленок. В качестве мишеней использовал материалы Ag, Au, AgAu, AgAu₄, Cu, W, Sn, Si, Ge, абляция которых осуществлялась излучением основной (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник твердотельного Nd:YAG лазера с наносекундной длительностью импульса ~ 10 нс. Эксперименты провел для низких и умеренных плотностей энергии излучения на поверхности мишени (пиковых значений для пучка с гауссовым пространственным профилем) в широком диапазоне $F_0 = 0,1-20$ Дж/см²,

охватывающем режимы от десорбции до развитой абляции. Для изучения полученных образцов использовал все виды современного анализа: электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), фотоэлектронная спектроскопия (ФС), абсорбционная спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света. Взаимодействие капель жидкости с полученными функциональными поверхностями изучал с помощью специальной установки. При моделировании использовал тепловую модель (А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, *Кв. электрон.*, 1999), основанную на решении нестационарного уравнения теплопроводности, которая позволила определить динамику нагрева мишени, ее скорости плавления и испарения. Результаты измерения оптических свойств синтезированных материалов сопоставил с аналитическим решением задачи Ми о рассеянии электромагнитной волны на металлической сфере произвольного радиуса, помещенной в диэлектрическую среду (К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*, М.: Мир, 1986). Для учета взаимовлияния частиц выполнил численные расчеты методом конечных разностей с применением программного пакета Optiwave FDTD software (<http://optiwave.com>, 2016).

В третьей главе Старинский С.В. привел результаты исследования лазерной абляции различных материалов в режимах осаждения тонких пленок на основе времяпролетной масс-спектрометрии продуктов лазерной абляции серебра, золота и их сплавов в вакууме и атмосфере фонового газа. Показал, что лазерный факел состоит преимущественно из атомов аблируемых металлов, однако, в отличие от Ag при абляции Au нашел небольшую добавку димеров. Впервые с помощью масс-спектрометрической методики получил данные о составе продуктов наносекундной лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе. Показал, что наличие фонового газа создает благоприятные условия для формирования кластеров в лазерной плазме (А.В. Булгаков, *Дисс. д.ф.-м.н. 01.04.14, Новосибирск, 20*). Также с помощью результатов масс-спектрометрического исследования продуктов абляции в фоновом газе продемонстрировал формирование малых кластеров Ag_n и Au_n (зарегистрированы частицы вплоть до Ag_8 и Au_{11}). Данные о порогах модификации серебра и золота импульсами с длиной волны 532 нм получил с помощью двух различных подходов – при измерении зависимости площади лазерного пятна от энергии в пучке и при анализе отражательных характеристик и использовал их для верификации результатов численного моделирования. Показал, что расчетные пороги плавления металлов и полученные в моделировании зависимости испаряемой массы согласуются с измерениями при $F_0 > 9$ Дж/см², что свидетельствует о реализации отличного от испарения механизма уноса массы при меньших плотностях энергии. С помощью соотношения из работы (D.J. Krajnovich, *J. Chem. Phys.*, 1995) профили $N(\tau)$ преобразовал в распределения по энергиям, которые аппроксимировал распределением Максвелла-Больцмана. Используя корреляцию данных о динамике нагрева и испарения с результатами времяпролетных измерений, обнаружил, что из-за плазменной экранировки

рост максимальной температура поверхности T_s с увеличением F_0 замедляется и выходит на предельные значения.

В четвертой главе, исследуя лазерное микро/наноструктурирование поверхностей при ИЛА в атмосфере фоновых газов, особое внимание Старинский С.В. уделил контролируемому изменению свойств смачивания поверхностей. Сопоставив данные модификации поверхности монокристаллического кремния в воздухе пучками с длиной волны – ИК (1064 нм) и видимого диапазонов (532 нм), он обнаружил отличие в структуре полученных пятен в зависимости от размера лазерного следа и энергии пучка. Полученные пороги модификации оказались в согласии с известными представлениями (Д.С. Поляков, Е.Б. Яковлев, *Квант. Электрон.*, 2018; V.K. Arora, A.L. Dawar, *Appl. Opt.*, 1996; X. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2010). При изучении влияния условий воздействия на кремний пучками ИК диапазона автор обнаружил, что в узком диапазоне плотностей энергии $F_{av} = 3 - 5$ Дж/см² и количества лазерных импульсов 30 – 70 на поверхности материала формируется периодическая структура. В настоящей работе впервые показано, что исходные свойства смачивания материала при лазерной обработке без образования нанопористого слоя возвращающимися продуктами абляции сохраняются.

В пятой главе представлены результаты исследования тепломассообменных процессов при импульсной лазерной абляции металлов, погруженных в жидкость. Все эксперименты автор выполнил с использованием основной гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм и получил данные о синтезе коллоидных растворов при абляции тугоплавких мишеней – серебра, золота и сплавов на их основе, а также олова. На основе полученных данных установлено, что в рассматриваемых режимах лазерного воздействия в жидкости образуются частицы с бимодальной функцией распределения по размерам. Средний размер малой фракции частиц благородных металлов составляет ~9 нм и слабо зависит от плотности энергии лазерного излучения в исследованном диапазоне $F_0 = 6-20$ Дж/см². Размер частиц крупной фракции варьируется в диапазоне 50-200 нм, а их доля падает с увеличением F_0 .

В работе установлены зависимости коэффициента экстинкции растворов наночастиц золота, синтезированных при различных плотностях энергии излучения и показано, что пик плазмонного резонанса наблюдается на длине волны ~530 нм. Автор показал, что при уменьшении F_0 резонансный пик становится шире, а коэффициент экстинкции падает менее резко в длинноволновой части спектра, что связано с увеличением доли крупных частиц в растворе. Аналогичные результаты он получил для серебра и сплавов серебра с золотом. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции качественно согласуется с известными данными.

Новизна результатов

- Старинский С.В. получил новые данные о кластерном составе лазерного факела при абляции серебра, золота и их сплавов в вакууме и атмосфере инертного и кислородсодержащего фоновых газа и показал, что кластеры являются центрами конденсации для поступающих на поверхность атомов при формировании осаждаемого покрытия.
- Им впервые сопоставлена кинетика разлета продуктов абляции серебра, золота и их сплавов. Показано, что времяпролетные распределения атомов благородного металла идентичны при абляции простого вещества и сплава в вакууме лазерными импульсами с плотностью энергии 3-10 Дж/см².
- В работе обнаружено формирование периодической микроструктуры при облучении монокристаллического кремния 50-70 лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм в воздухе при плотностях энергии 3-6 Дж/см². Предложен механизм ее формирования.
- Экспериментально доказано, что гидрофилизация поверхности материалов при наносекундной лазерной абляции обусловлена возвращением продуктов абляции на мишень после взаимодействия с внешней средой.
- Показано, что увеличение необходимой интенсивности излучения для лазерного плавления тугоплавких металлов пучками наносекундной длительности при погружении в воду обусловлено тем, что вскипание жидкости происходит раньше, чем достигается температура плавления металла, а образовавшийся слой пара рассеивает до 50% падающего излучения.
- В работе проведено сравнение механизмов лазерной абляции металлов в различных средах на основании данных о массе аблированного вещества в зависимости от интенсивности излучения и впервые зарегистрировано образование коллоидных наночастиц металла в воде при облучении олова пучками с плотностью энергии < 3 Дж/см², недостаточной для испарения мишени.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежных методов диагностики, высокоточного оборудования, детальным анализом неопределенностей измерений. Полученные результаты аналитических расчетов и численного моделирования согласуются с данными проведенных экспериментов. Выбранные экспериментальные режимы характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с известными представлениями.

Теоретическая и практическая значимость. Научная значимость настоящей работы связана с развитием представлений о тепломассообмене при воздействии на материалы высококонцентрированными потоками энергии. Совокупность накопленных данных позволяет проследить последовательность протекающих процессов при наносекундном лазерном воздействии на вещество в различных средах, что практически невозможно для прямого экспериментального наблюдения. Полученные результаты

дополнили представления о механизмах наносекундной лазерной абляции в различных средах.

Практическая значимость работы заключается в предложенных подходах к созданию материалов с уникальными свойствами для прикладного использования. Продемонстрирована перспективность использования стойких супергидрофильных поверхностей, полученных при лазерной обработке, для интенсификации теплообмена. Созданы бифильные материалы для управления обтеканием в докавитационных режимах. Также к важным практическим результатам относится предложенный метод определения массовых толщин пленок серебра и золота по их оптическим свойствам.

Замечания по диссертационной работе:

1. На Рис. 2.10 представлена схема установки для импульсного лазерного осаждения тонких пленок металлов, используемая в работе. В тексте указано, что для предотвращения возникновения глубоких кратеров луч лазера сканировал поверхность мишени. Однако, из представленного описания не совсем ясно, как это осуществлялось.
2. Вызывает вопрос результат моделирования лазерного нагрева мишени, представленный на Рис. 3.15, а. Для плотности энергии 7 Дж/см^2 расчетная зависимость температуры от времени пересекает кривую для 5 Дж/см^2 . Чем обусловлено такое поведение кривой охлаждения?
3. В работе исследованы характеристики осаждаемых плазмонных покрытий и их оптические свойства. Однако недостаточно описаны спектры пропускания пленок золота на кварце, представленные на Рис. 3.32. Как видно, наблюдаются немонотонные зависимости спектров от температуры синтеза покрытий.
4. В пп. 4.7. обсуждаются подходы к созданию бифильных поверхностей, путем локального удаления гидрофобизирующего агента с гидрофильной поверхности. Это предлагается выполнить с использованием многоимпульсного режима лазерного воздействия. Однако при одноимпульсном воздействии можно было бы ожидать уменьшения длительности обработки. Эта возможность не обсуждается.
5. При анализе порогов модификации для материала в пп. 5.2. представлены результаты исследования только для конкретных размеров лазерного пучка. Но степень фокусировки лазерного пучка может повлиять на результаты этих измерений? На Рис. 5.11 данные о порогах модификации вводят в заблуждение – так на (а) надпись - $1,1 \text{ Дж/мм}^2$, на (б) - 1 Дж/см^2 , на (в) - $0,11 \text{ Дж/см}^2$. Из-за чего различия не обсуждается? В таблице 5.1 представлены данные по порогам модификации, но не указаны единицы измерения.

Закключение

Несмотря на сделанные замечания работа Старинского Сергея Викторовича производит отличное впечатление. Она выполнена на очень высоком уровне, полна творческих находок. Достоверность результатов подтверждается постоянно, где это возможно, ссылками на известные исследования. И только одно обстоятельство удивляет – отсутствие в работе патентов. Тема диссертации, ее содержание соответствуют паспортам специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Старинского Сергея Викторовича **“Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами”**, является законченной научно-квалификационной работой и отвечает критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013г. №842, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальностям 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Официальный оппонент –

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры инженерной
теплофизики

Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
университет «МЭИ», лауреат премии
Правительства РФ в области науки и
техники

Кузма-Кичта Юрий Альфредович

11.04.2023

Почтовый адрес: 111250, г. Москва, ул Красноказарменная, д.14, стр.1

Адрес электронной почты: kuzma@itf.mpei.ac.ru

Телефон: +7(495)362-76-74

Подпись Кузма-Кичты Ю.А. заверяю:

