

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

представленную к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Актуальность темы диссертации

Лазерные технологии достаточно интенсивно используются в различных отраслях промышленности и в медицине. Достигнут, можно сказать, высокий уровень надежности результатов лазерного воздействия на вещества самой различной природы и материалы. Среди широкого спектра «лазерных технологий» есть уникальные по эффективности достигаемых результатов. Но все (или почти все) достижения при практическом использовании различных вариантов лазерной техники и лазерного воздействия являются следствием реализации подходов, которые с большой или меньшей степенью адекватности определения можно назвать эмпирическими (во многих случаях без всякого преувеличения). Для подавляющего большинства лазерных технологий не разработаны не только теоретические, но даже и физические основы процессов, протекающих на поверхности, например, образца металла, в тонком прилегающем к этой поверхности слое материала, а также вблизи этой поверхности во внешней среде (вакуум, газообразной или жидкой). Также состояние научных основ лазерных технологий обусловлено, в основном, объективными причинами.

Основная, скорее всего, заключается в том, что происходящие в материалах (или веществах) физические процессы (плавление, деструкция, испарение, конденсация, кристаллизация) не могут быть в полной мере описаны с использованием понятийного или математического аппарата механики сплошной среды при интенсивном воздействии лазерного излучения. Необходимо привлечение элементов теории физики твердого тела. Последнее в подавляющем большинстве реальных задач пока невозможно в связи с отсутствием специалистов, хорошо ориентирующихся в этих двух отраслях фундаментального знания.

Примеров, подтверждающих последнее заключение, можно приводить много, но, вполне возможна убедительность одного, относящегося к анализу наиболее часто встречающегося при реализации лазерных технологий физического процесса – испарения. Уже многие десятилетия мировое научное сообщество использует для описания процессов испарения жидкостей (или растворов) и конденсации паров математическое выражение закона Герца-Кнудсена-Ленгмюра, в котором главным параметром, определяющим достоверность математического моделирования процессов испарения или конденсации, является коэффициент аккомодации (конденсации, испарения). Значение этого коэффициента определяется для каждого сочетания «жидкость (расплав) – внешняя среда» экспериментально. Соответственно,

все теории процессов, протекающих при реализации лазерных технологий с использованием фазовых переходов являются в лучшем случае полуэмпирическими.

Такое состояние дел, скорее всего, обусловлено недостаточным объемом достоверных экспериментальных данных об основных закономерностях физических (в первую очередь) процессов (хотя во многих случаях важную роль играют и химические, что еще больше усложняет постановку и решение необходимых для практики задач), протекающих при воздействии лазерного излучения на материалы и вещества. По этой причине тема диссертации С.В. Старинского, целью которой является установление закономерностей тепломассообменных процессов при наносекундном лазерном синтезе функциональных материалов в вакууме, фоновом газе и жидкости, безусловно актуальна.

Общая характеристика диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списков принятых сокращений и литературы. Рукопись содержит 234 страницы текста, включая 125 рисунков и 9 таблиц. Список литературы включает 477 наименований.

Во введении автор диссертации вполне убедительно обосновывает актуальность проведенных им фундаментальных исследований, формулирует цель и задачи работы, выделяет новизну и практическую значимость полученных им при выполнении диссертационного исследования результатов. Во введении также сформулированы основные выносимые на защиту результаты экспериментальных и теоретических исследований в виде защищаемых положений.

В первой главе представлены результаты выполненного автором анализа литературы по механизмам наносекундной лазерной абляции, технологиям напыления тонких пленок с использованием наносекундной лазерной абляции, лазерной обработки поверхностей, импульсной лазерной абляции веществ и материалов в жидкости. В завершающей части этой главы выделены нерешенные, по мнению автора, задачи и сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных и теоретических методов, использовавшихся при работе над диссертацией. Автор применил самые современные методики и подходы при решении задач диссертации (например, методики анализа полученных образцов – электронная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, абсорбционная спектроскопия и др.).

В третьей главе приведены результаты исследований лазерной абляции нескольких достаточно широко использующихся в ряде отраслей материалов в режиме осаждения тонких пленок в вакууме и в атмосфере фонового газа. Определен состав продуктов наносекундной лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе. Установлено эффективное формирование малых кластеров золота и серебра при столкновении с молекулами фонового газа. Показана возможность контроля состава лазерной плазмы при осаждении тонких пленок сложного состава, отличного от состава металла, использующегося в качестве мишени. Также установлено, что общая

эффективность образования кластеров при абляции сплавов в фоновом газе ниже, чем при абляции чистых металлов в тех же условиях. Установлено, что формирование структур наноразмерной толщины при лазерном осаждении на поверхности происходит в результате диффузии осажденных атомов, имеющих высокую подвижность на поверхности, с последующей нуклеацией. Предложен метод определения толщин плазменных покрытий по данным о коэффициенте пропускания тонких пленок серебра и золота. Получена карта режимов осаждения золота в диапазоне толщин от одного до восьми нанометров и температурах от 20°С до 800°С. Зарегистрирован эффект проникновения атомов золота через слой естественного окисла кремния при температурах выше 500°С.

В четвертой главе приведены результаты исследований лазерного наномикроструктурирования поверхностей при импульсной лазерной абляции в атмосфере фонового газа, а также анализу контролируемого изменения свойств смачивания поверхностей. Установлено, что модификация кремния в моноимпульсном режиме воздействия происходит в результате плавления поверхности при плотностях энергии 1,7 Дж/см² при длине волны 1064 нм и 1 Дж/см² при 532 нм. Установлено, что характерная глубина модификации для типичного режима воздействия составляет около 10 мкм, а на этапе кристаллизации происходит растрескивание поверхности вдоль кристаллической ориентации монокристалла. Экспериментально установлено формирование периодической микроструктуры при облучении монокристаллического кремния лазерными импульсами (от 50 до 70) с длиной волны 1064 нм в воздухе при плотностях энергии 3-6 Дж/см². При этом установлено, что микроструктура не может быть получена при абляции материала в вакууме или в инертном фоновом газе. Показано, что обработка определенных участков поверхности в выделенном по результатам экспериментов режиме обеспечивает достижение супергидрофильного состояния поверхности, сохраняющегося в течение длительного времени. По результатам экспериментов в условиях наносекундной лазерной гидрофилизации металлов в вакууме и в воздухе показано, что достижение гидрофильных и супергидрофильных состояний обусловлено возвращением продуктов абляции на обрабатываемую поверхность и не может быть достигнуто в вакууме. Введен в рассмотрение параметр, определяющий режим обработки по смещению пучка и диаметру области модификации.

Пятая глава посвящена представлению результатов исследований тепломассообменных процессов при импульсной лазерной абляции металлов, погруженных в жидкость. Получены экспериментальные данные о порогах модификации группы металлов, исследовавшихся в диссертации, и их сплавов в воде и в воздухе. Показано, что модификация исследовавшихся образцов металлов и сплавов происходит в результате плавления поверхности. Также показано, что пороги модификации тугоплавких металлов в воде выше на ~60% по сравнению с этой характеристикой в воздухе, а для олова ниже. Проведено численное моделирование тепломассообмена при воздействии на металлы наносекундных лазерных импульсов в воде и в воздухе. По результатам моделирования предложен механизм комплекса

процессов тепломассопереноса, протекающих в рассматриваемых сложных условиях теплообмена. Установлен экспериментально эффект уноса массы олова в жидкости при существенно меньших по сравнению с воздухом плотностях энергии. Сформулирована гипотеза по механизму этого сложного эффекта.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационного исследования С.В. Старинского.

Общая методология и методика исследования

Методики исследований, применяемые в диссертации, включают в себя совокупность экспериментальных и теоретических подходов к изучению тепломассообменных процессов, происходящих при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами. Автор диссертации разработал методики экспериментальных исследований процессов, протекающих при воздействии лазерных импульсов на поверхность образцов металлов и сплавов (мишеней, по терминологии автора) и создал экспериментальный стенд, оснащенный аппаратурой, обеспечивающей на современном уровне регистрацию основных характеристик исследовавшихся в диссертации физических процессов. Также автор использовал современные методики анализа поверхностных слоев образцов и продуктов лазерной абляции после экспериментов (электронная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, абсорбционная спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света). При разработке методик экспериментальных исследований и анализа результатов экспериментов автор диссертации использовал современные представления о процессах тепломассообмена в условиях лазерной абляции металлов. При планировании, проведении экспериментальных исследований и обработке результатов автор провел анализ неопределенностей результатов экспериментальных исследований. По результатам выполненных экспериментов С.В. Старинский сформулировал группу физических моделей и гипотез о механизмах переноса массы, импульса и энергии в условиях наносекундного лазерного воздействия на функциональные материалы. При этом выводы и заключения автора соответствуют современным представлениям о физике лазерной абляции металлов и сплавов. Теоретические исследования С.В. Старинский провел с использованием достаточно представительной математической модели. Для решения сформулированной в диссертации задачи математической физики автор использовал современные численные методы, хорошо апробированные при решении большого числа нелинейных нестационарных задач тепломассопереноса в условиях интенсивных физических превращений (плавление, испарение, конденсация). Результаты численного моделирования, приведенные в диссертации прошли процедуру верификации. Результаты численных исследований автором достаточно убедительно обоснованы.

Научная новизна полученных результатов.

С.В. Старинским получена большая группа результатов экспериментальных и теоретических исследований, в полной мере соответствующих критерию новизны и опубликованных в журналах РАН, а также в авторитетных международных периодических изданиях.

По мнению оппонента наиболее значимыми из них являются следующие.

1. Установленные экспериментально основные закономерности процессов синтеза наноструктурированных пленок золота и серебра методом лазерной абляции наносекундными импульсами умеренной интенсивности в вакууме и в фоновом газе низкой плотности.
2. Обосновано формирование наноструктур на поверхности подложки, а не в лазерном факеле, состоящем преимущественно из атомов.
3. Установлены экспериментально пороговые значения плотности энергии излучения для модификации кремния, золота и серебра и их сплавов, а также олова и меди при наносекундном лазерном воздействии.
4. Предложен новый способ определения толщины плазмонных наноструктурных пленок металлов произвольной морфологии путем измерения их пропускной способности в ультрафиолетовой области спектра.
5. Установлены экспериментально условия лазерного воздействия на нанокристаллический кремний, обеспечивающие формирование периодической микроструктуры.
6. Обосновано экспериментально, что наносекундная лазерная обработка меди, олова кремния на воздухе в условиях развитой абляции приводит к гидрофилизации поверхности. Установлено, что изменение свойств смачиваемости обусловлено обратным осаждением продуктов абляции на поверхности металлов.
7. Установлено формирование коллоидных наночастиц в процессе воздействия лазерного излучения на металл, погруженный в жидкость, при плотностях энергии в пучке, недостаточных для достижения развитого испарения.
8. Показано, что минимальные значения плотности энергии излучения для лазерной модификации поверхности достаточно тугоплавких металлов в воде почти в полтора раза выше, чем соответствующие значения в воздухе. Сформулирована гипотеза о механизме этого эффекта.
9. Обоснована перспективность применения химически функционализированных лазерно-структурированных поверхностей в задачах интенсификации теплообмена при кипении, управлении гидродинамикой при обтекании поверхности сплошным потоком и при падении капель.

Степень обоснованности и достоверности результатов научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность полученных автором диссертации результатов и, соответственно, основных защищаемых положений и выводов обоснована логической связью всех этапов диссертационного исследования. Выполнен большой объем

сложных по постановке, регистрации основных характеристик исследованных процессов и обработке результатов экспериментальных исследований тепломассообменных процессов в условиях лазерной абляции металлов и сплавов. Для регистрации основных характеристик исследованных процессов использовались как хорошо известные методики и алгоритмы, так и разработанные автором диссертации. Эксперименты в идентичных условиях выполнялись несколько раз с целью обеспечения возможности статистической обработки результатов измерений и вычисления неопределенностей (ошибок по старой терминологии). Все основные выводы сформулированы автором на основании детального анализа и последующего обобщения результатов выполненных экспериментов и численного моделирования.

Практическая значимость.

По мнению оппонента диссертационное исследование С.В. Старинского при всей его фундаментальности имеет и достаточно значимое практическое значение. В настоящее время во многих организациях и учреждениях при отработке новых лазерных технологий в качестве научной базы для проведения опытно-конструкторских работ достаточно часто используют разного рода коммерческие пакеты, разработчики которых утверждают об огромных возможностях таких пакетов. В тоже время пока при попытках решения конкретных задач в области анализа процессов взаимодействия лазерного излучения с веществами и материалами с использованием таких пакетов возникают проблемы при попытках математического моделирования процессов тепломассопереноса, описание которых в структуре коммерческих пакетов или невыполнимо, или проводится очень поверхностно. Результаты достаточно уникальных экспериментов, приведенных в рукописи диссертации С.В. Старинского, могут стать основой для верификации пакетов, в которых декларируется решение задач лазерной абляции материалов и веществ.

Замечания по диссертационной работе.

1. Эксперименты автора диссертации выполнены для объектов (мишеней), изготовленных из серебра, золота (в основном), а также меди, вольфрама, кремния, германия и олова. Логика выбора драгметаллов в качестве объектов исследования не очевидна для неспециалиста, в рукописи же нет убедительного обоснования того как полученные для золота и серебра результаты можно перенести, например, на самый распространенный материал сталь, или алюминий.

2. Принятый во всех экспериментах автора временной профиль лазерного импульса, возможно, является оптимальным для технологий наносекундного лазерного воздействия, но в тексте рукописи нет обоснования этой возможной оптимальности. Остается открытым вопрос как о минимально целесообразной продолжительности импульса, так и о максимально допустимой.

3. При анализе неопределенности измерений (стр.58-59) не используются термины случайные и систематические (методические). Но из содержания подраздела

2.2.7 следует, что, скорее всего, автор анализирует систематические ошибки (по старой терминологии) или неопределенности (по новой). Описание в явном виде случайных погрешностей экспериментов в рукописи нет.

4. Постановка задачи лазерной абляции выполнена в одномерной постановке без обоснования такого подхода. В тоже время известны результаты математического моделирования процессов взаимодействия лазерного излучения с материалами в плоской и пространственной постановках задач теплопроводности, которые иллюстрируют значимое влияние процессов теплопроводности в поперечном (радикальном в случае цилиндрической системы координат) направлении.

5. При постановке задачи лазерной абляции используется подвижная система координат, начало которой привязано к фронту испарения. Но в этой задаче две подвижные границы (плавления и испарения), скорость движения которых могут достаточно существенно отличаться. В рукописи нет обоснования правомерности использования при решении задачи лазерной абляции подвижной системы координат.

6. Лазерный нагрев моделируется объемным источником в уравнении (2.6). В подавляющем большинстве постановок задач тепловой поток лазерного излучения задается на границе раздела «материал – внешняя среда» в связи с тем, что большинство функциональных материалов являются непрозрачными (например, золото и серебро). В рукописи отсутствует объяснение такого нестандартного, мягко говоря, подхода к постановке задачи.

Сделанные замечания не снижают высокой в целом оценки научной и практической значимости результатов диссертации С.В. Старинского.

Тема диссертационного исследования соответствует паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Автореферат по своему содержанию соответствует содержанию рукописи диссертации.

Основные результаты диссертационного исследования С.В. Старинского опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций.

Оформление диссертации в целом соответствует современным требованиям по подготовке рукописей и авторефератов докторских диссертаций.

Диссертация С.В. Старинского является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно, содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований, соответствующих критерию новизны, и представляет собой новые крупные достижения в развитии научного направления «Тепломассоперенос в условиях интенсивного теплового воздействия на вещества и материалы».

Заключение о соответствии диссертации критериям.

На основании анализа содержания рукописи и автореферата диссертации можно сделать заключение, что диссертация С.В. Старинского «Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами»

соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (ред. от 01.10.2018), а её автор Старинский Сергей Викторович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент:

Профессор Научно-образовательного
центра И. Н. Бутакова, Инженерной
школы энергетики Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»
(адрес организации: 634050, г. Томск,
пр. Ленина, 30; сайт: <https://tpu.ru/>,
телефон: +7 (3822) 60-63-33, +7
(3822) 60-64-44, e-mail: tpu@tpu.ru)
доктор физико-математических наук
(01.04.14 - Теплофизика и молекулярная
физика), профессор
26.04.2023



Кузнецов Гений Владимирович

Подпись Г.В. Кузнецова заверяю

Ученый секретарь
исследовательского
политехнического
кандидат технических наук

Национального
Томского
университета.



Кулинич Е. А.

Я Кузнецов Гений Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации С.В. Старинского, и их дальнейшую обработку.