

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Старинского Сергея Викторовича

"Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в режимах синтеза наноструктур",

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа Старинского С.В. является примером исследований в интенсивно развивающейся области естествознания - физике высоких плотностей энергии, одной из задач которой является изучение процессов и явлений при интенсивном лазерном воздействии на вещество.

Обсуждаемой работой диссертант защищает результаты изучения импульсной лазерной абляции благородных металлов, используемой для формирования наноструктур и наноматериалов. Исследование с единых позиций создания подобных нанообъектов при лазерной абляции в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма необходимым.

Учитывая важность поставленной задачи и крайнюю потребность в такого рода информации, избранная тема диссертации представляется актуальной и несомненно имеющей практический интерес.

Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список литературы. Построение диссертации представляется достаточно логичным, а ее структурирование по вопросам синтеза наноструктур при лазерной абляции в различных средах вполне оправдано.

Далее рассмотрим наиболее важные результаты диссертанта.

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, раскрывается цель работы, формулируется научная новизна, отмечается практическая значимость полученных результатов, определяются основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации приводится обзор основных свойств и областей применения материалов на основе наноструктур золота, серебра и их сплавов, дано описание основных способов получения наноструктур на основе золота и серебра; проанализированы их достоинства и недостатки. Большое внимание уделено описанию импульсной лазерной абляции серебра и золота, как метода напыления тонких пленок и синтеза коллоидных растворов. Освещены основные моменты, связанные с взаимодействием излучения с металлами, представлены теплофизические аспекты лазерного нагрева и испарения, проанализировано современное состояние исследований в области лазерного синтеза наноматериалов на основе благородных металлов. В заключении к главе обозначены нерешенные вопросы по теме исследования.

Вторая глава работы посвящена описанию объектов исследования, а также экспериментальных и теоретических подходов и методов, используемых в работе. В качестве мишеней использовались массивные образцы из золота, серебра и их сплавов, абляция которых осуществлялась излучением основной и второй гармоник неодимового лазера с длительностью импульса 9 нс и 7 нс. Эксперименты были проведены для плотностей энергии излучения на поверхности мишени, лежащих в диапазоне от 0.1 до 20 Дж/см². Автор приводит сведения об экспериментальных стендах и методиках измерения изучаемых параметров. Также описаны экспериментальные стенды для лазерного напыления тонких пленок металлов и синтеза коллоидных растворов. Кроме того представлены методы анализа синтезируемых материалов и описаны используемые в работе расчетные модели: тепловая модель, стандартная теоретическая модель на базе полной теории Ми и др.

В третьей главе описываются основные закономерности импульсной лазерной абляции благородных металлов в вакууме в режимах синтеза наноструктур.

В первом разделе этой главы методом времяпролетной масс-спектрометрии установлены состав и динамика разлета продуктов абляции серебра, золота и их сплавов. Обнаружено, что основным продуктом абляции являются атомы исходных веществ. В продуктах абляции золота обнаружены димеры; кластеры же в продуктах абляции серебра и сплавов благородных металлов не зарегистрированы. Атомы золота и серебра обладают близкими кинетическими энергиями, также как и димеры золота, что свидетельствует о том, что димеры эмитируются с поверхности мишени, а не формируются при конденсации в факеле. Установлено, что наличие в мишени второго компонента не влияет на разлет каждой из частиц. Сделано предположение, что испарение золота и серебра под действием лазерного импульса происходит не одновременно (неконгруэнтно) и, соответственно, эти компоненты при разлете разнесены в пространстве.

Во втором, третьем и четвертом разделах данной главы представлены результаты многопараметрического исследования процесса лазерной абляции исследуемых металлов: приведены данные о глубинах абляции серебра и золота в зависимости от плотности энергии излучения на поверхности мишени; измерено значение пороговой плотности энергии облучения, при которой начинается плавление серебра и золота; определено угловое распределение потока частиц факела, которое при абляции в вакуум, слабо зависит от интенсивности излучения.

В пятом разделе главы приведены результаты численного моделирования процесса лазерного испарения серебра и золота. В расчетах также получена обширная информация о динамике нагрева, плавления и испарения мишеней в рассматриваемых условиях. Автор делает вывод, что полученные в расчете максимальные значения температуры поверхности меньше 0.9 критической температуры материала. Полученные расчетные данные позволили сопоставить измеренные кинетические энергии частиц лазерного факела с их тепловыми энергиями, а также оценить возможность конденсации нанообъектов в расширяющемся факеле. На основе сопоставления с имеющимися данными по формированию кластеров серебра в сверхзвуковых струях показано, что в рассматриваемых условиях абляции в вакууме атомы при разлете испытывают недостаточное число столкновений для образования кластеров.

В шестом разделе представлены результаты исследования лазерного напыления пленок серебра и золота методом лазерной абляции в вакууме. Синтез пленок осуществлялся путем осаждения на подложки продуктов абляции, когда эмиссия микрокапель пренебрежимо мала. Число лазерных импульсов для синтеза пленок варьировалось в диапазоне от 3 тысяч до 20 тысяч. На основании совокупности полученных экспериментальных и теоретических данных сделано заключение, что наблюдаемые наноструктуры формируются не в лазерном факеле, а на поверхности подложки по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича, когда наноструктуры растут в результате присоединения осаждаемых атомов и адатомов, мигрирующих по поверхности подложки, к зародышам кристаллической фазы. Показано, что управлять средним размером наночастиц можно путем изменения температуры синтеза пленок.

Наконец, в седьмом разделе этой главы анализируется эмиссия микрокапель с поверхности мишеней, наблюдаемая при низких плотностях энергии облучения. Предполагается, что вынос микрокапель обусловлен развитием гидродинамической неустойчивости поверхности мишени в период ее расплавленного состояния. На основе расчетных данных по динамике плавления серебра найдено, что характерное ускорение расплава составляет $\sim 3 \cdot 10^{10}$ м/с². В результате на поверхности формируются волны с высокой кинетической энергией, обеспечивающей отрыв микрокапель.

В **четвертой главе** рассмотрены основные закономерности импульсной лазерной абляции благородных металлов и их сплавов в атмосфере фоновых газов.

В первом разделе этой главы обсуждаются результаты исследования состава лазерного факела методом времяпролетной масс-спектрометрии. Наличие фонового газа создает благоприятные условия для формирования кластеров в лазерной плазме. В газе, в отличие от абляции в вакууме, наблюдается эффективное формирование малых кластеров поскольку их суммарная концентрация в факеле достигает 10% от общего числа частиц. Обсуждается возможность управления составом продуктов абляции путем подбора соответствующего фонового газа. Найдено, что присутствие в фоновом газе кислорода приводит к формированию оксидных кластеров серебра и золота различной стехиометрии. При абляции поверхности сплава в фоновом газе продолжительность столкновительной фазы разлета увеличивается, при этом более быстрые серебряные частицы тормозятся газом, что приводит к их частичному перемешиванию с атомами и кластерами золота. В результате, помимо гомоатомных кластеров серебра и золота, в лазерной плазме наблюдаются биметаллические кластеры, содержащие оба металла в различном соотношении. Тем не менее, общая эффективность образования кластеров при абляции сплава в фоновом газе ниже, чем при абляции чистых металлов в тех же условиях, поскольку для сплава общая концентрация кластеров в факеле не превышает 1-2 % от общего числа испаренных частиц.

Во втором разделе главы обсуждаются процессы формирования пленок благородных металлов при их лазерном синтезе в атмосфере фонового газа. Морфология полученных пленок существенно отличается от случая абляции в вакууме. Пленка, синтезированная в инертном газе, обладает ярко выраженной островковой структурой с резкими границами, что свидетельствует о разных механизмах формирования пленки в вакууме и фоновом газе. На основе данных масс-спектрометрического исследования сделан вывод, что металлические кластеры, эффективно образующиеся в факеле при абляции в фоновом газе, при осаждении на подложку играют роль центров нуклеации и являются зародышами наноструктур. В результате эффективность формирования наноструктур значительно выше, чем при абляции в вакууме, когда часть атомов остается на поверхности, заполняя границы между наночастицами. Найдено, что температура синтеза существенно влияет на морфологию получаемых пленок. Также были синтезированы наноструктурные пленки серебра и золота в кислороде. Пленки схожи по морфологии с теми, что синтезированы в атмосфере аргона при том же давлении.

В **пятой главе** рассмотрены основные закономерности синтеза коллоидных растворов серебра, золота и их сплавов методом импульсной лазерной абляции в жидкости.

В первом разделе данной главы обсуждаются результаты измерений порогов модификации (повреждения) поверхностей благородных металлов и их сплавов при облучении в воздухе и в воде. Установлено, что для модификации чистых металлов в любой окружающей среде требуется большая плотность энергии излучения, чем для сплавов. Показано, что модификация поверхности металлов обусловлена их плавлением.

Найдено, что пороги модификации всех материалов в воде существенно, примерно в 1.5 раза, выше соответствующих значений в воздухе. Предложено объяснение наблюдаемых высоких порогов лазерной модификации в воде, основанное на том, что в воде часть энергии лазера не достигает поверхности мишени вследствие эффектов рассеяния, в основном на границе раздела пар-жидкость после формирования парового слоя.

Второй и третий разделы главы посвящены исследованию лазерного синтеза коллоидных растворов, а также анализу их оптических свойств. При лазерной абляции мишеней, погруженных в жидкость, в последней эффективно формируются наночастицы. Установлено, что для рассматриваемых условий абляции распределение частиц по размерам носит бимодальный характер: в растворе присутствуют две популяции мелких и крупных

частиц сферической формы. Для определения вклада популяций частиц разных размеров в оптические свойства коллоидных растворов был проведен расчет на базе полной теории Ми. Было показано, что смещение положения резонансного пика для случая абляции сплавов пропорционально содержанию золота в мишени, следовательно, при абляции сплавов формируются сплавные частицы, причем их стехиометрия совпадает с мишенью. Идентичность составов мишени и синтезированных наночастиц свидетельствует об их прямой эмиссии с поверхности облучаемой мишени при разбрызгивании расплавленного металла под действием пара жидкости.

В четвертом разделе этой главы сопоставляются механизмы формирования наноструктур при импульсной лазерной абляции в различных средах. Определены общие тенденции и принципиальные различия, которые необходимо учитывать при синтезе наноматериалов методом импульсной лазерной абляции.

Оценивая диссертацию в целом следует заключить, что автором выполнен значительный объем весьма сложного и трудоемкого лазерного эксперимента, им использован обширный арсенал классических и современных методов диагностики вещества при высоких концентрациях энергии. Получен богатейший экспериментальный материал, обладающий неоспоримой новизной. Достоверность выполненных исследований не вызывает сомнений.

Несомненную значимость для науки и практики имеют следующие результаты диссертации:

- установлены закономерности формирования наноструктур в различных средах,
- определена роль кластеров лазерного факела в формировании наноструктур,
- установлены состав и динамика разлета продуктов абляции при различных режимах лазерного облучения,
- впервые установлены корреляции между параметрами осаждаемых при лазерном синтезе частиц и свойствами наноструктурных пленок.

Также определено какие механизмы уноса вещества при импульсной лазерной абляции реализуются в различных средах, что является решением задачи, имеющей существенное значение для соответствующей отрасли знаний (Теплофизика и теплотехника) и свидетельствует о выполнении соискателем критериев, установленных **пунктом 9 Положения о порядке присуждении учёных степеней.**

Одним из главных итогов работы является разработка рекомендаций по оптимизации условий (выбору режима) лазерного синтеза наноматериалов и наноструктур на основе благородных металлов, широко применяемых в оптоэлектронике, катализе, фотовальтаике, медицинских приложениях, для создания высокоэффективных сенсоров, в т.ч. биосенсоров, что позволяет указать конкретные пути использования результатов диссертации.

К замечаниям по работе можно отнести следующие:

1. Во втором пункте заключения указано: «Определены минимальные значения плотности энергии излучения для лазерной модификации поверхности...» и далее по тексту. Но нигде в данном пункте не приводится цифровых оценок этих порогов, даже их порядок. Это неправильно, поскольку достоинство диссертационного исследования как раз связано с получением конкретных цифровых параметров.
2. В пункте 5 заключения и других местах диссертации указано: «Предложен метод определения размеров и концентраций отдельных популяций наночастиц...», который «может быть использован при разработке оптических приборов контроля за процессом изготовления коллоидных растворов...». Однако внутри диссертации (в частности, в соответствующем разделе 5.3) нет никакой информации о новом методе. На странице 96 упоминается способ, используемый в работе, с привлечением расчета на базе полной теории Ми, имеющий погрешность 30%. Как этот способ с такой

погрешностью может быть трансформирован в метод, используемый для оптических приборов контроля, неясно.

3. На странице 27 диссертации в последнем абзаце указано: «Доминирующий механизм наносекундной абляции – нормальное тепловое испарение...». Здесь же, по тексту абзаца, этот механизм рассматривается, как некоторая альтернатива процессам, протекающим при воздействии на мишени импульсов фемтосекундного лазера, когда «...в металле реализуются метастабильные состояния...». Это не так, если подключить углубленное рассмотрение теплофизики быстропротекающих процессов.

В тексте работы приводятся данные, что нагрев мишеней из благородных металлов лазерным импульсом проводится до температуры ниже критической. Но для таких температур не реализуется простой нагрев, переводящий твердотельный образец в область стабильной газовой фазы.

Более точно в этом случае: согласно, например, фазовой диаграммы золота (Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Phys. Rev. Lett. 2009, **103**, 195002), по фазовой траектории идет переход твердотельного материала в область метастабильных состояний – в область переохлажденного газа, откуда уже и идет вынос газовой фазы. Фактически речь должна идти о физике фемтосекундного (пикосекундного) воздействия, удлиненного до наносекундной длительности со всеми сопутствующими явлениями: гидродинамическая неустойчивость расплава, газодинамическое ускорение частиц и др. Эта ситуация, кстати, неявно проскальзывает в нескольких местах диссертационной работы (особенно, при плотности энергии облучения ниже максимальной); например, на стр. 93-94: «Схожий механизм уноса рассматривался при фемтосекундном облучении графитовой мишени в воде».

4. Вопрос о погрешности измерений нуждается в более точном изложении.

Так, неудачен термин «неопределенность измерений» (используемый, например, в разделе 2.25 на стр. 43), следует заменить его на «погрешность измерений».

На этой же странице обсуждается вопрос о погрешности косвенного измерения плотности энергии облучения, определяемой отношением энергии лазерного импульса к площади пятна воздействия. Относительная погрешность этих величин составила 10% и 5%, откуда диссертант делает вывод, что относительная погрешность искомой величины составляет 15%. А это неверно, поскольку относительная погрешность в данном случае определяется через корень квадратный из суммы квадратов относительной погрешности энергии и площади, то есть погрешность достигает значения порядка 12%.

5. В диссертации и автореферате встречаются грамматические ошибки.

Однако приведенные замечания не умаляют высокой оценки, которую заслуживает данная работа.

Следует отметить, что диссертационная работа Старинского С.В., выполненная на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне, является законченным научным исследованием. Тщательность работы и высокий профессионализм автора позволяют сделать вывод о достаточно высокой надежности полученных им результатов. Выводы диссертационной работы сделаны квалифицированно, и их обоснованность не вызывает сомнений. Основные положения диссертации являются в высокой степени достоверными.

Качество оформления диссертации, несмотря на отдельные замечания, высокое.

Учитывая актуальность и практическую ценность, хороший методический уровень работы, новизну и достоверность полученных результатов, следует заключить, что диссертационная работа Старинского Сергея Викторовича "Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в режимах синтеза наноструктур",

несомненно отвечает всем квалификационным требованиям Высшего аттестационного комитета Российской Федерации, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Основные результаты диссертации в полной мере опубликованы в научных изданиях, в публикациях соискателя.

Автореферат диссертации правильно и полно отражает ее содержание, основные идеи и выводы.

Доктор физико-математических наук,
профессор,
заведующий кафедрой общей физики
Кабардино-Балкарского государственного
университета им. Х.М. Бербекова,
360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
8(8662) 423777 E-mail: savinal@mail.ru



Савиничев Алексей Петрович

2 октября 2017 г.