

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Старинского Сергея Викторовича
**«ИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ИХ СПЛАВОВ В
РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ В РЕЖИМАХ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника»

Данная диссертация интересна тем, что выполнена на стыке лазерной физики и теплофизики. В ходе выполнения работы С.В. Старинский проявил себя как опытный экспериментатор, уверенно применяющий адекватные для изучения поставленной задачи экспериментальные методы масс-спектрометрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, абсорбционной спектрофотометрии, а также в совершенстве владеющий современными методами обработки данных. Он также применяет и математический аппарат для теоретической интерпретации полученных экспериментальных результатов.

Актуальность и практическая значимость данной диссертации не вызывает сомнений, поскольку ее результаты важны для разработки и оптимизации лазерных методов синтеза наноструктур благородных металлов золота и серебра, в том числе – биметаллов и окислов. Предложенный автором в диссертации метод определения размеров и концентраций отдельных популяций наночастиц, опирающийся на анализ спектров экстинкции, может быть использован для изготовления коллоидных растворов наночастиц с заданными свойствами.

Научная новизна полученных С.В. Старинским результатов подтверждается своевременными публикациями в отечественной и зарубежной научной литературе и апробациями на многих российских и международных конференциях и семинарах. Основные результаты работы опубликованы в 25 работах, включая 9 статей, в том числе 6 статей в печатных изданиях из рекомендованного перечня ВАК.

По работе можно сделать следующие замечания:

- 1) В автореферате не упомянуты такие разработанные ранее теоретические концепции, как кнудсеновский слой и адиабатическое ускорение абляционного факела от мишени. Не рассматриваются также эффективные для интерпретации экспериментальных результатов классификации - так называемого «малого» пятна, когда размер облучаемого лазером пятна (например, его радиус) мал по сравнению с характерным расстоянием распространения факела абляции от мишени за время действия импульса, и «большого» пятна, когда размер пятна, наоборот, велик по сравнению с этим расстоянием. По-видимому, в результате отсутствия в диссертации этих предшествующих концепций и методологий ряд интерпретаций экспериментальных результатов автора не отражает факторов и параметров, являющихся ключевыми, и носит весьма поверхностный характер.
- 2) Так, например, в автореферате автор не указывает размер облучаемого пятна. В связи с этим неясным остается вопрос, является ли пятно «малым» или «большим»? Такая двусмысленность не позволяет дать надежную, убедительную и при этом достаточно простую интерпретацию полученного из экспериментальных результатов вывода автора на с. 10 об отсутствии столкновений атомов серебра и золота при абляции сплава. Автор указывает: «Вероятно, это связано с тем, что испарение золота и серебра происходит одновременно (неконгруэнтно), и, соответственно, эти компоненты при разлете разнесены в пространстве». КОНЕЦ ЦИТАТЫ. Однако автор не приводит при этом никаких количественных оценок упомянутого пространственного «разнесения» и его последствий. Поэтому такое утверждение выглядит голословным. Использование приближения «малого» пятна, для которого как раз характерно малое число столкновений частиц друг с другом за счет быстрого разрежения факела вследствие его бокового разлета, позволило бы легко объяснить упомянутый вывод об отсутствии (или существенно

меньшем числе) столкновений атомов серебра и золота. Но приближение «малого» пятна не используется и, судя по автореферату, автору неизвестно.

3) Для расчета полей температуры, скоростей плавления и испарения автор применяет, как указано на с. 8, развитую ранее тепловую теоретическую модель [А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, Кв. эл. 1999, 27, 154]. Однако адекватность и пределы применимости этой модели в данном конкретном случае абляции серебра и золота автором не установлены. Особенность данной модели в том, что она содержит свободные параметры. Поэтому результат расчета по такой модели может быть чисто математически подогнан под практически любую экспериментальную кривую без отражения реальной физики процесса. Выбор этих свободных параметров автор в автореферате не обсуждает. Также автор не указывает, адекватно ли данная модель учитывает вклад обратного тормозного поглощения заряженными частицами в поглощение факела, а также применима ли данная модель в данном случае абляционного напыления, когда разлет факела от мишени за счет бокового разлета становится не одномерным, а существенно трехмерным, что может приводить к понижению теплопередачи от плазмы в мишень и уменьшению температуры нагрева мишени. Модель также ограничена применением не слишком высоких плотностей энергии излучения. Автор, однако, не указывает, как такое ограничение соотносится с применяемыми в экспериментах достаточно высокими конкретными плотностями энергии?

4) Автор на с. 12 упоминает некое «гидродинамическое» ускорение частиц от аблируемой поверхности, однако не поясняет, в чем состоит этот эффект? Можно лишь догадываться, что, по-видимому, речь идет о хорошо известном в литературе в течение уже нескольких десятилетий явлении с устоявшимся названием «адиабатическое ускорение», когда разогретый факел ускоряется как целое от аблируемой поверхности за счет преобразования его тепловой энергии в кинетическую энергию его поступательного движения от поверхности. Сходный процесс имеет место при истечении струи газов из камеры сгорания двигателя реактивного самолета.

5) Автор на с.13 при обсуждении механизма эмиссии капель с аблируемой поверхности не указывает, сколько импульсов получает облученная металлическая поверхность при многоимпульсном напылении. Данные экспериментов по наблюдению состояния аблируемой поверхности после многократного облучения автор в автореферате не приводит. Дело в том, что при многократном облучении поверхности на ней развивается шероховатость, а за счет удаления материала может образовываться кратер. Эти факторы не упоминаются автором. Однако, как показали предыдущие исследования в других работах, изменения профиля облучаемой поверхности по мере роста импульсов облучения могут существенно замедлять скорость абляции, приводить к изменению углового распределения разлетающегося факела, а также к изменению соотношения долей жидкокапельной и паровой фаз в продуктах абляции в сторону возрастания доли капель.

6) Автор на с. 13 при интерпретации эмиссии жидких капель с аблируемой поверхности в качестве причины упоминает гидродинамическую неустойчивость облучаемой поверхности. Существует, как показывают литературные данные, большое количество таких неустойчивостей - например, термокапиллярная неустойчивость, неустойчивость Релея-Тейлора, неустойчивость Кельвина-Гельмгольца и еще многие другие. Они могут действовать «параллельно», либо «последовательно» во времени после падения импульса на поверхность, могут сменять друг друга по мере роста числа импульсов облучения пятна. Они по-разному проявляют себя в зависимости от параметров материала и облучения. Какой именно тип неустойчивости имеет место (или доминирует над остальными) в данном конкретном случае наносекундной абляции серебра и золота, автор не выясняет, не исследует и не указывает. Это достаточно сложная и кропотливая научная задача, в данной работе невыполненная.

7) Автор не рассматривает и не упоминает не связанный с неустойчивостью и проявляющийся даже при однократном облучении пятна возможный вклад известного в литературе альтернативного механизма эмиссии капель с поверхности – ускорение расплава от центра пятна к его периферии за счет вытеснения спадающим от центра пятна

к периферии давлением на поверхность факела паров. При этом выброс капель происходит вследствие соударения ускоренного потока расплава с твердой границей пятна.

8) Не упоминает автор и другой известный в литературе альтернативный механизм эмиссии капель - это наличие в распределении лазерного пучка в пятне мелкомасштабных пространственных неоднородностей, которые могут создавать соответствующую модуляцию поглощенной поверхностью лазерной энергии и, как следствие, приводить к мелкомасштабным разнонаправленным потокам расплава вдоль поверхности, соударения которых друг с другом собственно и приводят к выбросу капель с поверхности. Однако информация о гладкости или негладкости распределения лазерного пучка в облучаемом пятне в автореферате отсутствует.

С учетом сказанного, интерпретация автором генерации капель в факеле за счет развития некой так и не установленной им гидродинамической неустойчивости ввиду отсутствия информации по многим указанным выше важным факторам и при отсутствии анализа вклада альтернативных механизмов, с неустойчивостью не связанных, в данном конкретном случае абляции серебра и золота не представляется убедительной и обоснованной.

9) Отмеченный альтернативный механизм выброса капель за счет вытеснения расплава давлением факела на периферию пятна в еще большей мере может относиться к облучению металлической мишени в жидкости. Из литературы известно, что в этом случае за счет более сильного ограничения разлета факела (по сравнению с облучением в газе или вакууме) передаваемый мишени импульс давления от факела существенно возрастает. Также увеличивается и глубина расплава за счет теплопередачи к мишени от более долгоживущего у поверхности факела, разогретого поглощением лазерного излучения. Однако такой альтернативный механизм генерации капель при интерпретации экспериментов в жидкости в автореферате не упоминается.

10) При анализе фотографий морфологии поверхности напыленных пленок на Рис. 5 и Рис. 9 автореферата автор не указывает, на каком расстоянии от центра напыленного пятна получены эти фото? А ведь из литературы известно, что распределение напыленного лазерной абляцией материала спадает с этим расстоянием вдоль напыляемой поверхности. Может изменяться при этом и относительное содержание крупных и мелких частиц. Поэтому остается вопрос, насколько представительны эти фото для сравнения и для того, чтобы делать на их основе какие-либо выводы? Сделаны ли они, например, на одном и том же или на разных расстояниях от центра напыленного пятна?

11) На с. 22 сформулированы основные результаты диссертации. При этом результат 3 сформулирован неудачно, в слишком общем виде: «Найдено, что кинетическая энергия атомов в продуктах абляции **металлов** в вакууме». КОНЕЦ ЦИТАТЫ. Следовало бы написать конкретно о серебре, золоте и их сплаве, исследованных автором в данной работе, а не о металлах вообще.

12) На с.23 при формулировке результата 5 диссертации неудачно применен термин «...на **ранних стадиях** лазерного нагрева **металлов** в жидкости формируется сплошная паровая пленка, и абляция происходит **как в фоновом газе высокого давления**» КОНЕЦ ЦИТАТЫ. Опять ошибочно применяется, как и в пункте выше, слишком общий термин «металлы» вместо конкретного указания «золото, серебро и сплав золота и серебра». Также автор не поясняет, что такое «ранняя стадия нагрева», когда она начинается и когда заканчивается, либо чему соответствует, какова ее длительность? Поэтому неясно, насколько она важна для процесса абляции и является ли ключевым фактором в данном случае? Если абляция в жидкости происходит, как пишет автор, «как в фоновом газе высокого давления», то, очевидно, что надо тогда учитывать не только рассеяние излучения в пароплазменном облаке, но и эффект экранировки мишени за счет поглощения в этом облаке лазерного пучка. Однако про этот эффект ничего не говорится.

13) На с. 23 неправильно сформулирован результат 6 диссертации. Автор пишет «Получено экспериментальное доказательство того, что при лазерной абляции в жидкости наночастицы образуются в результате **эмиссии с поверхности расплавленной мишени**».

КОНЕЦ ЦИТАТЫ. Это утверждение очевидно и не содержит ничего нового по сравнению с абляцией в газе или вакууме, поскольку исследуемая в работе абляция и в газе, и в вакууме, и в жидкости сопровождается всегда плавлением поверхности и эмиссией с нее материала в том или ином виде, что «в результате» и приводит к образованию тех ли иных наночастиц. Сам автор дает гораздо другую, правильную формулировку, действительно содержащую оригинальный результат, однако в совершенно другом разделе «Научная новизна», в пункте 5 на с. 5.

14) В тексте имеются опечатки, орфографические и грамматические ошибки.

Указанные выше многочисленные замечания обусловлены неучетом автором большого количества важных параметров и отсутствием анализа вклада альтернативных механизмов, что ставит под сомнение достоверность выносимых на защиту положений 2 и 4 теоретического плана (см. с. 6), однако не подвергает сомнению достоверность остальных выносимых на защиту положений экспериментального плана (под номерами 1, 3, 5).

На основании вышеизложенных многочисленных замечаний, судя по автореферату можно сделать вывод, что, при всем уважении к большому объему выполненных автором достаточно сложных экспериментов, данная диссертация, к сожалению, не является законченной и требует некоторой доработки для достоверного надежного обоснования ряда защищаемых положений и результатов диссертации, либо их замены. Для этого автору при плотном участии опытного руководителя потребуется:

- более полное и тщательное освоение, осмысление и учет в настоящей работе большого массива полученных ранее экспериментальных и теоретических результатов других авторов по рассматриваемой тематике,
- на этой основе понимание и учет адекватных ключевых параметров процесса,
- в этой связи постановка в ряде случаев более адекватных и целенаправленных экспериментов для доказательства достоверности указанных спорных защищаемых положений, с использованием для интерпретации, там, где возможно, адекватных теоретических моделей с четким пониманием и контролем пределов их применимости,
- также анализ вклада возможных известных альтернативных механизмов того или иного рассматриваемого явления,
- более ответственный, логически и научно обоснованный подход к формулировке защищаемых положений и результатов диссертации.

Токарев Владимир Николаевич,



Доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник,
Отдел когерентной и нелинейной оптики,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, 119991, ул. Вавилова, д. 38
E-mail: vtokarev56@mail.ru

Подпись Токарева Владимира Николаевича удостоверяю

Ученый секретарь ИОФРАН
Доктор физ.-мат. наук

Андреев С.Н.

Круглая гербовая печать

