

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Старинского Сергея Викторовича
«Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в режимах синтеза наноструктур»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника».

Метод лазерной абляции заключается в облучении поверхности мишени короткими лазерными импульсами, приводящими к ее разрушению и выбросу материала с последующим формированием нанокластеров. Данный способ расширяет рамки получения наноструктур (частиц, пленок, коллоидных растворов) и позволяет контролировать их состав и размеры, что дает возможность синтезировать из полупроводников и металлов нанообъекты с заданной морфологией и оптическими свойствами путем подбора соответствующих параметров лазерного излучения и буферной среды.

Существует целый ряд вопросов, касающихся как описания структурных и оптических свойств, сформированных указанным способом наноструктур, так и возможностей дальнейшего использования последних. В частности, неясна роль влияния состава буферной среды на химическую чистоту, спектральные и фотолюминесцентные свойства наночастиц, получаемых методом импульсной лазерной абляции в различных средах. В этой связи тема диссертационной работы С.В. Старинского является актуальной.

Автор диссертационной работы исследует процессы наносекундной импульсной лазерной абляции металлов. В качестве объекта изучения выбраны благородные металлы: золото, серебро и их сплавы. Наноструктуры благородных металлов обладают уникальными комбинациями физическо-химических и оптических свойств, и имеют широкое применение в производстве чипов, микросхем, сенсоров, солнечных элементов, катализе и других сферах.

Цель работы – установить закономерности синтеза наноструктур при наносекундной лазерной абляции благородных металлов в вакууме, фоновом газе и жидкости.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и принятых сокращений. Автором удачно выбрана последовательность изложения и представления материала.

После краткого введения в **первой главе** диссертационной работы, автором проведен анализ современных методов синтеза наноструктурных материалов, в том числе с использованием импульсной лазерной абляции. Особое внимание при этом уделено лазерной абляции благородных металлов – серебра и золота в различных средах. Здесь же сформулированы нерешенные проблемы, которые мотивируют поставленные автором задачи.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе взаимодополняющих экспериментальных и теоретических методов, включающих описание лазерной системы, основанной на использовании твердотельного Nd:YAG

лазера ИЛТИ-407Б, работающего в режиме модулированной добротности с длиной волны 1064 нм как основной, и выделенной второй гармоникой в 532 нм, схем измерений порогов модификации, коэффициентов отражения, масс-спектрометрии продуктов абляции, углового разлета продуктов абляции, весовые измерения. В отдельный раздел вынесены описания математических моделей.

Третья глава посвящена исследованию синтеза благородных металлов при лазерной абляции в вакууме. С использованием ранее описанных расчетно-экспериментальных методов автором установлены зависимости массы паров металлов от плотности энергии в импульсе. Представлен расчетно-теоретический анализ лазерной абляции Ag и Au в вакууме с использованием тепловой модели. Получены удовлетворительные сравнения расчетов с экспериментами при низкой плотности энергии, рис. 3.12. Дана правильная интерпретация расхождению расчетной зависимости весовых изменений с данными экспериментов, которая связана с нетепловым механизмом уноса вещества при повышении плотности лучистой энергии. Полученные расчетные данные позволили сделать оценку ожидаемых кинетических энергий испаряемых частиц. Проведен анализ разлета лазерного факела. Определены условия синтеза тонких пленок и найдена корреляция между физическими параметрами исходного металла, получаемых пленок и используемого излучения. Зарегистрирована эмиссия капель субмикронного размера с поверхности серебра, вызванная гидродинамической неустойчивостью поверхности расплава. Определен диапазон энергии в импульсе, 2-9 Дж/см², когда это происходит.

В четвертой главе изложены результаты лазерной абляции благородных металлов Ag, Au и их сплава AgAu в атмосфере фоновых газов (гелия, кислорода). Методом масс-спектрометрии исследован состав лазерного факела, и получены данные о составе продуктов лазерной абляции. Зарегистрировано значительное число многоатомных кластеров в атмосфере гелия: золота до 8, серебра до 11 атомов. При абляции в кислороде наблюдалось образование оксидных кластеров серебра. Показано, что для рассматриваемых условий абляции фоновый газ не влияет на плотность лазерной плазмы и на её начальный разлет. Однако количество кластеров, регистрируемых в продуктах абляции, существенно зависит от давления фонового газа. С понижением давления уменьшается концентрация больших кластеров. Это наводит на мысль о возможности управления процессом кластерообразования.

Известно, что температура фонового газа является важным параметром, определяющим процесс формирования кластеров и наночастиц в лазерном факеле. В работе это влияние показано на примере кластеров золота в атмосфере гелия в диапазоне температур 20-400°С, рис. 4.4. Нагрев приводит к увеличению доли кластеров с нечетным количеством атомов, которые являются более стабильными. С повышением температуры возрастает реакционная способность кластеров по отношению к примесным молекулам, например, воды или окиси углерода. Показано, что кластеры в лазерном факеле при их осаждении на подложку образуют зародыши наноструктур.

Показано, что при абляции в атмосфере фонового газа структура осажденных тонких пленок существенно отличается от абляции в вакууме. Влияние на структуру пленки оказывают давление фонового газа его химическая активность и температура подложки. Возможности изменения состава продуктов абляции путем подбора химически активного фонового газа позволяет управлять составом осаждаемого материала.

В **пятой главе** представлены результаты исследования синтеза коллоидных растворов при лазерной абляции благородных металлов в жидкости, в данном случае, к сожалению, только в воде. Показано, что пороговые значения энергии в пучке (порог модификации или разрушения мишени) для золота, серебра и их соединений при лазерной абляции в жидкости существенно выше, чем в фоновом газе. С помощью численного моделирования, проанализированы причины такого различия. Дано обоснованное объяснение наблюдаемым высоким порогам лазерной абляции в жидкости, которое связано с рассеянием пучка на границе раздела пар-жидкость, где после вскипания воды возникают сильные флуктуаций плотности фоновой среды. Этот факт согласуется с данными других авторов. Примечательным является то, что при высоких энергиях излучения абляция материала начинается в паровом слое, который затем превращается в кавитационную область над поверхностью мишени, куда, как и в случае фонового газа, но только при более высоком давлении, происходит выброс лазерного факела. В этом режиме динамика нагрева мишени в фоновом газе и в воде получаются идентичными.

Научная новизна

При выполнении диссертационной работы, автором получены следующие новые результаты.

Определены механизмы уноса вещества, установлен состав и динамика разлета продуктов в исследуемых режимах импульсной лазерной абляции с диапазоном плотностей энергии от 1 до 20 Дж/см².

Установлены корреляции между условиями синтеза тонких пленок и коллоидных растворов благородных металлов с параметрами наночастиц и характеристиками используемого лазерного излучения.

Показано, что в вакууме и фоновом газе доминирует механизм абляции, основанный на испарении. В то время как в жидкой среде происходит разбрызгивание расплава давлением отдачи паров жидкости, контактирующей с расплавом.

Достоверность полученных результатов обеспечена качеством и надежностью используемого оборудования, анализом погрешности измерения, сравнением с результатами численного моделирования, а также повторяемостью результатов при использовании единой методики измерений и сопоставлением данных, полученных другими независимыми экспериментальными методами.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы при оптимизации лазерных методов синтеза биметаллических и полупроводниковых наноструктур, а также при создании оборудования для изготовления коллоидных растворов наночастиц с заданными свойствами.

Вопросы и замечания.

1. Отсутствуют выводы по 1, 2 и 5 главам.
2. Не очень понятно, в каких экспериментах использовалось излучение с длиной волны в 532 нм, а в каких – с 1064 нм?
3. Описание структуры поверхности пленок на рис. 4.7 с текстом не согласовано.
4. На рис. 5.5.(а) шкала по времени приведена в области отрицательных чисел, с чем это связано?
5. В экспериментах с жидкостью использовалась только вода. Что будет если использовать химически активную жидкую среду?
6. Размеры частиц крупной фракции в растворе 50-300 нм, стр. 92, это очень большой разброс, как можно его уменьшить или убрать?
7. Говорится, что доля крупных частиц падает с увеличением плотности энергии, каковы пределы этого увеличения?
8. На стр. 94 сказано, что изменение числа наносекдных импульсов лазера в диапазоне 3000-10000 ведет к линейному увеличению амплитуды спектра экстинкции раствора, что связано с повышением концентрации частиц. А как влияет частота импульсов на размеры частиц?
9. В разных главах используются термины «порог модификации» и «порог абляции», они чем-то отличаются по смыслу?
10. Судя по обзору, в России и мире лазерной абляцией уже занимаются давно, существуют ли на эту тему конкретные технологии и промышленное оборудование, можете его перечислить и назвать производителей?

Высказанные замечания сделаны для уточнения, имеют лишь познавательный характер, и никак не снижают уровень и значимость проведенных исследований. В целом работа хорошо структурирована и написана хорошим научным языком.

Заключение

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Несмотря на сделанные замечания можно констатировать, что выполненная работа является важным вкладом в экспериментальные методы исследования процессов лазерной абляции.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, сама диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – «теплофизика и теоретическая теплотехника», а сам соискатель, Старинский Сергей Викторович, заслуживает присвоения указанной ученой степени.

Официальный оппонент: Ковалев Олег Борисович, заведующий лабораторией «Физики плазменноточковых и лазерных процессов» ИТМП СО РАН.

Адрес: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 4/1.

Дата: 09.10.2017

E-mail: kovalev@itam.nsc.ru, телефон: 8(383)330-42-73

д.ф.-м.н., профессор

г. Новосибирск, ул. Фрунзенская, д. 4/1.
Тел. (383) 330-42-73