

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИТ СО РАН)

На правах рукописи



Старинский Сергей Викторович

**Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов
наносекундными лазерными импульсами**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Лазерное излучение в задачах получения функциональных поверхностей..... | 10 |
| 1.1 Механизмы наносекундной лазерной абляции..... | 15 |
| 1.1.1 Поглощение лазерного излучения..... | 15 |
| 1.1.2 Лазерный нагрев..... | 17 |
| 1.1.3 Лазерный факел..... | 19 |
| 1.2 Лазерное осаждение тонких пленок золота и серебра..... | 23 |
| 1.2.1 Лазерная абляция как метод синтеза тонких пленок..... | 23 |
| 1.2.2 Приложения наноструктур серебра и золота..... | 24 |
| 1.2.3 Лазерное осаждение наноструктур серебра и золота..... | 25 |
| 1.3 Лазерная абляция в задачах управления смачиваемостью поверхности..... | 28 |
| 1.3.1 Супергидрофобные и супергидрофильные материалы..... | 28 |
| 1.3.2 Методы получения супергидрофобных и супергидрофильных поверхностей..... | 29 |
| 1.3.3 Лазерная обработка для изменения смачиваемости поверхности..... | 33 |
| 1.4 Лазерная абляция в жидкости. Синтез коллоидных систем..... | 34 |
| 1.4.1 Механизмы лазерной абляции в жидкости..... | 34 |
| 1.4.2 Приложения коллоидных наночастиц серебра и золота..... | 37 |
| 1.4.3 Лазерный синтез коллоидных систем на основе серебра и золота..... | 39 |
| 1.5 Нерешенные проблемы..... | 41 |
| Глава 2. Экспериментальные методики и численное моделирование..... | 42 |
| 2.1 Экспериментальные методы..... | 42 |
| 2.1.1 Исследуемые материалы..... | 42 |
| 2.1.2 Лазерный стенд USLADA..... | 42 |
| 2.1.3 Лазерная система..... | 43 |
| 2.1.4 Измерение порогов модификации и эффективной площади пятна лазера..... | 45 |
| 2.1.5 Измерение отражательных характеристик материалов..... | 45 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.1.6 | Масс-спектрометрия продуктов абляции в вакууме и газовой фазе | 48 |
| 2.1.7 | Измерение углового распределения разлета продуктов абляции..... | 50 |
| 2.1.8 | Весовые измерения..... | 53 |
| 2.1.9 | Экспериментальные установки для обработки мишеней и синтеза наноструктур на поверхности и в объеме жидкости..... | 53 |
| 2.1.10 | Другие методы осаждения тонких пленок металлов, используемые в работе | 55 |
| 2.2 | Методы анализа синтезированных материалов..... | 56 |
| 2.2.1 | Сканирующая электронная микроскопия | 56 |
| 2.2.2 | Просвечивающая электронная микроскопия..... | 56 |
| 2.2.3 | Абсорбционная спектрофотометрия..... | 57 |
| 2.2.4 | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия | 57 |
| 2.2.5 | Спектроскопия комбинационного рассеяния света | 57 |
| 2.2.6 | Установка для исследования растекания капель воды по поверхности | 57 |
| 2.2.7 | Неопределенность измерений | 58 |
| 2.3 | Моделирование | 59 |
| 2.3.1 | Моделирование лазерной абляции..... | 59 |
| 2.3.2 | Моделирование спектров пропускания плазмонных частиц | 62 |
| 2.3.3 | Данные, используемые в расчетах | 64 |
| 2.4 | Заключение к Главе 2 | 66 |
| Глава 3. | Лазерное осаждение плазмонных покрытий в разреженном газе | 67 |
| 3.1 | Масс-спектрометрия продуктов ИЛА серебра, золота и их сплавов | 67 |
| 3.2 | Аблируемая масса..... | 75 |
| 3.3 | Угловое распределение вещества в лазерном факеле | 76 |
| 3.4 | Измерение коэффициентов отражения..... | 79 |
| 3.5 | Теоретический анализ лазерной абляции Ag и Au в вакууме с помощью тепловой модели..... | 81 |
| 3.6 | Эмиссия микрокапель. Микроскопия поверхности лазерного кратера | 84 |
| 3.7 | Кинетика разлета лазерного факела..... | 87 |
| 3.8 | Осаждение тонких пленок | 91 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.9 | Оптические свойства плазмонных покрытий. Определение массовой толщины | 98 |
| 3.10 | Влияние температуры синтеза на морфологию покрытий | 109 |
| 3.11 | Использование синтезированных плазмонных покрытий для SERS..... | 112 |
| 3.12 | Заключение к Главе 3 | 114 |
| Глава 4. | Лазерное текстурирование для изменения смачивания поверхности..... | 115 |
| 4.1 | Морфология лазерного пятна при облучении кремния в воздухе | 115 |
| 4.2 | Влияние фонового газа на морфологию. Механизм формирования структуры | 123 |
| 4.3 | Обработка поверхности для достижения супергидрофильных свойств | 130 |
| 4.4 | Супергидрофилизация металлов. Механизм гидрофилизации..... | 135 |
| 4.5 | Функционализация супергидрофильных материалов для изменения свойств смачивания | 143 |
| 4.6 | Взаимодействия капель воды с поверхностью с различной смачиваемостью | 147 |
| 4.7 | Создание бифильных структур | 155 |
| 4.8 | Заключение к Главе 4 | 157 |
| Глава 5. | Тепломассообмен при наносекундном лазерном воздействии на металл, погруженный в воду..... | 159 |
| 5.1 | Лазерный синтез коллоидных растворов. Анализ оптических свойств..... | 159 |
| 5.2 | Пороги модификации металлов в воздухе и воде | 167 |
| 5.3 | Тепломассообмен при лазерной модификации поверхности металлов в воде | 172 |
| 5.4 | Унос массы при абляции олова | 181 |
| 5.5 | Заключение к Главе 5 | 187 |
| | Заключение..... | 189 |
| | Список сокращений..... | 191 |
| | Публикации по теме диссертации..... | 195 |
| | Список литературы..... | 199 |

Введение

Актуальность темы

За прошедшие чуть более 60 лет высокомо мощные лазерные системы прошли путь от уникальных экспериментальных установок до приборов повседневного использования. Сегодня лазерное излучение применяется в сварке, сверлении, гравировке, системах сканирования и т.д. Особое внимание, в последнее время, уделяется вопросу использования лазерного излучения для синтеза новых материалов с уникальными свойствами, структурированных на микронном и субмикронном уровнях. Действительно, повышение эффективности и мощности квантовых генераторов позволяет рассматривать Импульсную Лазерную Абляцию (ИЛА) экономически оправданным конкурентом химическому синтезу. ИЛА характеризуется высокой чистотой и безопасностью, а в ряде случаев, это единственный способ получения новых уникальных материалов.

Лазерный синтез материалов – достаточно обширное понятие, которое включает в себя такие направления как лазерное осаждение тонких пленок, структурирование поверхностей, создание коллоидных систем, различные вариации аддитивных подходов, например, лазерное осаждение из газовой фазы и др. Для каждого из методов необходимо тонко подбирать характеристики лазерного излучения такие, как длительность импульса, длина волны, интенсивность и т.д. Так, для лазерного синтеза наноструктур перспективны импульсы наносекундной длительности, умеренной интенсивности порядка до нескольких единиц ГВт/см², охватывающие режимы плавления и развитой абляции.

Управлять структуризацией материи на микронном и субмикронном масштабах, достаточно сложная задача, и требует детального понимания протекающих процессов, на различных этапах, включая поглощение лазерного излучения, разогрев и абляцию облучаемого материала, разлет, конденсацию лазерного факела. Все эти процессы определяются не только параметрами облучения и типом материала мишени, но также и фоновым окружением. Внешняя среда может существенно влиять на доставку излучения, кинетику испарения и разлета лазерного факела, динамику движения расплава поверхности. Физическое описание существенно усложняется в случае включения фазовых переходов в окружении, а также химических взаимодействий между продуктами абляции, поверхностью мишени и молекулами фона. Основные затруднения при анализе лазерного воздействия в подобных условиях связаны с невозможностью прямого наблюдения за протекающими сверхбыстрыми процессами. Поэтому, несмотря на длительные исследования, многие вопросы остаются открытыми. Даже в наиболее простой постановке эксперимента – лазерной абляции в атмосфере разреженного газа в режимах

напыления тонких пленок, до сих пор не ясно, на каком этапе формируются наночастицы – при разлете лазерного факела или непосредственно на подложке. Можно ли при этом управлять процессом, регулируя кластерный состав в факеле? Как влияет на разлет факела увеличение давления, на сколько увеличивается доля возвращающегося вещества, как это влияет на свойства обрабатываемой поверхности? При абляции веществ в жидкой среде до сих пор однозначно не установлена кинетика формирования лазерного факела, которая приводит к формированию мультимодального распределения наночастиц по размерам. Из-за отсутствия полной картины протекающих процессов, зачастую, поиск режимов оптимального воздействия осуществляется эмпирическим путем. Таким образом, исследование с единых позиций ИЛА в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма актуальным как для более глубокого понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для развития и оптимизации лазерного синтеза перспективных нано- и микроструктурированных материалов с уникальными свойствами.

Целью диссертационной работы являлось установление закономерностей тепломассообменных процессов при наносекундном лазерном синтезе функциональных материалов в вакууме, фоновом газе и жидкости.

Задачи:

- Создать универсальный стенд для исследования лазерного синтеза нано- и микроструктурированных систем в широком диапазоне условий и различном фоновом окружении.
- Установить роль и условия образования кластерной фазы, а также возможность контроля ее роста при лазерном осаждении тонких пленок в разреженной атмосфере.
- Определить роль окружения при лазерной абляции в фоновом газе. Установить закономерности и режимы формирования иерархической структуры.
- Установить различия в механизмах наносекундной лазерной абляции исследуемых материалов в разреженных и плотных средах, включая жидкое окружение.
- Найти режимы лазерного синтеза материалов, перспективных для различных приложений.

Научная новизна

- Получены новые данные о кластерном составе лазерного факела при абляции серебра, золота и их сплавов в вакууме и атмосфере инертного и кислородсодержащего фонового газа. Показано, что кластеры являются центрами конденсации для поступающих на поверхность атомов при формировании осаждаемого покрытия.

- 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.
- 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 обработке 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. Вскипание воды не влияет на модификацию поверхности металлов с температурой плавления ниже 600 К, поскольку образование парового слоя происходит после плавления мишени.
- Проведено сравнение механизмов лазерной абляции металлов в различных средах, на основании данных о массе аблированного вещества в зависимости от интенсивности излучения. 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. Результаты аналитических расчетов и численного моделирования описывают не только качественно, но и количественно полученные экспериментальные данные. Выбранные экспериментальные режимы характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с результатами работ других авторов.

Теоретическая и практическая значимость.

Научная значимость работы связана с развитием представления 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, перспективных для прикладного использования. В частности, продемонстрировано усиление отклика при спектроскопии комбинационного рассеяния света аналита, нанесенного на поверхность синтезированных наноструктурированных покрытий с плазмонными свойствами. 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.

На защиту выносятся

- Результаты исследования влияния кластерной фазы, формирующейся при взаимодействии лазерного факела с фоновым окружением, на морфологические, структурные и оптические характеристики осаждаемых покрытий на горячую и холодную подложки.
- Экспериментальные данные о пороговых значениях плотности энергии излучения для модификации кремния, золота, серебра и их сплавов, а также олова и меди при наносекундном лазерном воздействии.
- Метод определения массовой толщины тонких пленок серебра и золота по данным спектрофотометрии в УФ диапазоне длин волн.
- Найденные условия лазерного воздействия на монокристаллический кремний, обеспечивающие формирование периодической микроструктуры.
- Гипотеза о ключевой роли продуктов абляции, возвращающихся на поверхность мишени, при достижении ей супергидрофильного состояния в процессе лазерной обработки в воздухе.
- Доказательство формирования коллоидных наночастиц в процессе лазерного облучения металла, погруженного в жидкость, при интенсивностях энергии в пучке, недостаточных для достижения развитого испарения.
- Результаты численного моделирования тепломассообменных процессов, протекающих при наносекундном лазерном нагреве исследуемых металлов в различных окружающих средах.

Личный вклад соискателя. Постановка задач проводилась соискателем как самостоятельно, так и совместно с д.ф.-м.н. Булгаковым А.В. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены либо лично соискателем, либо при непосредственном его участии. Автор разрабатывал и участвовал в создании новых экспериментальных стендов, и модификации имеющихся установок. Моделирование лазерного воздействия на вещество в различных средах проведено автором лично.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всерос. школа-конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2010, 2014, 2016, 2018, 2020); X Int. Conf. “Atomic and Molecular Pulsed Lasers” (Tomsk, Russia, 2011, 2013); 9th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies, (Golden Sands, Bulgaria, 2011); V и VI Всерос. конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине», (Новосибирск, 2013, 2015); Всерос. конф. «Современные проблемы динамики разреженных газов», (Новосибирск, 2013); XII Int. Conf. on Laser Ablation (Ischia, Italy, 2013); 14 Int. Symp. on Laser Precision Microfabrication, (Niigata, Japan, 2013); 4th Int. School on Lasers in Materials Science – SLIMS, (Venice, Italy, 2014); European Congress on Advanced Materials and Processes, (Warsawa, Poland, 2015); Сибирский теплофизический семинар, (Новосибирск, 2015, 2017, 2019, 2020, 2021, 2022); Int. Symp. Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies, (St. Petersburg, 2016); 10th Int. Conf. on Photoexcited Processes and Applications, (Romania, Brasov, 2016); Conf. on Laser and Electro-Optics CLEO/Europe (Munich, Germany, 2017); Int. Conf. on Photo-Excited Processes and Application /СРЕРА 11 (Vilnius, Lithuania, 2018); Russia-Japan Joint Seminar «Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling» (Novosibirsk, Russia); Российская национальная конф. по теплообмену/PHKT(2018, 2022 Москва, Россия), Spring Meeting The European Materials Research Society /EMRS19 (2019 Nice, France), IV Всерос. Конф. «Теплофизика и физическая гидродинамика» (2020, Ялта, Россия); 19th Int. Conf. Laser Optics/ICLO (2020 St. Petersburg, Russia); Asian School-Conf. on Physics and Technology of Nanostructured Materials (2020, 2022 Vladivostok, Russia); XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева "Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках (2021, Екатеринбург, Россия); 14th Int. Symp. on Particle Image Velocimetry (2021 Chicago, IL USA).

Результаты диссертации были представлены в приглашенных докладах на конференциях: 27th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies /ALT'19 (2019 Prague, Czech Republic), VII Всерос. научн. конф. Теплофизика и физическая гидродинамика/ ТФГ2022 (2022 Сочи, Россия).

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 SJR.

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.

Глава 1. Лазерное излучение в задачах получения функциональных поверхностей

Благодаря развитию технологической базы и удешевлению производства микроэлектронных, электрооптических, и электросиловых компонентов, квантовые генераторы – лазеры – вошли в повседневную жизнь людей по всему миру. Слово лазер, уже давно используемое в быту как нарицательное, исходит от акронима LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (в переводе на русский язык – усиление света посредством вынужденного излучения) предложенного Гордоном Гулдом в конце 50-х годов прошлого века. Первые рабочие прототипы квантовых генераторов были созданы в начале 60-х, независимо в СССР и США. С появлением работающих установок были практически немедленно проведены эксперименты по воздействию интенсивного светового излучения на вещество. Результаты пионерских работ предвещали перспективность использования лазерного излучения в широком круге приложений, таких как спектроскопия, генерация плазмы, обработка веществ и т.д. [1].

Лазерное излучение – весьма гибкий инструмент с точки зрения воздействия на материю, поскольку характеризуется большим количеством параметров. Наиболее важные из них представлены на Рисунке 1.1. В зависимости от мощности, непрерывное лазерное излучение может быть использовано как в качестве неинвазивной накачки в спектроскопии комбинационного рассеяния света [2], так и для лазерной резки и сварки [3]. Другим важным параметром является форма лазерного пучка, т.е. пространственное распределение плотности мощности. Во многих практических случаях используется мультимодальное излучение, когда качество пучка непринципиально. Однако, в ряде приложений требуется предельная точность в пространственном распределении интенсивности излучения. В [4] было показано, что использование бесселевых пучков вместо гауссовых в качестве излучения для оптического пинцета позволяет фиксировать объекты не только в латеральном, но и в поперечном направлении на нанометровых пространственных масштабах. Не менее важна длина волны используемого излучения – в зависимости от электронной структуры облучаемый материал, может отражать, рассеивать (в том числе неупруго) или поглощать падающее излучение. Менее тривиальный пример – это зависимость механизма роста в процессе лазерно-индуцированного химического осаждения из газовой фазы (лазерно-индуцированного ХОГФ, в англоязычной литературе Laser Chemical Vapor Deposition, LCVD). Так, в LCVD процессе [5] разложение прекурсора может происходить пиролизически для ИК длины волны или фотохимически для УФ диапазона, что определяет структуру, химический и фазовый состав осаждаемого покрытия. Существенно расширили область приложений источники излучения с модулированной добротностью, позволяющие получать высокомогущные лазерные пучки, с характерными

длительностями от мили- до фемтосекунд. В данном случае ключевым параметром является длительность излучения, поскольку механизмы поглощения и последующей диссипации определяются соотношением скоростей поступления фотонов и релаксационных процессов в материале [6]. Хорошо известно, что пучки фемтосекундной длительности предпочтительны для лазерного сверления, поскольку позволяют получать отверстия с ровными краями [7]. Для выбранной длительности импульса могут варьироваться полная энергия в пучке или фокусировка излучения. Комбинация этих параметров определяет плотность энергии излучения. Пучки с идентичными параметрами, но различными плотностями энергии могут использоваться в косметической медицине, например, для удаления татуировок [8] или для инициации термоядерной реакции [9]. В общем смысле мощность излучения безусловно связана с длительностью импульса и энергией в пучке. Однако, в литературе, зачастую, эти параметры рассматриваются отдельно. Это связано с тем, что мощность, как правило, рассчитывается как энергия, поступающая в среднем в течение обработки, т.е. определяется частотой следования импульсов, а не их длительностью. При этом от частоты следования также могут сильно зависеть механизмы поглощения излучения. Например, в [10] было показано, что отражательная способность монокристаллического кремния может варьироваться в зависимости от частоты следования импульсов даже в небольшом диапазоне 1 – 10 Гц при его облучении наносекундными пучками с фиксированной плотностью энергии.

Сегодня лазерное излучение является широко распространенным инструментом дизайна функциональных материалов для различных приложений [11]. Можно выделить два основных преимущества использования лазерного излучения в подобных задачах: 1) высокая чистота процесса 2) возможность «закачивать» огромные потоки энергии в вещество вплоть до 10^{22} Вт/см², что практически недоступно другим методам.



Рисунок 1.1 Ключевые параметры лазерного излучения. Изображения адаптированы из работ [4,7,12–15].

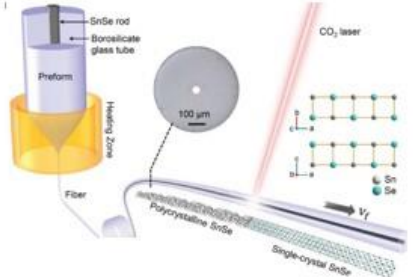
Имеющиеся подходы лазерного создания или дизайна функциональных материалов можно разделить на 3 группы: «снизу вверх», «латеральный» и «сверху вниз» (Рисунок 1.2). Первая из них предполагает лазерный синтез вещества из более мелких составных элементов, т.е. различные аддитивные технологии [7]. Такие подходы позволяют локально осаждать двумерные структуры и создавать трехмерные объекты. На потребительском рынке уже доступны различные лазерные инструменты для 3D печати. В основе лежат либо пиролитическое (тепловое), либо фотолитическое (фотохимическое) воздействие на «чернила», представляющие собой, например, микропорошок, наночастицы или жидкий полимер. Вторая группа связана с локальным изменением свойств облучаемого материала без заметного изменения его объемного состава или массы. Например, лазерноиндуцированные процессы изменения фазового состояния [16–18] – получение кристаллов из аморфного прекурсора, закалка или локализованная химическая функционализация поверхности и т.д. Третья группа основана на лазерной деструкции материала – лазерное сверление, лазерное микрофрезерование и т.д. [19]. Также сюда можно отнести метод лазерного напыления [20], предполагающий лазерную деструкцию материала с последующей конденсацией продуктов на поверхности или в объеме. Как правило, процесс лазерной деструкции в литературе именуется лазерной абляцией. Так, согласно работе [21] лазерная абляция – это унос (удаление) вещества в результате комплекса физико-химических процессов, (1) протекающих в вакууме или газовом окружении, (2) обусловленных непосредственным поглощением световой энергии веществом, (3) которым сопутствует образование парогазового облака продуктов (лазерного факела). Таким образом, согласно [21], термин не обобщается на процессы, связанные с механическими воздействиями, химическим травлением, инициированным лазерным излучением или на деструкцию материала, связанную с возбуждением фонового окружения (например, деструкция из-за возникновения ударной волны в окружающем газе из-за оптического пробоя). В этом ключе обособленным остается лазерный синтез коллоидных систем в различных жидкостях, хотя в литературе этот процесс также зачастую именуется лазерной абляцией. Наличие жидкой фазы существенно усложняет физическое описание протекающих процессов, а роль окружающей среды весьма неоднозначна.

Данная работа посвящена исследованию Импульсной Лазерной Абляции (ИЛА) материалов с использованием наносекундных лазерных пучков умеренной интенсивности $0,1 - 10 \text{ ГВт/см}^2$. С точки зрения получения функциональных материалов такие пучки перспективны для синтеза тонких пленок, коллоидных систем и микроструктурирования поверхности, что будет продемонстрировано в последующих разделах.

**«снизу вверх»
Лазерный синтез**

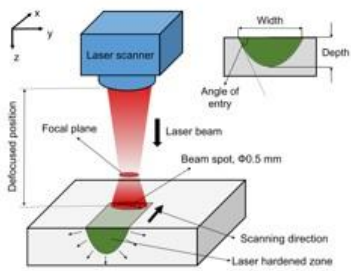
**«Латерально»
Лазерная
функционализация**

Лазерная кристаллизация
J. Zhang, Adv. Mater. 2020



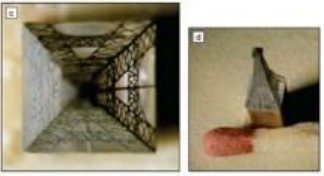
Лазерная закалка

N. Maharjan, Surf. Coatings Technol. 2020



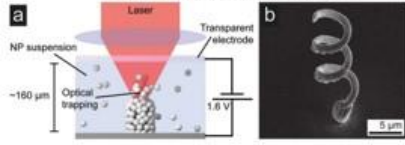
Лазерное CVD

M. Stuke, MRS Bull. 2007



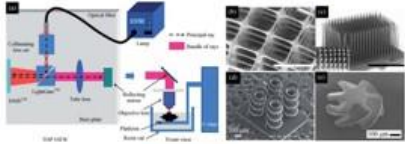
**Коллоидные аддитивные
технологии**

L. Hirt, Adv. Mater. 2017



Лазерное спекание

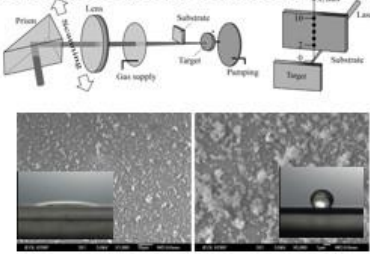
K.S. Teh, Front. Mech. Eng. 2017



**Лазерный «дизайн»
материалов**

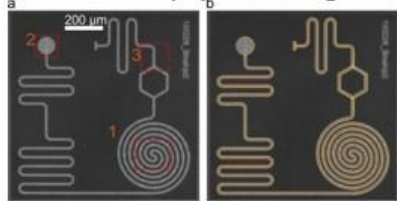
Лазерное напыление

A.A. Rodionov, Thermophys. Aeromech. 2021

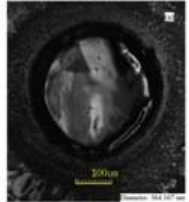


Микромашиining

E. Bulushev, Opt. Lasers Eng. 2016



**Лазерное
сверление**



Ly, J., Int. J. of Adv. Man. Tech. 2016.

**Синтез
наножидкостей**



S. Jendrzej, ChemPhysChem. 2017.

**«сверху вниз»
Лазерная абляция**

Рисунок 1.2. Лазерный дизайн функциональных материалов. Рисунки адаптированы из работ [13,18,22–28]

1.1 Механизмы наносекундной лазерной абляции

1.1.1 Поглощение лазерного излучения

Лазерная абляция, обусловлена непосредственным поглощением энергии излучения в веществе, следовательно, механизмы поглощения излучения во многом определяют дальнейшие процессы. Основным механизмом поглощения лазерного излучения металлическими и металлоподобными (проводящими) материалами является обратное тормозное рассеяние электронов проводимости в поле ионного остова [29–31]. Характер взаимодействия зависит от оптических свойств материала для выбранной длины волны излучения. Так, согласно теории Друде комплексный показатель преломления электронного газа в металле имеет следующую зависимость от частоты падающего излучения ω [32]:

$$\tilde{n}^2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2(1-i\Gamma/\omega)}, \quad (1.1)$$

где ω — частота падающего излучения, $\omega_p \sim 10^{16}$ Гц — плазменная частота электронов, $\Gamma^{-1} = t_{rel}$ — частота столкновений свободных электронов с ионами решетки, $t_{rel} \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с — время электрон–электронной релаксации. Для излучения СВЧ диапазона выполняется $\Gamma/\omega \gg 1$, $\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \gg 1$, откуда следует $\text{Im}(\tilde{n}) \gg \text{Re}(\tilde{n})$, таким образом для длинноволновой части спектра наблюдается сильное поглощение. Для коротких длин волн (ультрафиолетовой части спектра), когда $\Gamma/\omega \ll 1$ основной вклад в показатель преломления вносит действительная часть, что исключает диссипацию падающего излучения, другими словами материал становится «прозрачным». В оптическом диапазоне показатель преломления величина комплексная, а ослабление излучения вглубь материала описывается законом Бэра-Ламберта-Брэгга [33]:

$$I(l) = I_0 \exp(-\alpha l), \quad (1.2)$$

где $I(l)$ — интенсивность света на глубине l , I_0 — интенсивность падающей волны, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ — коэффициент поглощения, λ — длина волны, $k = \text{Im}(\tilde{n})$ — показатель поглощения. Из теории Друде-Зомерфельда следует, что при достижении падающей электромагнитной волны плазменной частоты (~ 9 эВ для серебра), газ электронов проводимости перестает экранировать ионы решетки от падающего излучения [34]. В реальности граница экранировки электронами проводимости в металлах может достигаться при значительно меньших частотах падающего излучения (~ 4 эВ для Ag). Этот порог обусловлен коллективным откликом на падающее излучение внутренних электронов (при межзонных переходах) и электронов проводимости (при внутризонных переходах) [35]. Глубина поглощения света остается конечной в УФ области при

частотах выше границы экранировки благодаря возбуждению внутренних электронов (Рисунок 1.3).

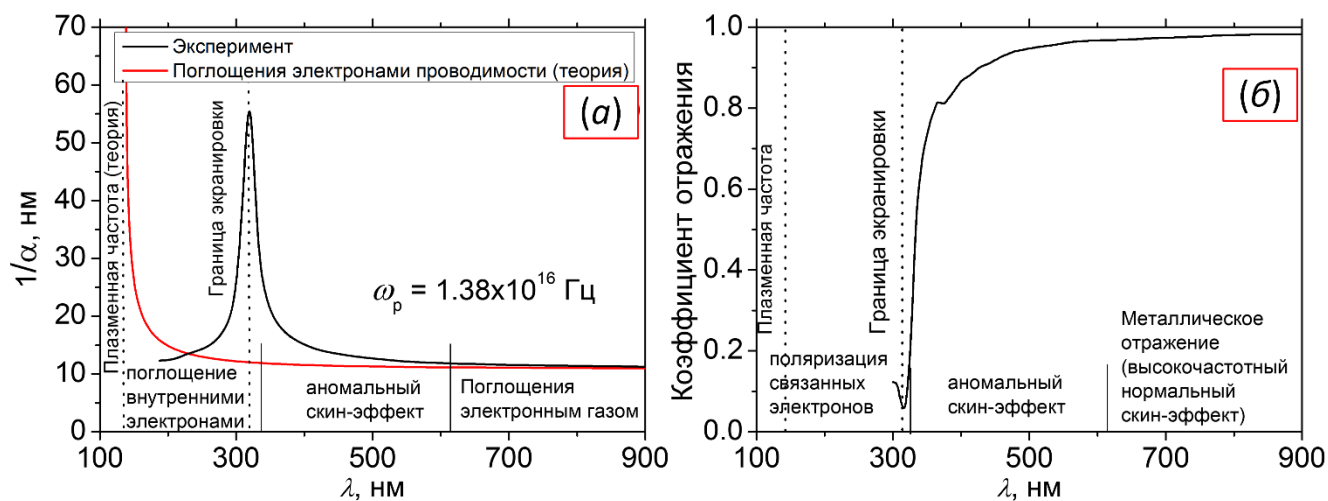


Рисунок 1.3. а) Зависимость глубины поглощения излучения в серебре от длины волны. б) Спектральная зависимость коэффициента отражения серебра для нормального падения линейно поляризованного света.

В отличие от металлов, диэлектрики, характеризуемые широкой запрещенной зоной (превышающей энергию фотона), для наносекундных импульсов остаются прозрачными, в сравнении с более короткими пучками, когда возможно многофотонное поглощение [36,37], приводящее к внутренней ионизации, а, следовательно, к появлению дополнительных центров поглощения. Схожий сценарий характерен для материалов, содержащих примесные включения или дефекты. Так, сторонние атомы в диэлектрике могут выступать центрами поглощения. Аккумуляция световой энергии в дефектах структуры приводит к локальным перегревам и образованию новых дефектов, что увеличивает долю поглощенного излучения от импульса к импульсу.

Запасенная энергия в электронной подсистеме постепенно передается в решетку в результате электрон-фононной релаксации, на характерных временах порядка 10^{-12} с [38]. Таким образом, для пучков пико- и фемтосекундной длительности характерно накопление энергии в электронной подсистеме к концу лазерного импульса, в то время как решетка остается холодной. Для физического описания ультракороткого лазерного воздействия используется двухтемпературная модель [6]. В случае облучения материала наносекундными пучками умеренной интенсивности релаксационные процессы протекают значительно быстрее в сравнении со скоростью поступления фотонов. Это обеспечивает возможность использовать приближения локального термодинамического равновесия, что существенно облегчает физическое описание накопления энергии в веществе. Таким образом, лазерное воздействие

наносекундной длительности приводит к объемному разогреву материала с распределением интенсивности в соответствии с законом Бэра-Ламберта-Брэга (1.2). Дальнейшие процессы, протекающие в материале, зависят от интенсивности падающего излучения.

1.1.2 Лазерный нагрев

На Рисунке 1.4 представлена схема для случая облучения металла наносекундным импульсом в вакууме. При малой плотности энергии происходит разогрев материала на наносекундных временных масштабах, затем тепло отводится вглубь материала мишени и поверхность остывает в течение нескольких микросекунд. При достижении плотности энергии достаточной для модификации материала F_{th} поверхность претерпевает необратимые изменения. Модификация поверхности может быть связана с растрескиванием из-за термических напряжений, изменением химического состава или фазовыми переходами. Порог модификации – один из ключевых параметров, не только характеризующий особенности отклика материала на падающее излучение, но и очень удобен для верификации различных численных моделей, поскольку может быть достаточно точно измерен, в частности, в хорошо контролируемых условиях одноимпульсного облучения.

При плотности энергии $F_{th} < F < F_{abl}$, интенсивности лазера достаточно для плавления материала без уноса вещества. Здесь F_{abl} – это минимальная плотность энергии, при которой удаляется несколько монослоев облучаемого вещества. Каверны расплава в таких случаях могут достигать нескольких десятков микрометров. Тепловые эффекты – расширение, неоднородность температуры и т.д. приводят к дестабилизации поверхности расплава, например, из-за развития неустойчивости Рэлей-Тейлора [39] или Марангони [40]. Это приводит к разбрызгиванию и выносу капель расплава микронного и субмикронного размеров. После полного охлаждения мишени поверхность принимает волнообразный профиль [39].

При большой интенсивности излучения, т.е. $F > F_{abl}$, облучаемая поверхность разогревается до температур, обеспечивающих интенсивное испарение материала, когда давление насыщенного пара над мишенью достигает нескольких десятков или сотен атмосфер. В отличие от F_{th} параметр F_{abl} определен менее четко, т.к. абляция, как правило, не является пороговым процессом. Поскольку давление паров отдачи велико, это также влияет на дестабилизацию расплава и может приводить к его вытеснению из зоны облучения [32] и/или развитию неустойчивости Кельвина-Гельмгольца [1,39] с дополнительной эмиссией микронных включений.

Если интенсивность падающего излучения относительно невысока, то нагрев материала происходит через последовательность квазиравновесных состояний, которым соответствует

линия бинодали на фазовой диаграмме, определяемая уравнением Клайперона-Клаузиса (Рисунок 1.5). Поток поглощенной лазерной энергии, направленный к внешней границе материала, компенсируется интенсивным испарением с поверхности. При этом могут быть найдены комбинации условий облучений, обеспечивающие интенсивное испарение и минимизирующие вынос микрокапель, что наиболее важно для лазерного осаждения наноструктур.



Рисунок 1.4. Сценарии развития наносекундой лазерной абляции при облучении металлов в вакууме. Рисунки адаптированы из работ [39,41].

Лазерное излучение является объемным источником тепла. Характерная глубина поглощения излучения $1/\alpha$ варьируется от нескольких десятков и сотен нанометров [42] при облучении металлов, до нескольких микрометров при воздействии на полупроводники [43]. При ограниченной скорости отвода тепла к поверхности и вглубь материала, высокая интенсивность лазерного излучения приводит к смещению системы в область метастабильных состояний (Рисунок 1.5). При приближении к спинодали повышается вероятность взрывного вскипания (фазового взрыва) перегретого расплава. Для многих расплавов металлов и полупроводников размер критического зародыша остается большим по сравнению с водой или органическими жидкостями при близких значениях перегревов. Это позволяет реализовать достаточно высокие перегревы $> 0.9T_c$. Взрывному вскипанию материала сопутствует разбрызгивание расплава с выносом микронных образований. В [41] предложено качественное описание этого процесса (Рисунок 1.3) по аналогии с достижением кризиса кипения – переходом между пузырьковым и пленочным кипением [44]. Скорость зарождения и дрейфа пузырьков, характерных для

«нормального» кипения, достаточно малы для импульсов наносекундной длительности [45]. Максимум температуры достигается в приповерхностном слое облучаемого материала. Даже небольшие перегревы существенно повышают скорость гомогенной нуклеации зародышей и при высоких перегревах, характерных для лазерной абляции, количество зародышей может быть достаточно для их объединения в паровую пленку. В подобных условиях сброс давления из-за расширения лазерного факела и дальнейшее испарение внутри образовавшейся паровой полости приводит к ее расширению после лазерного импульса и последующему разрыву пленки жидкости на поверхности. Кроме выноса крупных частиц этому процессу сопутствует образование глубоких кратеров с разорванными краями.

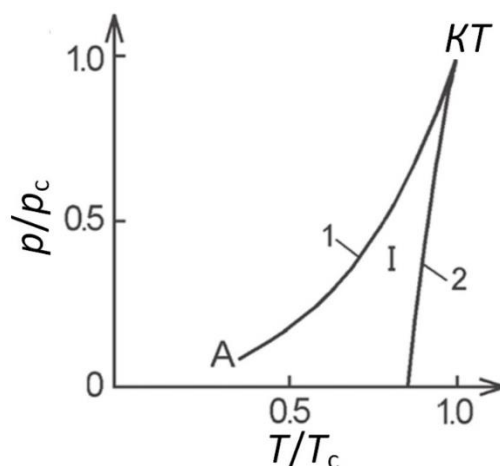


Рисунок 1.5. Фазовая диаграмма давление-температура (P - T) жидкость-пар. p_c , T_c – давление и температура в критической точке, 1 – бинодаль, 2 – спинодаль, А – тройная точка, СР – критическая точка, I – область метастабильных состояний. Адаптировано из работы [41]

1.1.3 Лазерный факел

Как было отмечено выше, при $F > F_{abl}$ в результате испарения облучаемого материала образуется плотное облако его паров, которые после окончания лазерного импульса разлетаются в окружающее пространство. Именно этот процесс лежит в основе лазерного осаждения тонких пленок и наноструктурных покрытий [1]. При абляции в вакууме результат осаждения определяется исходным состоянием парового слоя, которое зависит от режимов облучения (длины волны, интенсивности, профиля интенсивности и т.д.) [46,47]. При малых фоновых давлениях (менее 20 Па) разлет представляет собой расширение факела, плотность которого на временах порядка 1 мкс быстро падает. Затем течение переходит в рассеяние и диффузию в фоновом газе [48–50]. Как правило, эволюцию разлета лазерного факела наблюдают экспериментально с применением ВремяПролетной (ВП) масс-спектрометрии [51–53]. Получаемые ВП распределения (ВПР) используются для верификации различных расчетных

методик [53–55]. Анализ динамики разлета слабоионизованного лазерного факела рассмотрен в классической работе [56], а впоследствии развит в [54,57]. При низких интенсивностях лазерного излучения, когда степень ионизации лазерного факела мала, его разлет и распределение по скоростям нейтральных частиц формируются в некоторой области вблизи поверхности – Кнудсеновском слое, где происходят столкновения частиц [58,59]. При этом даже нескольких столкновений в Кнудсеновском слое достаточно для формирования направленной скорости в продуктах абляции, сужения углового распределения факела (разлет преимущественно «вперед»), а также для возникновения обратного потока, когда до 20% испаренных частиц возвращаются на мишень [58,60]. Такие режимы характерны для абляции в вакууме лазерными импульсами низкой интенсивности. Это хорошо продемонстрировано в работе [61], в которой методом прямого статистического моделирования была получена динамика разлета продуктов лазерной абляции для условий, обеспечивающих испарение 0,01 и 3 монослоев за импульс (Рисунок 1.6). Для случая испарения 0,01 монослоя (число Кнудсена $Kn = 0.44$ в начальный момент) реализуется свободномолекулярный разлет. Спустя время, заметно большее, чем длительность лазерного импульса, разлет становится близкий к сферическому (Рисунок 1.6, в). С увеличением числа уносимых монослоев до 3 (Рисунок 1.6, г – е) облако продуктов абляции заметно вытягивается вперед из-за межмолекулярных столкновений. Этот эффект весьма важен с точки зрения корректного анализа результатов ВП распределений [54].

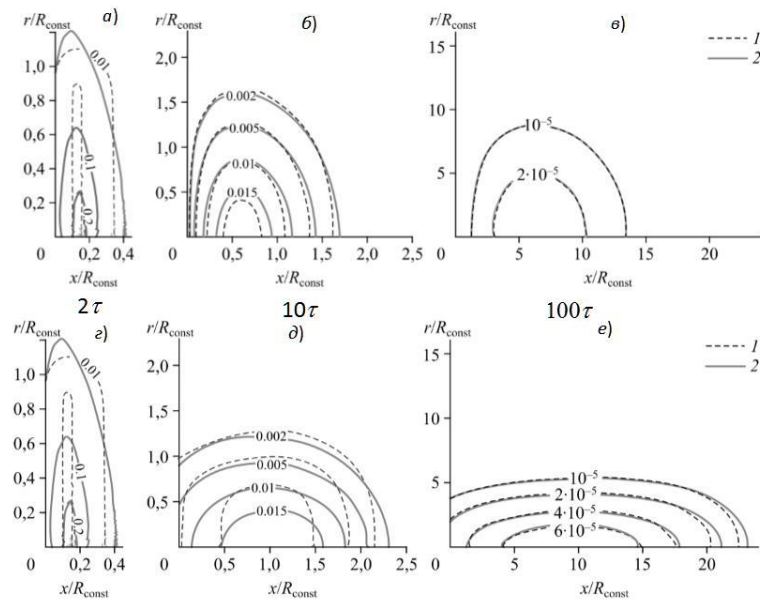


Рисунок 1.6. Результаты прямого статистического моделирования разлета продуктов абляции в вакуум для случая испарения 0.01 монослоя (а-в) и 3 монослоев (в-д) спустя 2τ , 10τ , 100τ . R_{const} – радиус пятна лазера, r и x – радиальная и продольная координаты, соответственно, τ – длительность испарения. Сплошная линия – расчет для плоского пучка, пунктирная – для гауссова. Адаптировано из работы [61].

С увеличением плотности энергии излучения возрастает температура поверхности мишени, а, соответственно, и температура облака пара. Отметим, что интенсивное испарение материала начинается до окончания лазерного импульса. Характерные температуры достигают нескольких тысяч градусов, следовательно, при таких температурах, равновесная степень ионизации может превышать 1%. В результате ионизации продукты испарения взаимодействуют с падающим излучением, экранируя поверхность мишени. Поглощение излучения в лазерном факеле обусловлено, преимущественно, обратным тормозным поглощением, фотоионизацией или комбинацией этих эффектов [62]. По мере облучения факел разогревается до все бóльших температур, что повышает его коэффициент поглощения. Таким образом, реализуется положительная обратная связь. Модель экранировки излучения в условиях разогрева лазерной плазмы развита в работе [63]. С одной стороны, наличие заряженной компоненты в лазерном факеле влияет на характер его разлета и существенно усложняет модельное описание этого процесса [64]. С другой стороны, ионизация лазерного факела позволяет анализировать динамику разлета продуктов абляции с применением метода спектроскопии плазмы, что существенно дополняет результаты времяпролетной масс-спектрометрии. Так, на Рисунке 1.7 представлен разлет лазерного факела в вакуумной камере с давлением 4×10^{-3} Па при абляции вольфрамовой мишени импульсами с длиной волны 1064 нм и плотностью мощности 15 ГВт/см² (длительность импульса 8 нс).

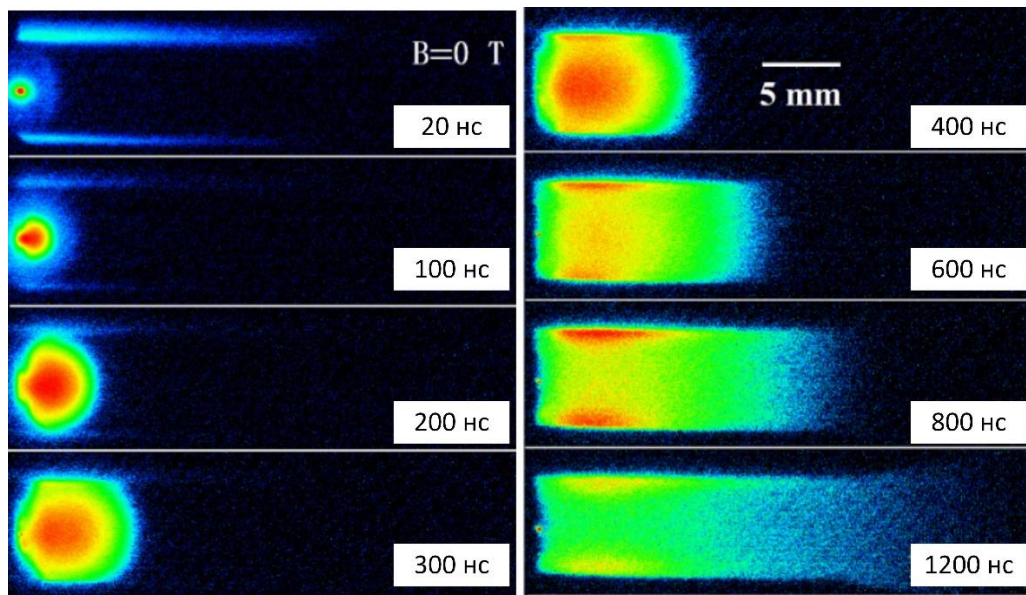


Рисунок 1.7. Изображения лазерного факела в различные моменты времени при облучении вольфрама в вакууме наносекундными лазерными импульсами. Адаптировано из работы [65].

Существенно влияют на разлет лазерного факела характеристики фонового окружения – давление, температура, состав фонового газа. Хотя начальная стадия формирования лазерного

факела слабо зависит от окружающей среды (ввиду значительной разницы между давлениями паров облучаемого вещества и фонового окружения), однако, на более поздних временах роль фонового газа становится весомой [66,67]. Резкое расширение испаряемого материала приводит к возникновению ударных волн в среде [55], аналогично сверхзвуковой недорасширенной струе [55,68]. Авторы [69] показали, что уже при давлении 10 Па наблюдается влияние фонового газа на разлет факела, а при ~ 100 Па (Рисунок 1.8) наблюдается сильное поджатие факела. Это накладывает ограничение на выбор параметров фонового окружения при лазерном осаждении, поскольку из-за рассеивания продукты абляции не будут достигать поверхности подложки. Поджатие лазерного факела приводит также к усилению плазменной экранировки и уменьшению общей испаряемой массы материала. В тоже время фоновый газ продлевает столкновительную фазу разлета и охлаждает лазерный факел. В результате в факеле организуются условия благоприятные для конденсации и образования кластерной фазы. Конечный размер кластеров определяется давлением фонового газа [70,71], при этом, согласно расчетам в работе [72], они могут вырастать до наночастиц.

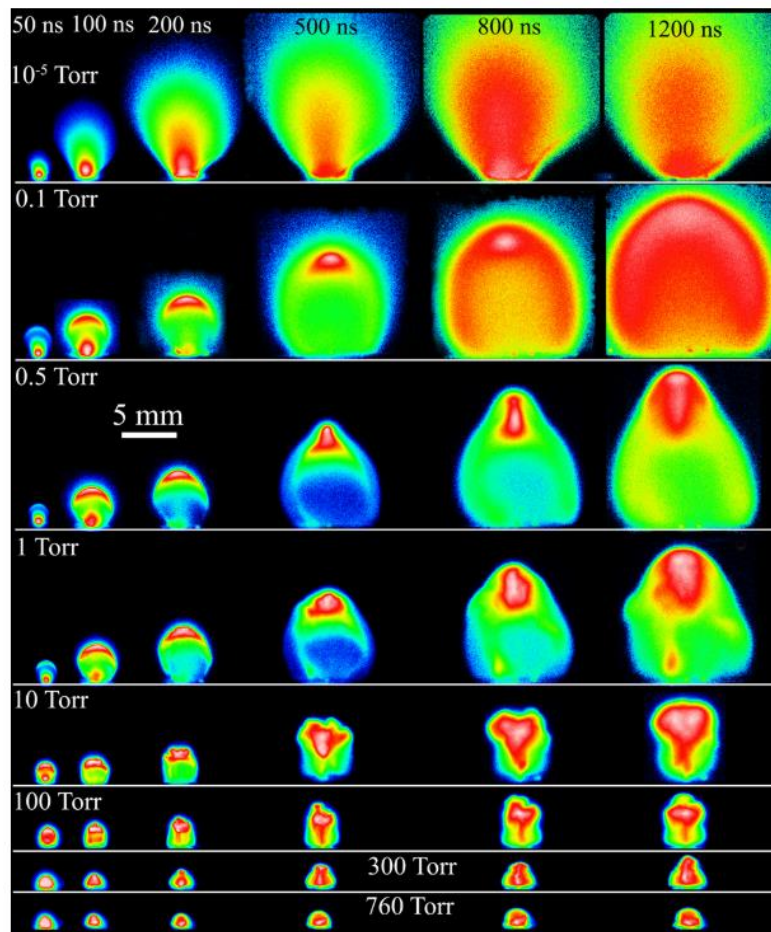


Рисунок 1.8. Спектроскопия лазерного факела при абляции медной мишени в фоновом воздухе различного давления. Параметры облучения: длина волны 1064 нм, плотность мощности $5,9 \times 10^9$ Вт/см². Заимствовано из работы [69].

1.2 Лазерное осаждение тонких пленок золота и серебра

1.2.1 Лазерная абляция как метод синтеза тонких пленок

Если на пути следования лазерного факела установить подложку, то продукты абляции сконденсируются на поверхности и сформируют тонкую пленку. Типичная схема лазерного синтеза представлена на Рисунке 1.9.

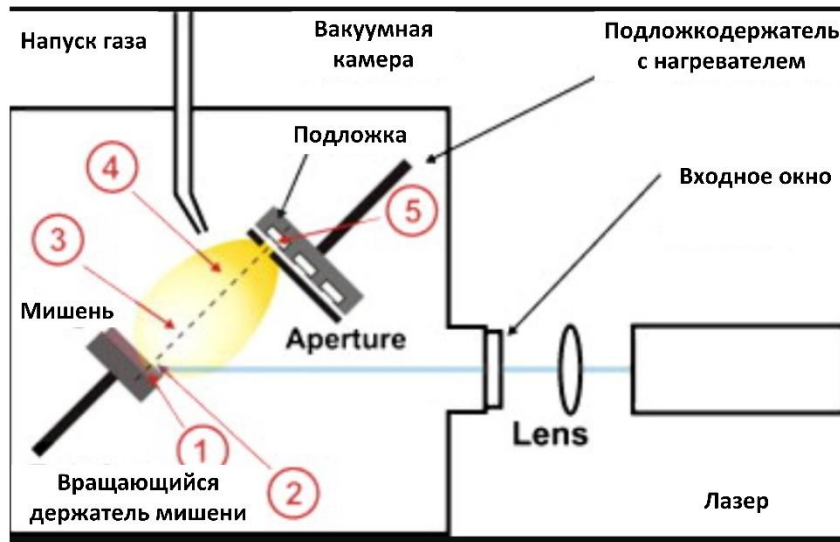


Рисунок 1.9. Типичная схема лазерного осаждения тонких пленок. Цифрами указаны различные этапы процесса. 1 – поглощение света в мишени; 2 – одномерное расширение паров во время действия лазерного импульса; 3 – свободный разлет; 4 – расширение в фоновом газе; 5 – рост пленки на подложке. Адаптировано из работы [73].

Импульсное лазерное напыление позволяет контролировать состав осаждаемых покрытий [20]. В первую очередь это обусловлено возможностью конгруэнтного переноса состава мишени в пленку, что было продемонстрировано на примере высокотемпературных сверхпроводящих покрытий сложной стехиометрии $YBa_2Cu_3O_7$ при абляции в вакууме [74]. Однако, сохранение идентичности состава мишени и получаемого покрытия не всегда выполняется [73,75–77]. Для наносекундных лазерных импульсов, обычно используемых для лазерного осаждения, несоответствие состава мишени и пленки связано с неконгруэнтным испарением облучаемых компонентов и пространственной сепарации компонентов факела при разлете [73,75]. Дополнительной причиной вариаций состава пленок является различие коэффициентов прилипания компонентов факела, поступающих на подложку [78,79]. Неконгруэнтное лазерное испарение обычно связывают с разной летучестью целевых компонентов, что приводит к преимущественному удалению более летучего компонента. Однако, до сих пор нет полной

ясности почему некоторые бинарные системы аблируются конгруэнтно (например ZnO [80,81]), а другие нет (такие как CdTe [82,83] или InP [80,84]). Пространственное разделение компонент обусловлено кинетикой расширения лазерного факела при абляции материалов сложной стехиометрии. Согласно результатам прямого статистического моделирования в плотном лазерном факеле при достаточно высокой частоте столкновений происходит эффективная передача энергии от легкого компонента к тяжелому [85–87]. Это приводит к различию угловых распределений и распределений по скоростям компонент, что подтверждается экспериментальными данными об угловом разлете [75,88,89] и кинетических энергиях частиц в факеле [76,88,90].

1.2.2 Приложения наноструктур серебра и золота

Лазерное осаждение – один из перспективных методов получения наноматериалов на основе благородных металлов. Интерес к тонким пленкам серебра и золота обусловлен их замечательными свойствами. Для наноразмерных частиц Ag и Au характерен особый отклик на падающее оптическое излучение, именуемое локализованным плазмонным резонансом. В основе эффекта лежит совпадение частоты колебания электронов проводимости в частице и фотонов, возбуждающих эти осцилляции. В результате излучение узкого диапазона длин волн претерпевает сильно выраженное рассеяние или поглощение. Управлять спектральным положением резонанса можно, изменяя геометрию, размер, состав частиц или внешней среды.

Благодаря плазмонному резонансу наночастицы серебра и золота могут быть применены для повышения эффективности в задачах фотовольтаики [91,92]. Во-первых, наночастицы могут быть использованы для рассеяния и последующего равномерного поглощения излучения. Во-вторых, при возбуждении локализованного плазмона вблизи частицы резко повышается интенсивность электромагнитного поля. В-третьих, возможен прямой перенос возбужденных электронов в полупроводник. После поглощения света наночастицей, расположенной на поверхности полупроводника, и возбуждения локализованного плазмона в месте контакта высокоэнергичный электрон может преодолеть барьер Шоттки с образованием разности потенциалов [93]. Еще одно важное приложение, связанное с плазмонными свойствами наночастиц – поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света (Surface Enhanced Raman Spectroscopy – SERS) [94,95]. Использование наноструктур Ag и Au позволяет на много порядков увеличить чувствительность по сравнению с традиционной методикой комбинационного рассеяния света, вплоть до регистрации отдельных молекул аналитов [96]. Сегодня SERS весьма востребованная методика во многих биомедицинских приложениях и медицинской диагностики [97,98].

Особые оптические свойства частиц Ag и Au связаны с их особой электронной структурой. Она же обеспечивает этим благородным металлам выраженные каталитические свойства [99]. Серебро и золото достаточно инертны, однако, при уменьшении среднего размера до нескольких единиц или десятков нанометров происходит модификация электронной структуры [100], что, вероятно, влияет на кинетику релаксации электронных возбуждений в химических реакциях [101]. В пользу этого предположения свидетельствует зависимость каталитических свойств наночастиц от размера. Так, наночастицы золота диаметром 1,4 нм являются эффективным катализатором реакции окисления стирола, а при увеличении размера всего до 2 нм каталитических свойств уже не проявляют [102]. Исследования оксидных серебряных кластеров показывают, что при уменьшении размеров образуются формы оксида, нехарактерные для массивного серебра [103]. Каталитические свойства наночастиц Ag и Au принципиально зависят от их размеров. На электронную структуру наночастицы также может влиять характер связи между частицей и подложкой, на которой расположен катализатор, хотя размер наночастиц остается более существенным фактором. Так, в работах [104–106] установлено, что при использовании различных подложек скорость окисления угарного газа увеличивалась до 3 раз, в то время как уменьшение размера наночастицы Au повышало эффективность реакции в десятки раз. Катализаторы Au/SiO₂ и Au/Al₂O₃ проявляют высокую селективность в реакциях гидрирования 1,3-бутадиена в бутен [107], на катализаторах Au/Zr₅O₂ была достигнута 100% селективность гидрирования смесей диенов в алкены. При конверсии C₃H₆ на катализаторе Au/TiO₂ с почти 100% селективностью образуется пропиленоксид, если размер частиц превышает 5 нм [107]. Уменьшение размера влечет резкое изменение характера реакции — на частицах размером менее 2 нм при тех же прекурсантах образуется со 100% селективностью пропан. Также селективностью и скоростью реакции можно управлять путем варьирования геометрии наночастиц [108].

1.2.3 Лазерное осаждение наноструктур серебра и золота

Наночастицы благородных металлов могут быть получены с помощью различных технологических подходов: термовакuumное осаждение [109], магнетронное распыление [110–113], литография [114], метод Ленгмюра-Блоджетта [115], химические методики [116–119], электролиз [120] и др. Для всех выше описанных приложений требуется очень тонко контролировать геометрию и состав наночастиц, что достигается при использовании импульсного лазерного осаждения. Однако, управление структурой напыляемой пленки (поверхностной концентрацией структур, средним размером, формой, дисперсией) затруднено. Это во многом обусловлено тем, что процессы формирования наноструктур методом ИЛА

изучены пока слабо, и однозначные корреляции между параметрами осаждаемых частиц и свойствами получаемых структур на поверхности до сих пор не установлены. В литературе обсуждаются различные механизмы формирования наноструктурных металлических пленок, в том числе прямая эмиссия кластеров с облучаемой мишени [121], конденсация в лазерном факеле с возможной коалесценцией частиц после осаждения на подложку [122,123], нуклеация и рост частиц на поверхности подложки [124,125], имплантация продуктов абляции в подложку [126]. Условия реализации отдельных механизмов и их вклад в конечное распределение частиц изучены пока недостаточно. При абляции в вакууме формирование металлических кластеров в лазерном факеле не может быть эффективным в силу малого общего числа столкновений частиц. Следовательно, формирование наноструктур происходит, по-видимому, непосредственно на поверхности подложки после осаждения атомов лазерного факела. В работе [46] показано, что при облучении серебряной мишени импульсами Nd:YAG лазера длительностью 20 нс на длине волны 355 нм при плотности энергии 0,6 Дж/см² структура напыляемой пленки существенным образом зависит от числа импульсов лазера и, следовательно, от общего количества осажденного материала: увеличение числа импульсов с 500 до 15000 приводит к переходу от сферических наночастиц со средним размером порядка 1-2 нм к островковым образованиям с характерным размером 70 нм. Увеличение среднего размера наночастиц серебра от числа импульсов наблюдали также авторы работы [127] для похожих условий облучения Ag (26 нс, 248 нм, 1 Дж/см²). Другими параметрами, влияющими на размер и форму получаемых наноструктур, являются кинетическая энергия осаждаемых атомов [124] и температура материала подложки [126], что можно объяснить влиянием этих параметров на подвижность осажденных частиц на поверхности. Таким образом, при лазерном напылении в вакууме свойства синтезируемых наноструктур сложным образом зависят от комплекса параметров, связанных как с условием осаждения (кинетическая энергия и общий поток частиц), так и с характеристиками подложки.

Большое внимание в последнее время уделяется лазерному напылению в атмосфере фонового газа, поскольку такой подход позволяет более эффективно контролировать характеристики синтезируемого материала. Авторы работ [122,128] показали, что при абляции в инертный разреженный (до 100 Па) фоновый газ размер наночастиц серебра и золота, а также структура напыляемой пленки, существенно зависят от давления. В работе [129] проанализирована корреляция между динамикой разлета лазерного факела и структурой осаждаемой пленки при абляции чистого золота в атмосфере аргона. Было выявлено, что на поверхности подложки золото формирует моно- или поликристаллическую структуру в зависимости от давления фонового газа и расстояния между мишенью и подложкой. Вместо нейтральной может быть выбрана химически активная среда. Так, авторами [130] были получены антибактерицидные пленки Ag₄O₄ при абляции серебра в кислородно-азотной атмосфере.

Выбранный подход позволяет также получать пленки оксида серебра с различной стехиометрией. При этом изменение состава фонового газа влияет на всю газодинамику разлета (Рисунок 1.10) и поглощение излучения в плазме [131]. Авторы работы [132] наблюдали изменение структуры пленки от гексагональной Ag_2O к моноклинной AgO с увеличением давления кислорода в напылительной камере с 9 до 50 Па. Изменению структуры также сопутствовал рост среднего размера зерен. Различное парциальное давление кислорода в камере приводит к образованию различных валентных состояний металла в оксидных кластерах, которые являются зародышами наноструктур при их формировании на подложке и определяют стехиометрию получаемой пленки.

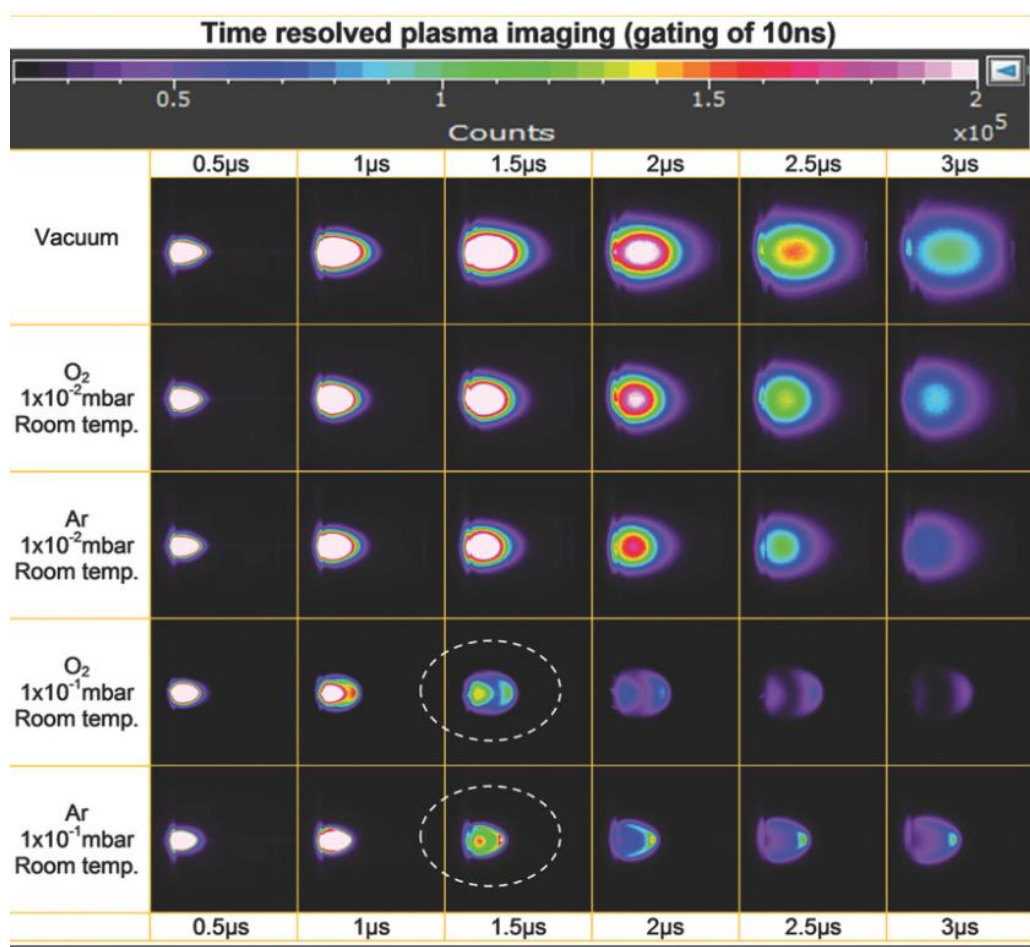


Рисунок 1.10. Визуализация разлета лазерной плазмы при абляции серебра в вакууме, в фоновых аргоне и кислороде при давлениях 1 Па и 10 Па. Заимствовано из работы [131].

Синтез тонких пленок может быть осуществлен лазерными импульсами различной длительности. Фемтосекундные лазеры зарекомендовали себя как тонкий инструмент текстурирования поверхности [133]. Несмотря на высокую стоимость фемтосекундных лазерных систем, в ряде случаев они не могут быть заменены, поскольку некоторые нелинейные оптические эффекты достигаются только при ультракоротких световых воздействиях на

поверхность материала [134]. Характерные интенсивности в фемтосекундных лазерных импульсах на несколько порядков выше, чем в наносекундных, хотя полная энергия в пучке заметно ниже. В результате при электрон-решеточной релаксации в металле реализуются метастабильные состояния, которые приводят к фрагментации или взрывному вскипанию, следовательно, выбросу значительного объема капельной фазы [45,135]. Доминирующий механизм наносекундной абляции металлов – нормальное тепловое испарение, когда основным продуктом абляции являются атомы металлов или малые кластеры, число которых может регулироваться условиями облучения, что позволяет регулировать процесс осаждения и формирования тонкой пленки, достигая ее требуемых характеристик [128]. Таким образом, с точки зрения лазерного напыления тонких пленок, фемтосекундные лазеры не обладают существенными преимуществами перед наносекундными лазерами.

1.3 Лазерная абляция в задачах управления смачиваемостью поверхности

1.3.1 Супергидрофобные и супергидрофильные материалы

Развитие методов обработки поверхностей на микро- и наноуровне открывает дорогу к развитию биомиметических технологий. Особое внимание уделяется вопросу воспроизведения наблюдаемых в природе иерархических топологий, обладающих принципом самоочистки (эффект лотоса), удержания капель жидкости (эффект лепестка розы), снижение гидродинамического сопротивления (акульей шкуры) и т.д. [136–138] Накопленный исследователями опыт лег в основу ряда подходов к созданию материалов с так называемыми супергидрофобностью, супергидрофильностью или бифильностью [139–142]. Супергидрофильностью [143] именуется состояние, когда контакт воды с поверхностью приводит к ее полному растеканию, а краевой угол смачивания (КУС) составляет менее 5° . Супергидрофобные материалы, наоборот, являются практически не смачиваемыми водой, их КУС превышает 150° . Материалы с супергидрофильными и супергидрофобными свойствами весьма перспективны с точки зрения пассивного (не требующего затрат энергии) управления процессом взаимодействия жидкости с твердой стенкой. Это затрагивает такие важные приложения как спрейное охлаждение [144], горение топлива [145], аддитивные технологии [146], нанесение покрытий [147], коррозионная защита [148], борьба с обледенением [149] и биозагрязнением [150] и др.

Изменения свойств смачивания обусловлены двумя факторами – химическим составом поверхности и ее топологией. В зависимости от их комбинации, согласно классическим теориям

Вензеля [151] и Касси-Бакстера [152], смачивание поверхности может осуществляться в двух режимах. Первый (режим Вензеля) предполагает непрерывный контакт жидкости с поверхностью. При этом развитие топологии влечет за собой усиление гидрофобности для гидрофобных материалов и гидрофильности для гидрофильных, в соответствии с выражением $\cos\theta_r = r \cdot \cos\theta$, где r – шероховатость, θ – КУС гладкой поверхности, θ_r – КУС шероховатой поверхности. Так, исходно гидрофильная поверхность кремния после создания текстуры приобретает супергидрофильные свойства [153]. В случае смачивания в режиме Касси-Бакстера в полостях, образованных микротекстурой, задерживается слой воздуха, именуемый пластроном. Именно наличие воздушных «карманов» обеспечивает усиление гидрофобных свойств вплоть до достижения супергидрофобного состояния. Статический контактный угол может быть оценен, используя следующее выражение: $\cos\theta_r = \sum_n f_n \cos\theta_n$, где f_n – доля поверхности n -ой фазы. Эти достаточно простые модели являются весьма наглядными и обладают неплохой применимостью, однако, имеют свои ограничения [154–156], например, при описании эффекта лепестка розы, когда на иерархической микро/наноструктуре реализуется супергидрофобное состояние с высокой адгезионной силой [157].

1.3.2 Методы получения супергидрофобных и супергидрофильных поверхностей

В Таблице 1.1 представлены некоторые методы создания поверхностей с различными свойствами смачивания. Существует сотни тысяч публикаций, посвященных различным методикам достижения супергидрофобных и супергидрофильных свойств. Здесь приведены лишь некоторые работы для того, чтобы дать общее представление об имеющихся подходах. Одним из наиболее распространённых подходов является жидкостное нанесение химических функционализаторов с центрифугированием (*spin-coating*), которые после высыхания передают поверхности требуемые свойства смачивания. Также достаточно распространены различные методы осаждения покрытий из газовой фазы. Несмотря на аппаратное отличие этих методов, суть сводится к нанесению на некоторую площадь требуемых реагентов. Для стабилизации поверхность может быть обработана плазмой, кислотами или ультрафиолетом, что придаст ей либо требуемую морфологию, либо химическую активность для последующей функционализации.

Способы достижения эффектов супергидрофобности и супергидрофильности носят преимущественно эмпирический характер. Многие используемые подходы являются неуниверсальными по отношению к обрабатываемому материалу. Так, методы, включающие химическое травление металлов едва ли будут эффективны при обработке кремния или стекол. Таким образом, сегодня актуальна разработка универсального метода для получения материалов

с супергидрофильными, супергидрофобными и бифильными свойствами поверхности. При этом метод должен быть легко масштабируем, обеспечивать стойкость и позволять контролировать расположение и форму областей с различной смачиваемостью.

Таблица 1.1. Методики изменения смачиваемости поверхностей. Используются следующие сокращения: СФоб – супергидрофобный, СФил – супергидрофильный.

| Поверхностное центрофугирование (spin-coating) | | | |
|--|---------|----------------------------|--|
| Источник | Тип | Материал | Подход |
| [158] | СФоб | Алюминий | Травление алюминия HCl, нанесение микро и наночастиц Al ₂ O ₃ с хим. функционализацией стеариновой кислотой spin-coating technique |
| [159] | СФоб | Сталь | Травление поверхности кислотами с последующим нанесением раствора полиуретана, гексадецилтриметоксисилан с наночастицами SiO ₂ |
| [160] | СФоб | Алюминий | Травление алюминия HCl, нанесение микро и наночастиц Al ₂ O ₃ с хим. функционализацией полидиметилсилоксаном |
| [161] | СФоб | Стекло | Нанесение раствора пентаэритриттетранитрат в ацетоне |
| [162] | Фб-СФоб | Алюминий, кремний, стекло, | Раствор частиц оксида кремния, функционализированных FAS-12 |
| [163] | СФоб | Сталь | Травление кислотами с нанесением FAS-12 |
| Осаждение покрытий | | | |
| [164] | СФоб | Медь, алюминий, сталь | Спрейное нанесение смеси силанированных наночастиц SiO ₂ и полимеров |
| [165] | СФоб | Кремний | ХОГФ ко-полимера на основе DMAEMA и PFDA |

| | | | |
|-------|----------|---|--|
| [166] | СФоб | Стекло, металл, дерево, хлопчатобумажная ткань, бумага, пластик, мрамор | Прямое нанесение раствора гидрофобных наночастиц SiO ₂ в гексане с последующим высушиванием |
| [167] | СФоб | Порошок активированного угля | ХОГФ углеродных наноструктур |
| [168] | СФил | Поли(этиленнафталат) (PEN) и поли(метилметакрилат) (PMMA), покрытые наночастицами серебра | ХОГФ, усиленное плазмой, покрытий SiO _x |
| [169] | СФоб | Никель | Ультрафиолетовая наноимпринтная литография на поликарбонате |
| [170] | Сфоб | Кремний с углеродными нанотрубками | ХОГФ, с проволочным катализатором, осаждение фторполимерного покрытия |
| [171] | Фил-Фоб | Стальная микротруба | ХОГФ с проволочным катализатором. Градиентное осаждение полигидроксиэтилметакрилата (pHEMA) и полиперфтордецилакрилата (pPFDA) |
| [172] | СФил-Фил | Триплекс | Магнетронное напыление Ti _x Si _{1-x} O ₂ с последующим УФ облучением для перехода в супергидрофильность |
| [173] | Фоб-Фил | Кремний, сапфир, ПММА, ПЭТ | Плазменное струйное осаждение при атмосферном давлении. Гексаметилдисилоксан – для Фоб Acrylic acids – для Фил |

| | | | |
|-----------------------------------|---------------|---|--|
| [174] | Фил | Гидрофобное силанированное стекло | Травление поверхности плазменными микроструями |
| [175] | Фоб- Сфоб | Полиимидные пленки, фильтровальная бумага и хлопчатобумажная ткань | Плазменное травление в атмосфере гексаметилдисилоксана и тоулола |
| [176] | СФоб | Нержавеющая сталь | Плазменное напыление $Yb(NO_3)_3$ микро и наночастиц |
| 3D печать и механическая формовка | | | |
| [177] | Сфоб | - | 3D печать из комбинации пластиков |
| [178] | Фил | Сталь | Двухэтапная термическая обработка целлюлозы, пропитанной сульфатом алюминия, для получения частиц Al_2O_3 |
| Комбинированные подходы | | | |
| [179] | СФоб | Кремний со слоем естественного оксида | Наноимпринтная литография и жидкостное травление |
| [180] | Сфоб | Алюминий | Продавливание текстуры гидравлическим прессом с помощью микроных шариков из алмаза и вольфрама с последующим испарением раствора полимера с наночастицами Al_2O_3 |
| [181] | СФил- Сфоб | Кварц | Осаждение пленки боросиликатного стекла методом магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом и травлением в HF. Для достижения супергидрофобности – выдерживание в растворе |

| | | | |
|-------|----------|---|---|
| | | | перфтороктантрихлорсилана в гексане |
| [182] | Фоб-СФоб | Полистироловые шарики на произвольной поверхности | Комбинация наносферной литографии и обработка кислородной плазмой |
| [183] | СФоб | Дерево со слоем PDMS | Функционализация поверхности частицами SiO ₂ и последующий прямой перенос структуры (наноимпринтинг) лепестка розы |
| [184] | Сфоб | Любая поверхность с PDMS | Высокотемпературное внедрение NaCl в PDMS с последующим растворением в воде |

1.3.3 Лазерная обработка для изменения смачиваемости поверхности

Импульсная лазерная абляция широко применяется для получения как супергидрофильных, так и супергидрофобных материалов [153,185–187]. Основным преимуществом ИЛА является неинвазивность, универсальность по отношению к типу обрабатываемого материала, контроль над процессом обработки. С одной стороны, лазерное излучение может активировать химические реакции на поверхности, т.е. менять поверхностную энергию материала, а с другой – может переструктурировать поверхность, что меняет ее рельеф (хотя эти процессы могут быть конкурирующими [188]). Кроме того, ИЛА возможно совмещать с другими методиками изменения смачивающих свойств поверхности [189]. Для получения иерархических структур со стабильными свойствами смачивания лазерное воздействие комбинируют с отжигом [190,191], химической обработкой [192] и функционализацией [193].

Чаще всего достижение экстремальных значений смачиваемости при лазерной обработке связывают с образованием различных периодических структур [194–197]. В литературе широко представлены подходы для лазерного формирования периодических структур, в зарубежных изданиях именуемых риплами (от англ. ripple - «рябь») или LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) [198]. Периодические структуры создаются на поверхностях материалов различного типа: металлов [134,199], полупроводников [195,200], стекла [201,202], полимеров [203]. Чаще всего применяются дорогостоящие фемтосекундные лазеры [195,199,201,202]. Наряду с импульсами фемтосекундной длительности для создания периодических структур используются и наносекундное излучение [204]. В отличие от фемтосекундной обработки, когда формирование

структур происходит преимущественно из-за интерференционных процессов [205,206], наносекундному облучению сопутствуют более медленные гидродинамические и тепловые процессы, и, как следствие, структуры на поверхности материала носят хаотичный характер [39,51]. В некоторых работах показана возможность использования интерференционных эффектов при наносекундной лазерной обработке металлов и полупроводников путем их облучения скрещенными пучками [207–209]. Такой подход достаточно сложен и дорог (требуется либо несколько лазеров, либо лазер очень высокой мощности, достаточной для разделения пучка). С этой точки зрения предпочтительно подобрать условия, при которых формирование структур происходит в результате облучения поверхности единичным пучком. Из исследований, посвященных решению этой задачи, можно отметить работы по структурированию полупроводников [210–212], металлов [213,214], полимеров [215]. Хотя с использованием лазерного излучения достаточно просто изменять свойства смачиваемости поверхности, корректная интерпретация экспериментальных наблюдений достаточно сложна. Об этом, например, свидетельствует дискуссия в журнале *Applied surface science* [216], посвященная причинам изменения свойств смачивания после лазерной обработки. Постепенная гидрофобизация материалов обусловлена их хранением в открытой атмосфере, что приводит к самопроизвольной абсорбции органических загрязнений. Вместе с тем, постепенный переход к супергидрофобному состоянию из-за абсорбции органических соединений критически зависит от условий обработки поверхности. Как видно из модели Вензеля и Касси-Бакстера, один из ключевых параметров является шероховатость поверхности. Одна из проблем – это выбрать подход к расчету этого параметра. Удобное обобщение с использованием параметров S_z и S_{dq} было предложено в работе [217].

1.4 Лазерная абляция в жидкости. Синтез коллоидных систем

1.4.1 Механизмы лазерной абляции в жидкости

Импульсная Лазерная Абляция в Жидкости (ИЛАЖ) – одно из ключевых направлений в области дизайна новых функциональных материалов с использованием лазерного излучения. Основным преимуществом данного подхода является относительная простота экспериментальной установки, пригодной для синтеза широкого круга материалов, как с точки зрения коллоидных включений, так и с точки зрения используемых базовых сред [218–222]. Последние достижения лазерной техники позволяют лазерному синтезу коллоидных систем соперничать с традиционными химическими подходами, как было показано в недавно

опубликованных работах [25,223]. Кроме того, благодаря достижению материалами метастабильных состояний при лазерном облучении, могут быть получены наноматериалы недоступные для традиционных химических методик [224–226]. Также, существенно расширить класс получаемых материалов позволяют различные воздействия, например, использование магнитного поля [227] или изменение рН среды [221]. Контроль над процессом синтеза наноструктур, а также достижение оптимальных условий невозможны без детального представления о протекающих процессах при лазерном воздействии на вещество, погруженное в жидкость.

Физическое и математическое описания ИЛАЖ заметно сложнее, чем ИЛА в вакууме или даже в фоновом газе, а использование традиционных экспериментальных методик, таких как времяпролетная масс-спектрометрия, оказывается весьма затруднительным. Экспериментальные подходы для анализа протекающих процессов *in situ* в основном сводятся к использованию теневой съемки, спектроскопии лазерной плазмы и метода малоуглового рентгеновского рассеяния. На значительных временах после лазерного воздействия практически независимо от условий облучения при $F > F_{abl}$, т.е. достаточных для выноса материала с мишени (по определению пороговых значений см. ниже), над облучаемой поверхностью происходит образование парового пузыря, как правило в литературе именуемого кавитационным.

Хотя в ряде случаев удастся синтезировать частицы без кавитационного пузыря [228], тем не менее, при импульсном лазерном воздействии многие авторы рассматривают кавитационный пузырь как «реактор», в котором происходит формирование частиц. В работе [229] методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что внутри кавитационного пузыря при наносекундной абляции золота присутствуют наночастицы с двумя характерными размерами <10 нм и ~45 нм. Авторы делают вывод, что частицы большего диаметра являются агломератами меньшей фракции, а их формирование происходит вблизи границы раздела вода/пар. Эволюция кавитационного пузыря существенным образом зависит от длительности обработки (Рисунок 1.11). Его схлопывание является основной причиной высокоэффективного лазерного сверления материала. Вместе с тем важно отметить, что авторами [230] не была найдена зависимость характерного размера частиц от формы пузыря. Они, также как и в [229], сообщают о формировании частиц серебра двух размером 5 нм и 27 нм.

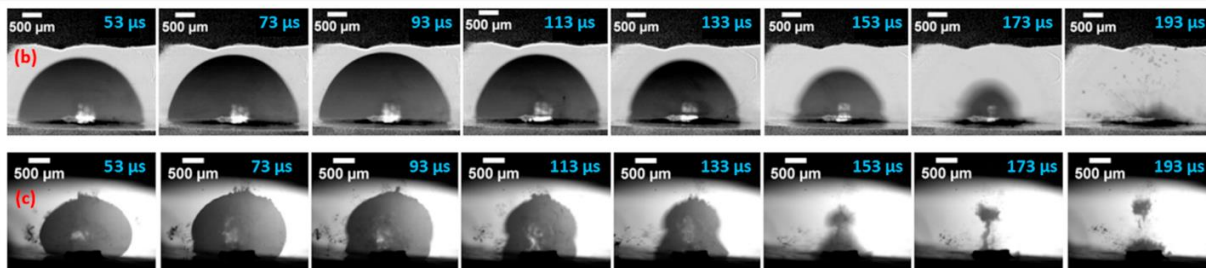


Рисунок 1.11. Сопоставление эволюции кавитационного пузыря после первого лазерного импульса (верхний ряд) и после тысячного (нижний ряд). Заимствовано из работы [230].

О том, что крупная фракция частиц формируется в результате агломерации внутри кавитационного пузыря свидетельствует достаточно экзотичный эксперимент, описанный в [226]. В процессе слияния двух пузырей (Рисунок 1.12) при одновременном лазерном воздействии на две различные металлические мишени образуются смешанные частицы [226]. Этот подход может рассматриваться как альтернативный к ИЛАЖ многокомпонентного материала, особенно в случае затруднения подготовки исходной мишени. Управлять процессами образования частиц позволяет добавка солей в жидкость [231]. Так, авторам [231] удалось уменьшить средний размер как крупной, так и малой фракций наночастиц при добавлении небольшого количества NaCl в жидкость. На основании полученных данных авторы делают вывод, что рост частиц происходит в результате газофазной реакции. Уменьшать средний размер частиц, а также стабилизировать их во времени удастся при добавлении в воду не только солей, а также кислот [232] и полимеров [218].

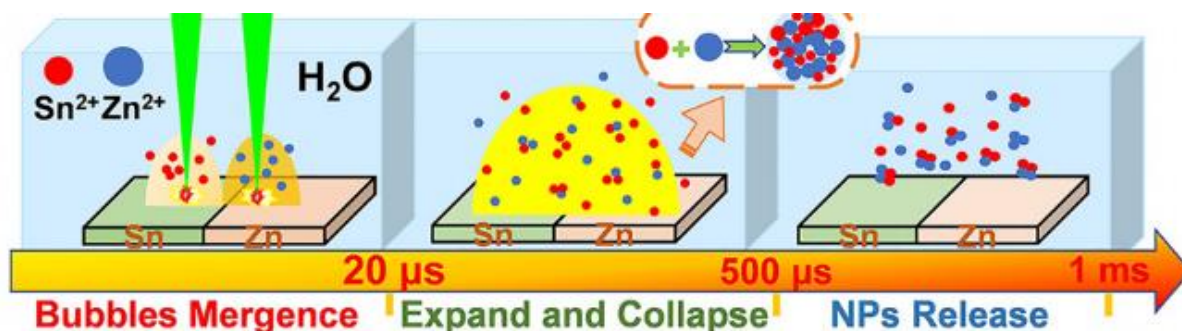


Рисунок 1.12. Схематическая диаграмма, показывающая механизм двойной лазерной абляции двойных объемных мишеней в жидкости. Заимствовано из работы [226].

Прямое наблюдение за сверхбыстрыми процессами, протекающими на временах сопоставимых с длительностью импульса, затруднено. Больше информации может быть получено с применением компьютерного моделирования. В работах [233–235] методами молекулярной динамики исследованы воздействия ультракоротких импульсов. Результаты

моделирования демонстрируют, что в режимах воздействия достаточных для взрывного вскипания мишени, должно формироваться три сорта частиц различного размера: 1) 10 нм за счет распада границы раздела между лазерным факелом и жидкостью; 2) частицы меньше 5 нм за счет конденсации атомов металла внутри паровой фазы; 3) частицы промежуточного размера, обусловленные спинодальным распадом части лазерного факела, расположенного ниже межфазного слоя, а также в результате оствальдовского созревания. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями [229]. Проводя интерполяцию своих рассуждений на случай импульсов большей длительности, авторы полагают [233]: «atoms from the target surface into the low-density mixing region followed by nucleation and growth of small nanoparticles». Согласно расчетам [236] с применением методов молекулярной динамики и гидродинамического моделирования, для лазерных импульсов <1 нс, и мишень и вода быстро переходят в метастабильное состояние. Далее, из-за развития неустойчивости Рэлей –Тейлора, происходит смешение атомов металла и молекул воды. Расширение и охлаждение смешанных жидкости и металла приводят к конденсации атомов металла в наночастицы после падения давления ниже критического. Есть точки зрения альтернативные конденсационному механизму роста наночастиц. Предполагается, что контакт нагретой лазером мишени с водой (или другой жидкостью) приводит к образованию слоя пара вблизи твердой поверхности. Пары воды под очень высоким давлением сильно воздействуют на мишень, что приводит к прямому выбросу наночастиц из расплава мишени [237]. Эти результаты также не противоречат экспериментальным наблюдениям.

Одним из ключевых параметров для верификации численных расчетов является порог модификации материала. Однако, имеющиеся данные о порогах модификации при ИЛАЗ довольно противоречивы и дают пороговые значения плотности потока лазерного излучения выше [238–242], идентичные [243] и ниже [244,245] соответствующих значений в воздухе. Для объяснения предлагаются различные механизмы. Так, более высокие пороги при ИЛАЗ, объясняются теплоотводом в жидкость [239,240], либо высоким давлением ее паров над поверхностью [238,242]. Уменьшение порогов модификации связывают с увеличением поглощательной способности поверхности мишени, погруженной в жидкость, а также ударным воздействием давления отдачи [244,245].

1.4.2 Приложения коллоидных наночастиц серебра и золота

Коллоидные системы на основе наночастиц благородных металлов открывают широкие возможности в биотехнологии и медицине, особенно для диагностики и терапии раковых заболеваний. При введении в организм они могут выполнять несколько функций. На

Рисунке 1.13 схематично представлена мультифункциональная система на основе наночастиц для борьбы с различными заболеваниями [97]. В систему могут быть внесены лекарственные препараты, например, блокаторы экспрессии генов (гистоны, микро-РНК, интерферирующие РНК, олигонуклиды и т.д.) для проведения антисмысловой терапии [246]. Функционализированные наночастицы золота обладают высокой проникающей способностью, что повышает эффективность доставки «генного» лекарства внутрь клетки [98]. Частицы серебра и золота в силу своих плазмонных свойств могут выступать в качестве «антенн» для видимого излучения, открывая новые возможности для гипертермической терапии. Наночастицы конвертируют световое излучение в тепло и локально разрушают раковые клетки (фототермическая терапия) [247]. При относительно высоких световых потоках, например, при лазерном облучении, нагрев наночастицы приводит к образованию вокруг нее паровых пузырей, которые при схлопывании уничтожают раковую ткань, аналогично кавитационной деградации на гидротурбинах [248]. Введение наночастиц благородных металлов позволяет повысить эффективность радиотерапии за счет локализации области облучения и снижения общей дозы радиации, действующей на организм [249]. В работе [250] *in vivo* показано, что лучевая терапия при введении в раковую опухоль у мыши частиц золота размером 2 нм существенно уменьшает скорость развития опухоли в сравнении с прямым облучением, а в некоторых случаях позволяет достигать ремиссии. Лучевая терапия позволила выжить 20% исследуемых мышей, в то время как введение наночастиц увеличило этот показатель до 86 %. Наночастицы находят применение в диагностике различных заболеваний. Благодаря своим оптическим свойствам металлические наночастицы могут выступать эффективным контрастным агентом для регистрации раковых образований с помощью различных современных методик на основе ГКР, компьютерной томографии, магнитно-резонансной томографии, оптической-когерентной томографии и т.д. [251–254]. В отличие от традиционных органических маркеров, наночастицы благородных металлов обладают высокой фотостабильностью и гидрофильностью, лучшим квантовым выходом и чувствительностью [97]. Высокое сечение рассеяния таких наночастиц повышает контрастность систем визуализации на основе микроскопии.

С каждым годом растет число микроорганизмов, устойчивых к антибиотикам, поэтому многие научные группы и фармацевтические компании по всему миру ищут новые антимикробные реагенты. Свою нишу в этой области могут занять наночастицы на основе благородных металлов. Серебряные наночастицы обладают высокими антиинфекционными свойствами и рассматриваются как противовирусные агенты для ВИЧ-1 [255], вируса гепатита В [256], вируса герпеса первого типа [257], различных бактерий [258]. Функционализированные наночастицы золота также зарекомендовали себя противовирусными агентами в доклинических испытаниях [259].

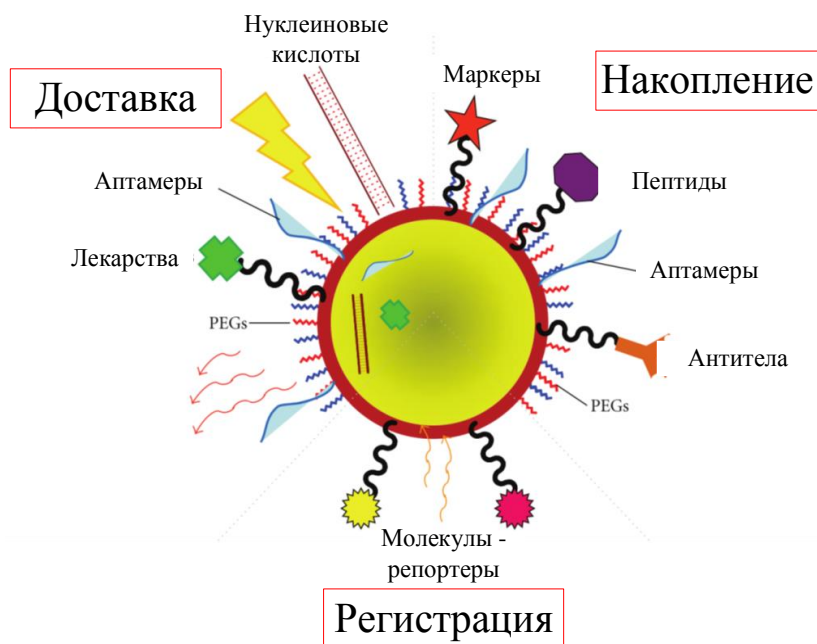


Рисунок 1.13. Схема композитной наночастицы, пригодной для диагностики и лечения различных заболеваний. Адаптировано из работы [97].

1.4.3 Лазерный синтез коллоидных систем на основе серебра и золота

В литературе имеется большое число работ, посвященных этой тематике (Таблица 1.2) [221]. Основное внимание при этом уделяется изучению зависимости размера, геометрии и состава частиц от условий облучения. Наночастицы благородных металлов, получаемые методом ИЛА в жидкости, имеют, как правило, сферическую форму, а их характерный размер варьируется обычно от 3 до 30 нм.

Большинство авторов утверждают, что повышение плотности энергии лазерного излучения приводит к росту среднего размера и дисперсии распределения по размерам наночастиц, за исключением случая достижения энергии лазера, достаточной для фрагментации частиц [260]. Формирующиеся наночастицы могут взаимодействовать с падающим излучением, поэтому длина волны лазера становится одним из наиболее важных параметров. Так, плазмонный резонанс сферических частиц золота размером 3–30 нм в воде реализуется на длине волны ~ 530 нм, следовательно, излучение на этой или близких длинах волн будет эффективно поглощаться частицами, что приведет к их фрагментации и экранировке мишени от падающего излучения. Экранировке мишени также способствует высокая плотность буферной среды, которая препятствует быстрому разлету лазерного факела, и, следовательно, над поверхностью мишени долгое время сохраняется плотное облако паров металла.

Таблица 1.2. Лазерный синтез наночастиц благородных металлов в чистых жидкостях.

Адаптировано из работы [221].

| НЧ | Жидкость | Размер частиц (стандартное отклонение) | Длина волны (длительность импульса), плотность энергии | Ссылка |
|----|----------------------------------|--|--|--------|
| Au | Вода | 18 нм (64%) | 1064 нм (9 нс), 10-20 Дж/см ² | [261] |
| | Вода | 4-130 нм | 800 нм (120 фс), 60-1000 Дж/см ² | [262] |
| | Вода | 11 нм | 532 нм (5 нс), 4 Дж/см ² | [263] |
| | n-гексан | 10 нм (60%) | 532 нм (5 нс), 1-200 Дж/см ² | [264] |
| | Декан | 5-8 нм | 532 нм (5 нс), 4 Дж/см ² | [265] |
| | Диметилсульфоксид | 4.8 нм | 1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ² | [220] |
| | Тетрагидрофуран | 8.2 нм (61%) | 1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ² | [220] |
| | Ацетонитрил | 3.6 нм (67%) | 1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ² | [220] |
| | Толуол | 1.8 нм (55%) | 1064 нм (9 нс), 3 Дж/см ² | [266] |
| | Сверхкритический CO ₂ | 500-30 нм | 532 нм (5 нс), 4 Дж/см ² | [267] |
| Ag | Вода | 11.4 нм | 532 нм (5 нс), 4 Дж/см ² | [268] |
| | Вода | 18 нм (50%) | 1064 нм | [218] |
| | Диметилсульфоксид | 7.8 нм (49%) | 1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ² | [269] |
| | Тетрагидрофуран | 4.8 нм (46%) | 1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ² | [269] |
| | N,N-диметилформамид | 4.4 нм (114%) | 1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ² | [269] |
| | Ацетонитрил | 3.8 нм (79%) | 1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ² | [269] |

Важную роль играет выбор жидкости, поскольку, как и в случае абляции в газе, продукты абляции могут взаимодействовать с внешней средой. Благородные металлы имеют невысокую химическую активность, поэтому в воде, ацетоне и спиртах формируются чистые металлические частицы. Однако, в других средах могут синтезироваться композитные частицы. Например, при абляции Au в толуоле происходит формирование сферических частиц золота, покрытых графитовой оболочкой (core-shell частицы) и имеющих менее выраженный плазмонный отклик [266].

Коллоидные растворы композитных частиц благородных металлов могут быть получены путем абляции мишеней различного состава. Так, авторы работы [270] показали, что при абляции сплава Ag_xAu_{1-x} формируются сплавные частицы с регулируемым положением пика плазмонного резонанса. При этом стехиометрия мишени переносится в формируемые наночастицы, что важно с точки зрения получения частиц с контролируруемыми оптическими свойствами. Смешанные частицы могут быть получены и в двухстадийном процессе: сначала синтезируются коллоидные растворы каждого из металлов, затем их смешивают, после чего воздействуют лазерным излучением [237]. В результате образуются core-shell частицы (с серебряным ядром и золотой оболочкой для системы Au-Ag).

1.5 Нерешенные проблемы

Хотя базовые представления о процессах, протекающих при наносекундных лазерных воздействиях на вещество, уже были накоплены за последние десятилетия, во многих вопросах остаются «белые» пятна. В первую очередь, это проявляется при подходе к анализу абляции конкретных материалов и веществ. Выше было показано, что наносекундные лазерные импульсы весьма перспективны для синтеза наноструктурных покрытий. Однако, до сих пор остается открытым вопрос, где растут наночастицы: в факеле (Ossi et. al. 2009-2016; Gusarov et. al. 2000) или непосредственно на подложке (Dolbec et.al. 2004)? Хорошо известно, что при охлаждении паров, например, при истечении в вакуум, должна происходить конденсация. Но будет ли она происходить в условиях быстрого разлета лазерной плазмы – или числа столкновений будет недостаточно прежде, чем наступит свободномолекулярный разлет? Из этого вытекает следующий вопрос, как образуются кластеры благородных металлов: прямая эмиссия (Ossi et. al. 2009-2016) или конденсация в факеле (Dellasega et.al. 2008-2010, Bulgakov et.al. 1990-2016) и можно ли управлять этими процессами, используя фоновый газ? При абляции сплава благородных металлов могут ли быть получены смешанные кластеры в факеле или испарение будет неконгруэнтным (Bulgakov et.al. 1990-2016)? При столкновении с фоновым газом продукты абляции возвращаются на поверхность мишени – какова их роль в изменении смачиваемости материала? Какие механизмы формирования сложных иерархических систем при лазерном воздействии? Какова роль химических превращений при контакте лазерного факела с фоном (A.J. Pedraza, et. al. 2000, G.A. Kachurin, et.al. 2008)? Что преимущественно определяет свойства смачивания после лазерной обработки: окисление или абсорбция органических соединений (D.V. Ta et. al. 2015, R. Jagdheesh et.al. 2016)? На многие вопросы может дать ответ численное моделирование, однако, любая модель требует верификации по экспериментальным параметрам, таким как порог модификации материала или порог абляции. Однако, и тут в литературе имеются расхождения данных по плотностям энергии, требуемых для модификации материалов в жидкости и газе: пороги выше в воде (Tomko et.al. 2015, Stafe et. al. 2012), воздухе (Liu et.al., 2010) или одинаковые (Meunier et.al. 2005). Чем это можно объяснить? Мультимодальное распределение частиц по размерам – один из главных вызовов, с точки зрения использования ИЛАЗ в реальных приложениях. Оптимизация процесса невозможна без ответа на вопрос, каков механизм абляции металлов в жидкости: испарение (Tarasenko et. al. 2006; Amendola et. al. 2009), кавитационная эрозия (Chrisey et. al. 2010-2012), разбрызгивание расплава (Шафеев и др. 2000-2016)?

Глава 2. Экспериментальные методики и численное моделирование

В данной главе представлено описание экспериментальных и теоретических подходов, которые были использованы в работе. Исследования наносекундой лазерной абляции были проведены в различных средах – в вакууме, различных фоновых газах и в воде. Полученные функциональные материалы, изучались с использованием традиционных методов спектроскопии и микроскопии. Для анализа сверхбыстрых процессов было применено численное решение задачи лазерного нагрева.

2.1 Экспериментальные методы

2.1.1 Исследуемые материалы

Основными исследуемыми объектами выступали мишени из серебра, золота, меди, вольфрама, кремния, германия и олова. Сторонние примеси в материалах не превышали 0,01%. В Главе 3 и Главе 5 также рассмотрена лазерная абляция сплавов серебро-золото, с различным мольным соотношением компонентов. Компоненты сплава с требуем массовым соотношением, определяемым прямым взвешиванием с точностью 0,005 г, сплавлялись в керамической кювете. Осаждение продуктов абляции осуществлялось либо на поверхность плавленого кварца, либо монокристаллического кремния (100). Все материалы проходили очистку под воздействием ультразвука последовательно по 30 минут в растворе ПАВ, изопропиловом спирте и бидистиллированной воде.

2.1.2 Лазерный стенд USLADA

Был создан экспериментальный стенд USLADA (Universal Station for Laser Ablation, Deposition and Annealing), представленный на Рисунке 2.1. Основным компонентом стенда является вакуумная камера объемом 200 л. Система откачки на базе форвакуумного и диффузионного насосов обеспечивала достижение вакуума не хуже 10^{-6} тор. Камера оснащена системой одновременного напуска до трех различных газов (контроль напуска осуществляется через регуляторы расхода газа РГГ10, Элточприбор). Оптическая система позволяет вводить излучение до 5 наносекундных лазерных источников (лазеры PSX-100, ИЛТИ407, ИЛТИ407б, BigSky laser), покрывающих диапазон длин волн от 193 до 1064 нм, с возможностью прямого видеонаблюдения за мишенью в области фокусировки. Важной особенностью установки

является модульность конструкции, позволяющая устанавливать внутри камеры различные модули для исследований, описанных ниже.

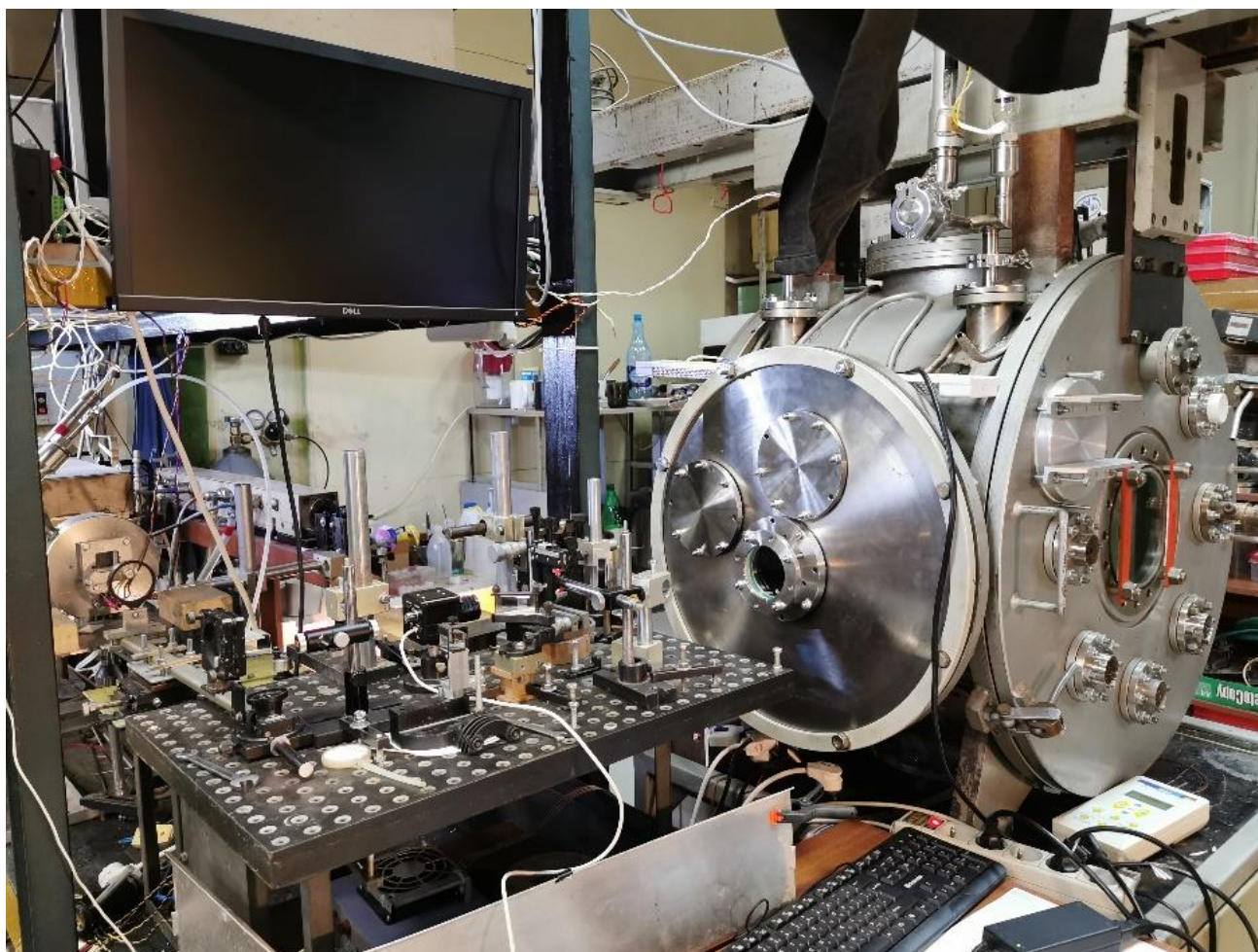


Рисунок 2.1. Экспериментальный стенд USLADA.

2.1.3 Лазерная система

Источником излучения в большинстве экспериментов выступал твердотельный Nd:YAG лазер (основная гармоника 1064 нм). Для выделения второй гармоники с длиной волны 532 нм использовался кристалл KTP, а излучение основной гармоники гасилось оптическим фильтром. Временной профиль лазерного импульса имел гауссову форму с шириной на полувысоте (длительностью импульса) $\Delta t = 9 - 11$ нс для основной гармоники и $\Delta t = 7 - 9$ нс для второй гармоники. Излучение имело моду TEM₀₀ с вертикальной поляризацией, т.е. описывалось гауссовым пространственным распределением. Эксперименты проводились для низких и умеренных пиковых плотностей энергии излучения на поверхности мишени в диапазоне $F_0 = 0,1 - 20$ Дж/см², охватывающем типичные режимы лазерного синтеза нанокластеров и наноструктурных пленок [271,272]. Частота следования импульсов не превышала 10 Гц.

Достижение необходимых плотностей энергии обеспечивалось варьированием полной энергии в пучке и степенью фокусировки. Изменение энергии в импульсе осуществлялось с помощью оптической системы, включающей в себя полуволновую пластинку, призму Глана-Тейлора и два пирозлектрических измерителя энергии — Ophir PE25BB-DIF, Ophir PE25bf-DIF-C (Рисунок 2.2). Модуль с оптическими элементами устанавливался перед входным окном вакуумной камеры. Оптическая система позволяет контролировать энергию каждого импульса, поскольку энергии прошедшего E_t и отраженного E_r от призмы пучков связаны соотношением:

$$E_t/E_r = ctg^2(\varphi), \quad (2.1)$$

где φ — угол поворота полуволновой пластины. При этом доносимая до мишени энергия E_l определялась выражением:

$$E_l = KE_t, \quad (2.2)$$

где K — коэффициент пропускания, учитывающий потери энергии на фокусирующей оптике и рассеяние света в среде, в которую помещается мишень.

С помощью различных линз луч лазера фокусировался на поверхности мишеней в пятна, площадь которых варьировалась в диапазоне $S_{\text{eff}} = 0,05 - 1 \text{ мм}^2$. Размер пятна фокусировки определялся по критерию $1/e^2$ по методике [273] в специальных экспериментах на тестовых алюминиевых мишенях или мишенях исследуемых материалов. Линзы могли устанавливаться как внутри комплекса USLADA, так и снаружи, в зависимости от постановки эксперимента.

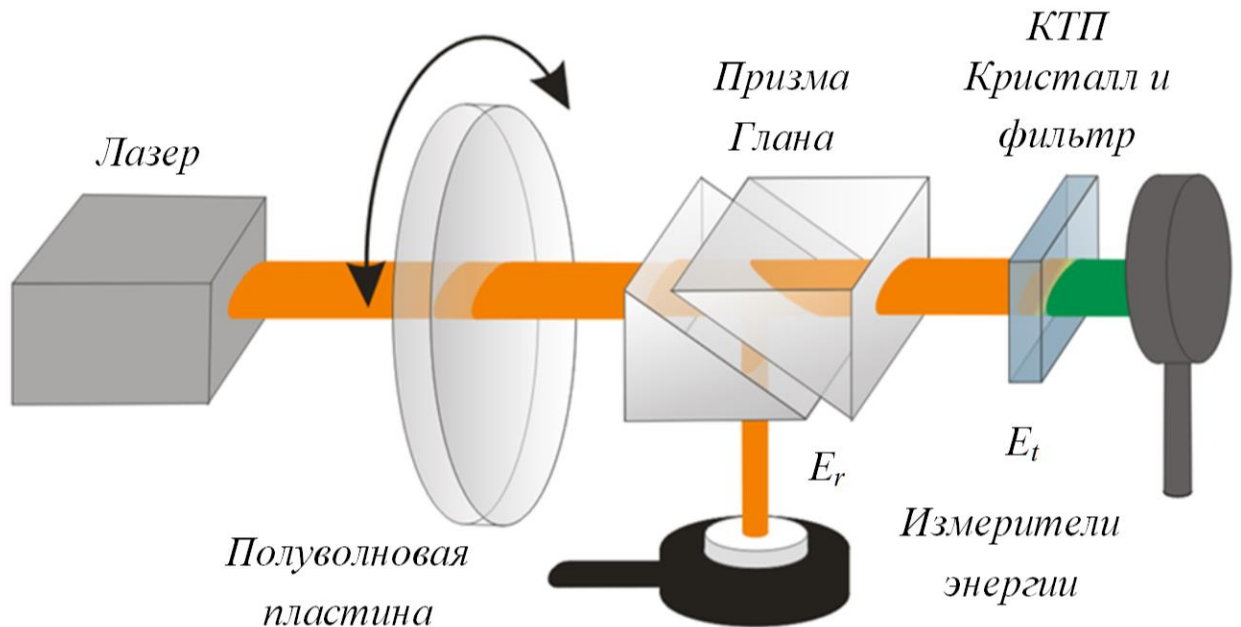


Рисунок 2.2. Схема лазерной системы.

2.1.4 Измерение порогов модификации и эффективной площади пятна лазера

Для определения порогов модификации материала и эффективной площади фокусировки лазерного излучения поверхность мишени облучалась серией лазерных импульсов (1—50 импульсов) с различной энергией. Размер полученных на мишени пятен измерялся с помощью оптического микроскопа (CCD видеокамера Toshiba ИК-М50Н с объективом Mitutoyo M-Plan 10× и системой оптического изменения масштаба изображения Navitar Zoom 4×). Гауссов пространственный профиль лазерного излучения предполагает следующую зависимость площади пятна S от энергии лазерного импульса E_l :

$$S = \frac{S_{eff}}{2} (\ln E_l - \ln E_{th}), \quad (2.3)$$

где E_{th} — пороговая энергия модификации мишени при данной фокусировке. Экспериментальные данные $S(\ln E_l)$ аппроксимировались линейной зависимостью (2.3), по наклону которой определялась эффективная площадь пятна, а по точке пересечения с абсциссой — значение E_{th} . Эксперименты проведены в вакууме, газовой фазе и жидкости.

Отметим, что средняя плотность энергии в пучке $\langle F \rangle$ определяется как $\langle F \rangle = \frac{E_l}{S_{eff}}$. Для пучков с гауссовым пространственным профилем пиковая плотность энергии (соответствующая значению в центре пятна) определяется $F_0 = 2 \langle F \rangle$. Явная зависимость локальной плотности энергии $F(r, t)$ обсуждается в п. 2.3.1.

2.1.5 Измерение отражательных характеристик материалов

Коэффициент отражения — важная характеристика, определяющая, какая доля энергии лазерного излучения аккумулируется в материале, а какая отражается от поверхности мишени и, следовательно, не участвует в процессе абляции. Под действием лазерного излучения поверхность модифицируется, что приводит к изменению ее отражательных характеристик. Таким образом, для определения величины поглощенной энергии лазера необходимо измерить зависимость коэффициента отражения от плотности энергии падающего излучения. Кроме того, по резкому изменению коэффициента отражения можно определить порог плавления мишени, поскольку отражательная способность металла при плавлении меняется скачкообразно [31]. Также анализ временной эволюции отражательных характеристик позволяет *in situ* наблюдать за протекающими процессами вплоть до наносекундных разрешений.

Эксперименты по определению коэффициента отражения и пороговой плотности энергии падающего излучения проводились по схеме, изображенной на Рисунке 2.3. Отраженное от поверхности излучение ослаблялось оптическими фильтрами. Фотодиод ФД-256 (временное

разрешение 1 нс) регистрировал отраженное излучение под разными углами θ . Сигнал с фотодиода измерялся цифровым осциллографом Tektronix TDS-5034 (полоса пропускания 500 МГц). На Рисунке 2.4,а показан типичный временной профиль отраженного лазерного импульса. Интеграл по времени от данного профиля $S_{фд}$ (площадь под кривой на Рисунке 2.4,а) соответствует полной энергии, отраженной в данный телесный угол, определяемый площадью входного окна фотодиода (5 мм^2).

Для определения абсолютного значения коэффициента отражения была проведена калибровка фотодиода. Для этого лазерный луч после многократного ослабления оптическими фильтрами (с известными коэффициентами ослабления) фокусировался непосредственно на окно фотодиода. На Рисунке 2.4,б показана калибровочная кривая для фотодиода, связывающая падающую на него энергию с величиной $S_{фд}$. С использованием данной кривой по полученным значениям $S_{фд}$ находилась соответствующая отраженная энергия. Линейный характер зависимости $E_{фд}(S_{фд})$, где $E_{фд}$ – энергия излучения, падающего на фотодиод, свидетельствует о том, что фотодиод работает в нормальном режиме без насыщения. Полный коэффициент отражения находился путем интегрирования по углу зависимости $S_{фд}(\theta)$.

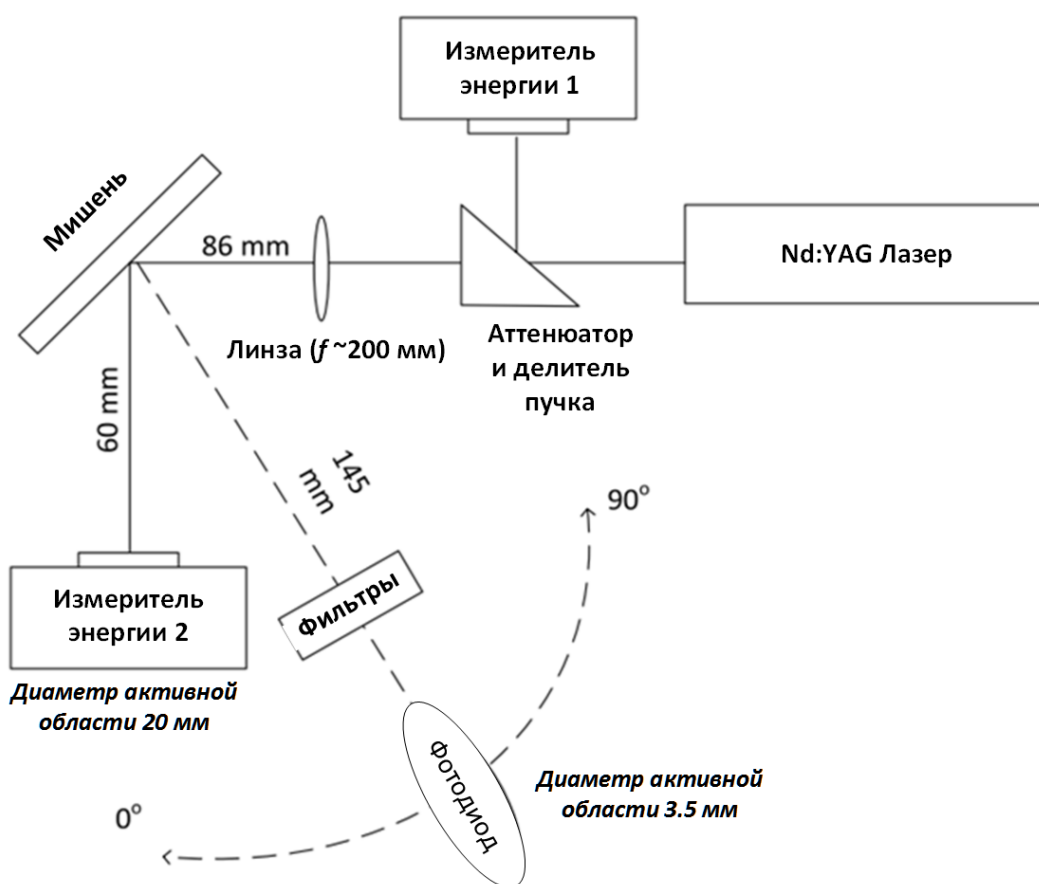


Рисунок 2.3. Схема измерения коэффициента отражения мишени. Адаптировано из работы автора [274].

Эксперименты по измерению коэффициента отражения проведены для различной плотности энергии лазерного излучения F_0 . По скачку зависимости зеркальной составляющей коэффициента отражения от величины F_0 был определен порог плавления исследуемых мишеней.

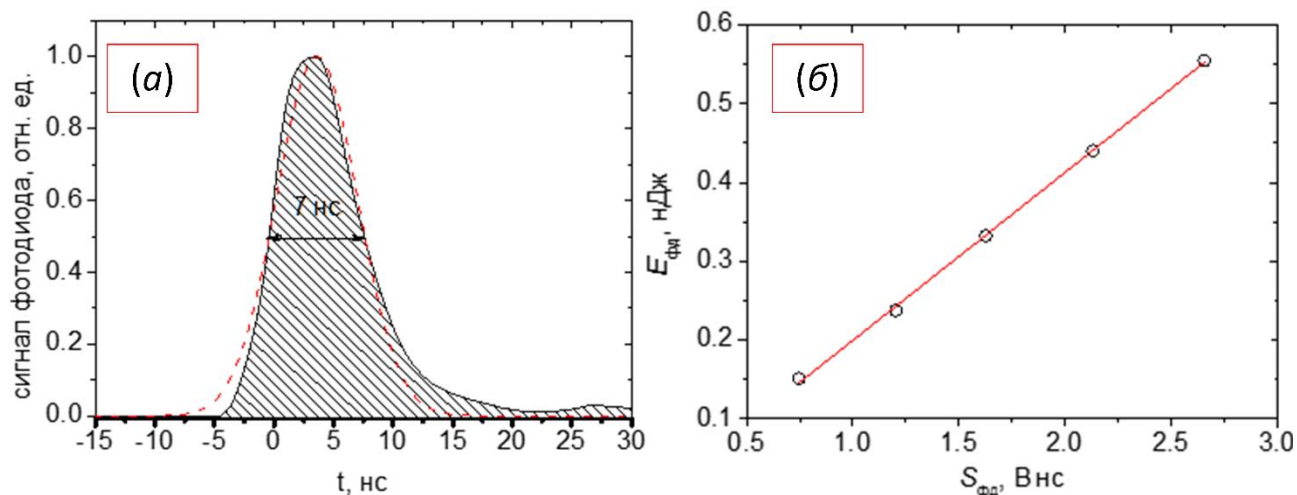


Рисунок 2.4. а) Временной профиль отраженного лазерного импульса с длиной волны 532 нм. Пунктирной линией обозначена гауссова аппроксимация с шириной на полувысоте 7 нс. б) Зависимость интегрального сигнала с фотодиода от падающей на него энергии.

Для того, чтобы исследовать динамику нуклеации воды в условиях лазерного нагрева металла, погруженного в жидкость, была подготовлена система измерения отражательных характеристик, представленная на Рисунке 2.5. Схожий экспериментальный подход использован в раннее проводимых работах Yavas et. Al. [275,276] для импульсного лазерного нагрева тонкой пленки хрома в различных жидкостях при низких плотностях энергии лазерного излучения, значительно ниже порога деструкции. Суть измерений следующая, наносекундное лазерное излучение (длина волны 1064 нм) фокусируется на поверхность металла в пятно с эффективной площадью $\sim 1 \text{ мм}^2$. В этих экспериментах плотность энергии варьировалась в диапазоне 0,5–4 Дж/см². Зондирующий пучок (непрерывный лазер мощностью 100 мВт с длиной волны 532 нм) направляется в центр пятна под углом падения 9° . Зондирующий пучок фокусируется в пятно диаметром $\sim 0,25 \text{ мм}$. Положение зондирующего луча в центре пятна облучения контролировалось с помощью оптического микроскопа в ходе экспериментов как в воздухе, так и в воде и, при необходимости, корректировалось. Зеркальное отражение зондирующего луча регистрировалось с помощью быстродействующего фотодиода (время нарастания $< 1 \text{ нс}$) и контролировалось цифровым осциллографом Tektronix TDS5034. Для синхронизации систем рассеянное излучение от наносекундного импульса регистрировалось с помощью второго фотодиода.

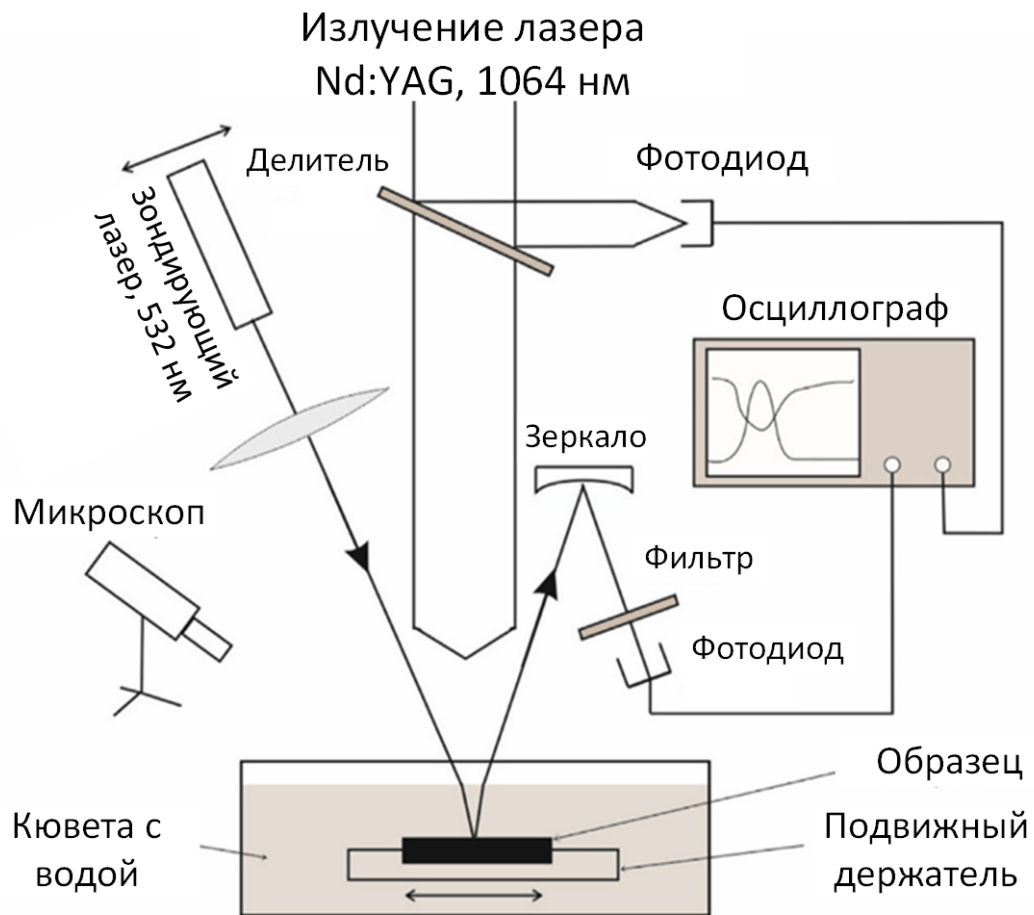


Рисунок 2.5. Установка для измерения отражательных характеристик при лазерном нагреве системы металл-вода. Адаптировано из работы автора [277].

2.1.6 Масс-спектрометрия продуктов абляции в вакууме и газовой фазе

Динамика разлета и состав лазерного факела во многом определяют свойства синтезируемого материала. В данной работе основным диагностическим средством для анализа продуктов абляции выбрана времяпролетная масс-спектрометрия. Схема экспериментального стенда для случая абляции в вакууме показана на Рисунке 2.6. Мишень на вращающейся державке с магнитным приводом помещалась в вакуумную камеру на расстоянии L_i (обычно 70 – 90 мм) от центра ионного источника масс-спектрометра. Предельное давление в камере масс-спектрометра составляло $\sim 10^{-5}$ Па, что обеспечивали два турбомолекулярных насоса. Продукты абляции свободно расширялись в вакуум и при достижении ионного источника выталкивались в перпендикулярном направлении в пролетную трубу.

Компоновка масс-спектрометра позволяла проводить регистрацию как заряженных, так и нейтральных частиц лазерного факела. В первом случае на определенной задержке τ относительно выстрела лазера импульсно включалось выталкивающее электрическое поле. Во

втором случае выталкивающее поле было стационарным, а с задержкой τ производилась импульсная ионизация частиц либо электронным ударом (энергия электронов 120 эВ), либо излучением ArF лазера (модель PSX-100, длина волны 193 нм, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе до 5 мДж). При регистрации нейтральных частиц собственные ионы лазерной плазмы отсекались от входа в ионный источник с помощью пары отклоняющих пластин («плазموподавитель», Рисунок 2.6). При варьировании времени задержки τ были получены времяпролетные распределения различных компонентов лазерного факела. В конце пролетной трубы заряженные частицы отражались от электростатического рефлектора в сторону детектора. Рефлектор позволяет существенно повысить разрешение прибора, особенно на больших массах, обеспечивая при этом высокую чувствительность измерений [278,279].

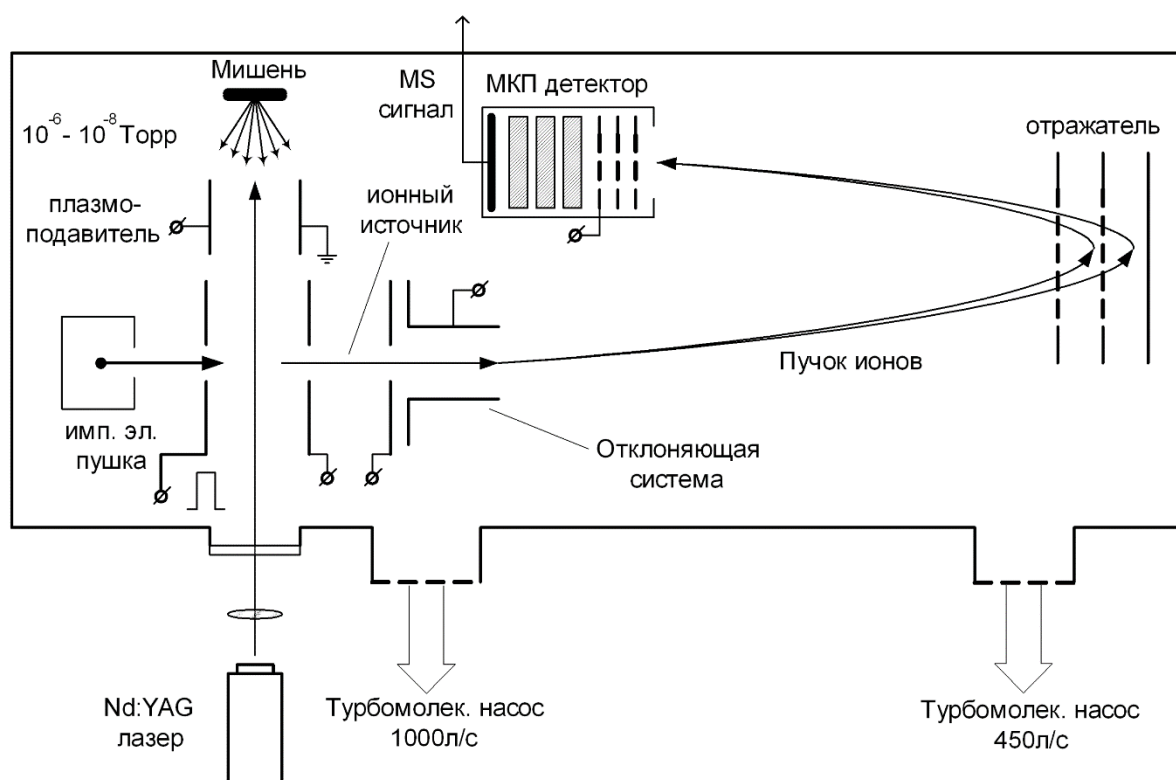


Рисунок 2.6. Схема экспериментального стенда для проведения времяпролетных измерений продуктов лазерной абляции в вакууме.

Экспериментальный стенд позволяет проводить масс-спектрометрические измерения состава лазерного факела при абляции в фоновом газе (Рисунок 2.7). Для измерения состава лазерного факела при абляции в фоновом газе масс-спектрометр пристыкован к большой вакуумной камере объемом $\sim 2 \text{ м}^3$ (камера расширения). Предельный вакуум в этой камере $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ обеспечивается диффузионным насосом (скорость откачки 16000 л/с) с азотной ловушкой. Внутри камеры напротив ионного источника масс-спектрометра устанавливалась камера абляции (кварцевая труба длиной 400 мм и диаметром 80 мм). Внутри трубы помещалась мишень, имеющая возможность вращаться и перемещаться вдоль оси трубы. Камера абляции снабжена

системой подачи фоновый газ. С торцевой стороны трубы было сварено сопло (диаметр критического сечения 1,8 мм), через которое вводился лазерный луч, а также истекала в вакуумную камеру смесь продуктов абляции и фоновый газ в виде сверхзвуковой струи. Из осевой части струи с помощью двух конических отборников (скиммер и коллиматор) вырезался молекулярный (кластерный) пучок, который транспортировался к ионному источнику масс-спектрометра для анализа финального состава продуктов абляции. На кварцевую трубу был установлен резистивный нагреватель, обеспечивающий нагрев области абляции до 400 °С. В экспериментах давление фоновый газ в камере (гелий, аргон или их смеси с кислородом) варьировалось в диапазоне 0,1–10000 Па. Система дифференциальной откачки на базе диффузионного и двух турбомолекулярных насосов обеспечивала при этом приемлемый вакуум в камере масс-спектрометра (не хуже 10^{-4} Па) и в камере расширения (не хуже 0,1 Па). Подробнее эксперименты по масс-спектрометрическому анализу продуктов лазерной абляции описаны в работах [50,279–281].

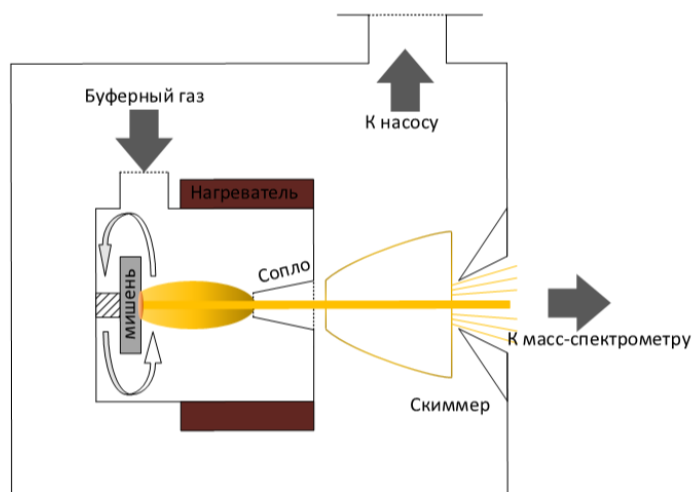


Рисунок 2.7. Схема экспериментального стенда для проведения масс-спектрометрических измерений при абляции в фоновом газе.

2.1.7 Измерение углового распределения разлета продуктов абляции

Для того, чтобы контролировать процесс напыления, необходимо знать, как разлетаются в пространство продукты абляции. Чем равномернее будет угловое распределение, тем равномернее осядут испаренные частицы на подложку, что важно в ряде практических приложений. С другой стороны, во многих режимах абляции лазерный факел разлетается преимущественно «вперед» [282], что может быть использовано для повышения скорости напыления путем расположения напыляемой подложки вблизи оси факела.

Для определения зависимости потока испаренной массы от угла были проведены эксперименты с использованием кварцевых датчиков толщины, широко применяемых для анализа локального потока массы в лазерном факеле при абляции материалов [282–284]. Схема экспериментов показана на Рисунке 2.8. На расстоянии 50 мм от мишени были расположены 5 кварцевых резонаторов под углами $\theta = 10^\circ, 22^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ к оси факела, работающих на резонансной частоте $f_0 \approx 10$ МГц. Продукты абляции, разлетаясь в вакуум, оседали на датчиках, изменяя их толщину и, соответственно, резонансную частоту. По сдвигу частоты можно судить о толщине осажденной пленки, т.е. об интегральном потоке частиц в данной точке лазерного факела. В экспериментах использовались датчики РК-169. Мишень была расположена на вращающемся держателе, что обеспечивало равномерность испарения.

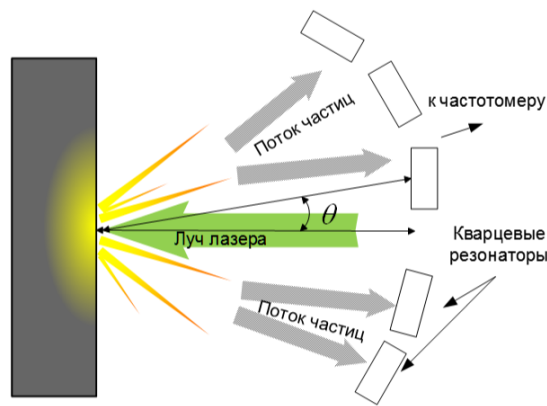


Рисунок 2.8. Схема измерений угловых распределений продуктов абляции.

Для вывода датчиков на резонансную частоту были собраны мультивибраторы на базе микросхем SN74HC14N. Для каждого датчика использовалась отдельная микросхема, чтобы исключить взаимное влияние их друг на друга. Электрическая схема измерений показана на Рисунке 2.9. Изменение (уменьшение) частоты колебаний датчика Δf прямо пропорционально изменению толщины кристалла кварца, увеличивающейся за счет напыленной пленки. Толщина осаждаемой пленки пропорциональна массе осажденного материала Δm_q . Тогда, подразумевая, что толщина пленки много меньше исходной толщины кристалла, имеем [285]:

$$\frac{\Delta m_q}{\Delta f} = \frac{N_q \rho_q S_q}{f_0^2} \quad (2.4)$$

где $N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см – константа АТ-кварца, ρ_q – плотность кварца, S_q – активная площадь кристалла кварца (12,5 мм²).

Изменения частоты отслеживались частотомерами ЧЗ-63 и ЧЗ-64 (дискретность отсчета 0,1 Гц). Измерения усреднялись по серии из последовательных лазерных импульсов, число которых варьировалось от 100 до 1000 в зависимости от интенсивности излучения. Чтобы минимизировать влияние переходных процессов, вызванных лазерным импульсом в кварце и

электрической схеме [286], была выбрана низкая частота следования импульсов 0,2 Гц. С этой же целью выход резонаторов на стационарную резонансную частоту контролировался в течение нескольких часов перед началом каждого эксперимента в соответствии с рекомендациями [286].

На Рисунке 2.9,б представлена типичная зависимость резонансной частоты кварцевого датчика от времени. Для каждого датчика были проведены калибровочные измерения дрейфа его резонансной частоты f_0 во времени в условиях вакуума. Найдено, что резонансные частоты используемых датчиков линейно уменьшаются со временем с типичной скоростью $A_q = 0,03 - 0,05$ Гц/мин, зависящей от конкретного датчика (пунктирные линии на Рисунке 2.9,б). При напылении на датчик пленки резонансная частота $f(t)$ экспоненциально падает в течение характерного времени релаксации порядка 100 – 150 мин., после чего выходит на линейную дрейфовую зависимость. Экспериментальные зависимости $f(t)$ аппроксимировались функцией:

$$f(t) = -A_q t - B_q + C_q \exp\left(-\frac{t-t_{0q}}{t_{1q}}\right). \quad (2.5)$$

Таким образом, изменение резонансной частоты Δf с учетом собственного дрейфа кварцевых датчиков определяется коэффициентом B_q . По формуле (2.4) можно оценить чувствительность кварцевых датчиков. Для серебра (плотность – 10 г/см³) имеем $\Delta m_q/\Delta f = 2$ нг/Гц или $\sim 10^{13}$ атомов/Гц.

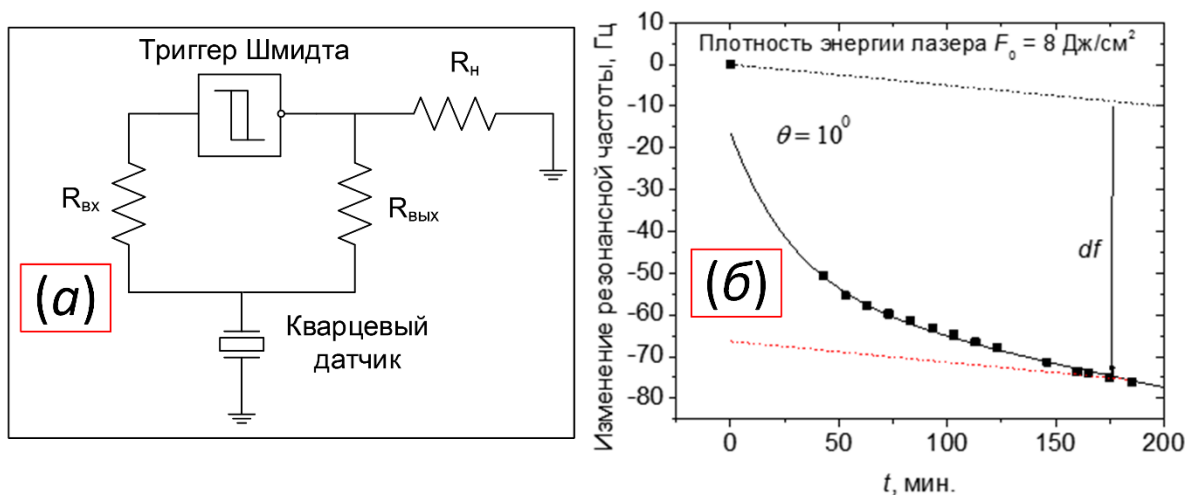


Рисунок 2.9. а) Электрическая схема мультивибратора. Сигнал снимается с выхода триггера. б)

Типичная зависимость резонансной частоты кварцевых датчиков от времени. Пунктирная линия соответствует собственному линейному дрейфу частоты с постоянной скоростью $A_q = -0,05$ Гц/мин. Точки – экспериментальные данные изменения частоты $f(t)$ датчика после осаждения на него частиц факела при 500 выстрелах (полное время напыления 43 минуты, время $t = 0$ соответствует началу напыления). Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (2.5) с коэффициентами $B_q = 65,5$ Гц, $C_q = 17,0$ Гц, $t_{0q} = 43$ мин, $t_{1q} = 47$ мин.

2.1.8 Весовые измерения

Важнейшей характеристикой процесса абляции является количество вещества, удаленное за импульс. Одним из методов его определения является интегрирование по углу распределений, полученных с помощью кварцевых резонаторов. Однако, более точным, по-видимому, является метод прямого взвешивания мишени. Удаленная масса вещества измерялась путем взвешивания мишени до и после облучения и усреднялась по серии от 10000 до 30000 выстрелов в зависимости от интенсивности излучения (при этом в сумме испарялось порядка 100 – 300 мкг). В течение серии выстрелов лазер сканировался по мишени с целью избежать образования глубокого кратера на поверхности и обеспечить близкие условия для разных выстрелов серии. Для случая абляции в жидкости после лазерного воздействия мишень высушивалась в вакуумной печи при давлении 1 Па и температуре 90 °С в течение 1 часа. В тестовых экспериментах (без лазерного воздействия) мишень взвешивалась после помещения в коллоидный раствор на 1 час, что имитирует пребывания при лазерном синтезе коллоидных растворов. После высушивания масса мишени изменялась < 0.5 %. Также, для определения испаренной массы проводились весовые измерения сухого остатка коллоидного раствора после выпаривания из кюветы всей жидкости. Взвешивание производилось с помощью аналитических весов GH-202 A&D (дискретность отсчета 10 мкг) и Mettler Toledo mx5 (дискретность отсчета 1 мкг).

2.1.9 Экспериментальные установки для обработки мишеней и синтеза наноструктур на поверхности и в объеме жидкости

Осаждение тонких пленок и обработка поверхностей осуществлялась в экспериментальной установке USLADA (Рисунок 2.1). Для этого в камеру монтировался специальный модуль, представляющий собой координатный механизм с возможностью поворота в вертикальной плоскости по отношению к направлению излучения лазера. Система смещения, управляемая с персонального компьютера, позволяла сдвигать мишень в диапазоне 200×200 мм по заданным паттернам. Для осаждения пленок напротив мишени на расстоянии 20 – 30 мм монтировался держатель подложек, а система сканирования поворачивалась под углом для свободного прохождения пучка лазера. При осаждении в атмосфере фонового газа в камеру напускались различные газы (аргон, кислород, воздух или их смесь), давление варьировалось в диапазоне 1 – 100 Па.

Для осаждения пленок в условия высокой температуры использовался вакуумный модуль Tube, представляющий собой кварцевую трубу диаметром 45 мм и длиной 700 мм, герметизированную с обоих концов (Рисунок 2.10). Модуль также оснащен системой откачки и

позволяет контролируемо напускать различные газы. Снаружи трубы устанавливался резистивный нагреватель, обеспечивающий равномерный прогрев области синтеза до 800 °С. Подложки для осаждения тонких пленок располагались на расстоянии 10 – 30 мм от мишени параллельно ее поверхности с небольшим сдвигом относительно оси камеры, чтобы обеспечить прохождение лазерного луча. В этих экспериментах (схема представлена на Рисунке 2.10). излучение лазера фокусировалось на мишень по нормали к ее поверхности с помощью подвижной оптической системы, состоящей из жестко связанных призмы и линзы. Сканирование луча по поверхности мишени исключало возможность образования глубокого кратера, влияющего на динамику разлета продуктов абляции. Число лазерных выстрелов для синтеза пленки варьировалось от 2000 до 10000.

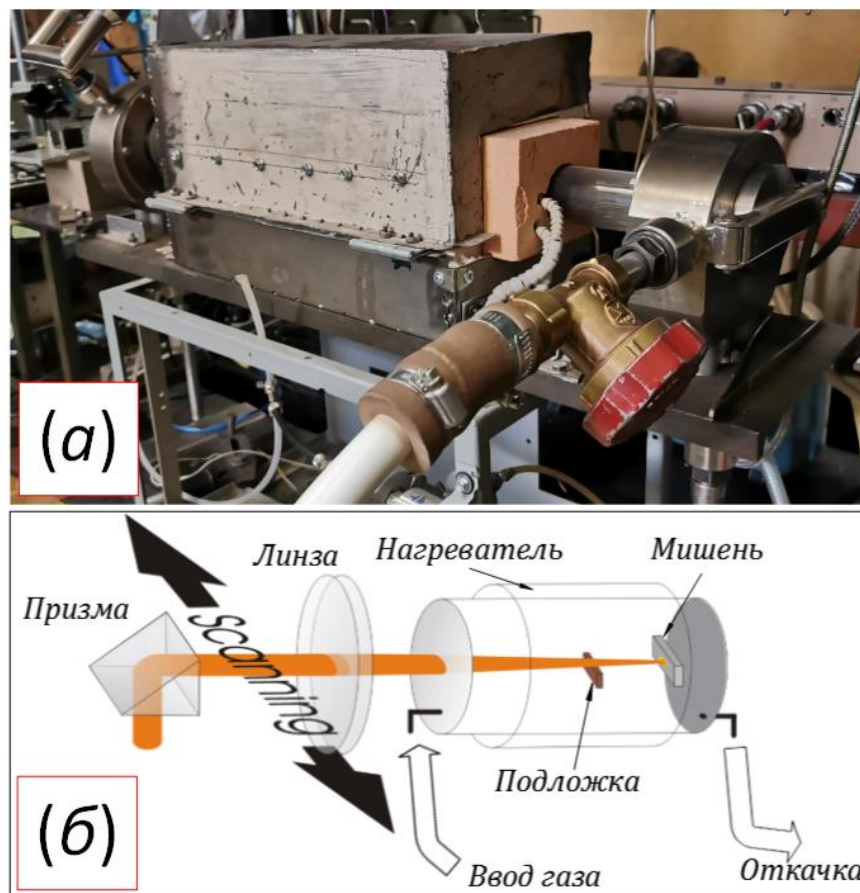


Рисунок 2.10. Модуль Tube для осаждения тонких пленок в условиях нагрева. а) натурный снимок, б) схема эксперимента.

Для синтеза коллоидных растворов также использовалась сканирующая система, позволяющая сдвигать мишень относительно лазерного пучка. Мишени погружались вертикально в кювету с деионизованной водой, объем которой составлял 20 см³, расстояние до стенки кюветы – 10 мм, что превышало максимальный размер образующегося кавитационного пузыря [141,142]. Для синтеза раствора производилось от 2000 до 10000 выстрелов лазера.

2.1.10 Другие методы осаждения тонких пленок металлов, используемые в работе

Для верификации данных о массовых толщинах пленок, рассмотренных в Главе 3, пп. 3.9, были использованы дополнительные методики осаждения тонких пленок благородных металлов. Тонкие пленки золота наносились на поверхность кварца 20×20 мм и поверхность кремния 12×18 мм методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) на установке JEOL Ion Sputter JFC-1100. Осаждение проводилось при следующих экспериментальных параметрах разряда: напряжение 0,45 кВ и 10 мА ток. Толщина пленок контролировалась временем осаждения в диапазоне 270–3600 с. Согласно заводской спецификации JFC-1100 скорость осаждения в этих условиях составляет 0,0075 нм/с, что соответствует толщине массы пленки в диапазоне 2–27 нм.

Для осаждения пленок серебра использовался разработанный ранее в ИТ СО РАН метод термовакуумного газоструйного осаждения (ГСО) [287]. Схема осаждения представлена на Рисунке 2.11 [288]. Нагрев и испарение серебра происходит внутри тигля, помещенного в вакуумную камеру с давлением 10^{-2} Па. В объем тигля напускается инертный гелий, смешивающийся с испаренными атомами металла. Далее горячая смесь истекает через сопло с образованием сверхзвуковой струи, расширяющейся в вакуум. После достижения стационарного истечения в струю на расстоянии 300 мм от сопла вводится подложка. Осаждение проводили при температуре тигля 1100 °С и фиксированном расходе гелия 100 см³/мин.

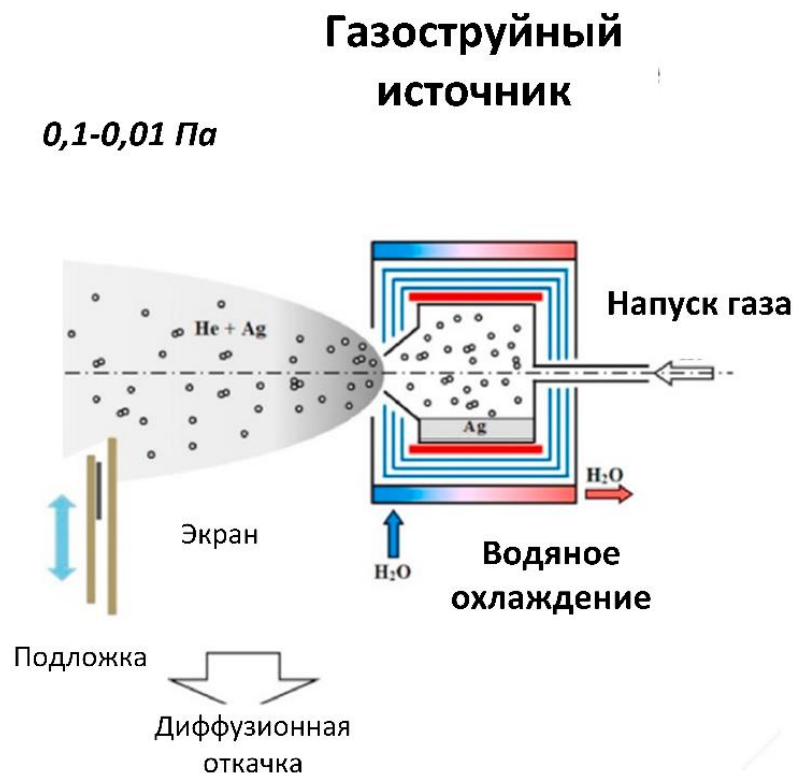


Рисунок 2.11. Схема экспериментального стенда для ГСО осаждения серебра. Адаптировано из работы автора [288].

Скорость осаждения серебряной пленки составляла $\sim 0,45$ нм/с для таких параметров источника, что было определено в отдельных экспериментах. В процессе напыления температура подложки повышалась незначительно, не более чем на 30 °С, в основном, за счет излучения горячего источника паров. Толщина пленки варьировалась путем изменения времени осаждения.

2.2 Методы анализа синтезированных материалов

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Методами Сканирующей Электронной Микроскопии (СЭМ) определялись геометрия синтезируемых наночастиц и морфология поверхности лазерного кратера. Исследования проводились на микроскопе JEOL JSM-6700F (разрешающая способность до 1 нм). Прибор оснащен специальной приставкой для проведения Энергодисперсной Рентгеновской Спектроскопии (ЭДС), которая позволяла анализировать элементный состав полученных образцов.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ формы и геометрии наночастиц с высокой разрешающей способностью проведен с помощью Просвечивающей Электронной Микроскопии (ПЭМ). Исследования проведены на микроскопе JEM-2010 с разрешающей способностью до 0.1 нм, что позволяет определять кристаллическую структуру отдельных наночастиц.

Для анализа наночастиц, синтезированных в газовой фазе и вакууме, осаждение продуктов абляции осуществлялось на специальные подложки, представляющие собой медную или молибденовую (для синтеза при высоких температурах) сетку с нанесенным на ее поверхность слоем аморфного углерода и/или покрытой листами графена.

Наночастицы, синтезированные в жидкости, также анализировались с помощью ПЭМ. Подготовка образцов осуществлялась путем последовательного выпаривания нескольких капель коллоидного раствора на подложке для ПЭМ.

2.2.3 Абсорбционная спектрофотометрия

Анализ оптических свойств синтезированных образцов осуществлялся на спектрографе СФ-2000. Спектры пропускания были получены для диапазона длин волн 193 – 1050 нм. Разрешающая способность прибора составляла менее 1 нм.

2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование состава и электронной структуры нанокластеров, полученных при осаждении продуктов лазерной абляции серебра в атмосфере кислорода. Исследования проведены на фотоэлектронном спектрометре KRATOS ES 300 с использованием рентгеновского излучения линии алюминия АlKa с энергией 1486.6 эВ. Для определения количественного химического состава образцов и электронных состояний металлов и кислорода были сняты спектры основных фотоэлектронных линий элементов с разрешением 0,1 эВ.

2.2.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света выполнена на Спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon, работающем в геометрии обратного рассеяния на длине волны зондирующего света 514,5 нм. Для регистрации спектров КР в режиме микро-КРС использовали оптический микроскоп ВХ41 (Olympus, Япония) с объективом $\times 50$. Во избежании локального нагрева пленок диагностическим лазерным лучом образцы располагались немного ниже фокальной плоскости. Мощность лазерного луча, достигающего образца, составляла 1 мВт, диаметр пятна 20 мкм.

2.2.6 Установка для исследования растекания капель воды по поверхности

Были проведены эксперименты по паданию капель дистиллированной воды на поверхность образцов с различным КУС. Схема эксперимента представлена на Рисунке 2.12 Съемка осуществлялась высокоскоростной камерой Phantom VEO710. Было проведено две серии экспериментов с выдержкой образцов в комнатных условиях в течение 1 месяца. Система позволяла смещать дозатор капель относительно образца, тем самым варьируя скорость падения капель в диапазоне 0,1–1 м/с.

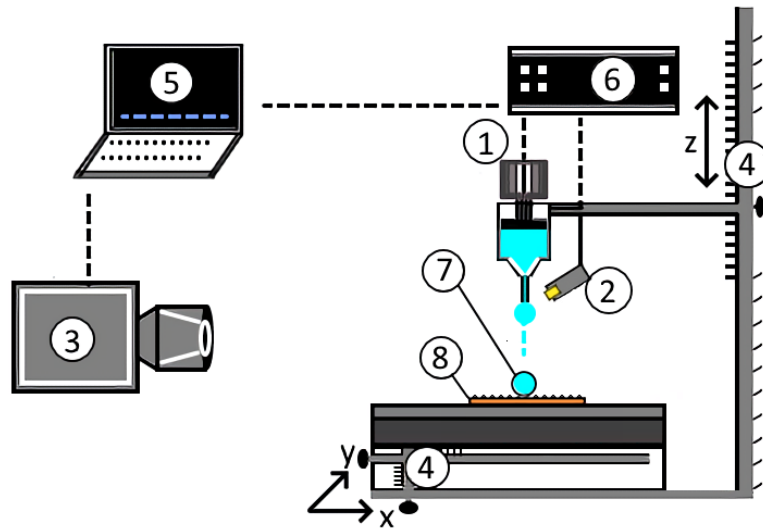


Рисунок 2.12. Экспериментальная установка для исследования растекания капель по поверхности образца: 1 – насос, 2 – датчик отрыва капель, 3 – высокоскоростная видеокамера Phantom VEO710, 4 – 3-осевой позиционирующий стол, 5 – компьютер, 6 – блок микроконтроллера, 7 – капля, 8 – образец.

2.2.7 Неопределенность измерений

Основной источник неопределенности большинства измерений связан с нестабильностью энергии лазерного импульса, которая в среднем составляла 5 %. Эта проблема решалась путем усреднения измерений по значительному числу выстрелов. При отклонении энергии импульса более чем на 5 % от заданного значения эксперимент приостанавливался, и энергия лазера корректировалась.

Неопределенность в измерении плотности энергии (интенсивности) облучения $F = E_l/S_{eff}$ складывается из неопределенности измерения площади пятна и нестабильности энергии лазера. Эффективная площадь пятна для гауссова пучка определялась с помощью описанного в пп. 2.1.3 способа методом наименьших квадратов. При этом неопределенность измерения размеров пятна составляла ~10 %. С учетом нестабильности энергии лазера (~5 %) неопределенность измерения F составила ~15 %.

Неопределенность измерения удельной испаренной массы с помощью весов MettlerToledo mx5 (дискретность отсчета 1 мкг) ~1%, при типичных значениях ~100 мкг.

Основной вклад в неопределенность измерения угловых распределений вносит нестабильность собственного дрейфа резонаторов. На характерных временах измерения одной серии импульсов (150 – 200 минут) суммарная неопределенность величины собственного дрейфа

составляла 1 – 3 Гц, что для типичных измеренных значений не превышало 20 % для крайних кварцевых датчиков, а для центральных – менее 5 %.

Ошибка измерения масс-спектрометрического сигнала обусловлена в основном нестабильностью энергии лазера от импульса к импульсу и дрейфом сигнала по времени. При типичном усреднении каждого масс-спектра по 100 лазерным выстрелам неопределенность измерений составила в среднем ~ 20%.

Разрешающая способность используемого масс-спектрометра при оптимальной настройке составляет ~1000 (на половине высоты пика), что позволяет измерять массу кластера с точностью ± 1 а.е.м. вплоть до масс в 1000 а.е.м. Для целей настоящей работы это вполне достаточно для надежной идентификации точной массы исследуемых кластеров металлов и их химического состава, в том числе оксидных и карбидных кластеров.

2.3 Моделирование

2.3.1 Моделирование лазерной абляции

Для описания нагрева мишени и процесса испарения металла под действием наносекундных лазерных импульсов в данной работе выбрана тепловая модель, которая соответствует нормальному (поверхностному) механизму испарения. Модель предполагает, что воздействие лазерного излучения на мишень сводится к ее термическому нагреву. Можно считать, что мишень в процессе облучения находится в состоянии термодинамического равновесия, поскольку характерное время энергообмена между электронами, поглотившими излучение, и решеткой составляет 1 – 10 пс [31,38], что намного меньше длительности импульса.

Модель базируется на решении нестационарного уравнения теплопроводности с объемным выделением энергии лазерного импульса, которое в системе координат, связанной с движущимся фронтом испарения, имеет вид [41,63,289]:

$$(C_i \rho_i + L_{pt,i} \delta(T - T_{pt,i})) \left[\frac{\partial T}{\partial t} - u(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right] = \frac{d}{dz} \left(k_i \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q(t, z), \quad (2.6)$$

где C – теплоемкость, ρ – плотность, T – локальная текущая температура, k – коэффициент теплопроводности, L_{pt} – теплота фазового перехода (парообразование расплава или окружающей жидкости, L_w , плавление металла, L_{melt}), T_{pt} – температура фазового перехода. Значение индекса i соответствует слою в системе: 1 – окружающая среда (жидкость, воздух или вакуум), 2 – мишень; $z = 0$ соответствует месту контакта слоев. Для случая абляции в вакууме область расчета ограничивалась только мишенью $z > 0$. Объемный источник $Q(t, r, z)$, моделирующий лазерный нагрев, имеет следующий вид:

$$Q_0(t, z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ (1 - R_t)\alpha \exp(-\alpha z) \cdot I(t), & z > 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

$$I(t) = \frac{1}{\Delta t} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-4\ln(2) \frac{(t-t_0)^2}{\Delta t^2}\right) \cdot F_0, \quad (2.8)$$

где α , R_t – коэффициенты поглощения и отражения мишени, соответственно, F_0 – пиковая плотность энергии, $I(t)$ – интенсивность падающего излучения. Скорость фронта испарения определялась из уравнения Герца-Кнудсена:

$$u(t) = u(T_s(t)) = \frac{1-\beta}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_s}} \cdot p_{sat}(T_s), \quad (2.9)$$

где p_{sat} – давление насыщенного пара при температуре поверхности T_s , k_B – постоянная Больцмана. Для нахождения p_{sat} используется уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$p_{sat}(T_s) = p_b \exp\left[\frac{L_{vap}}{k_B} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s}\right)\right], \quad (2.10)$$

где p_b – давление насыщенного пара при температуре T_b . Коэффициент β в (2.9) учитывает обратный поток частиц факела на поверхность (в работе принято $\beta = 0,18$ в соответствии с расчетами [56,60] для абляции в вакууме).

Плазма, образованная на начальной стадии абляции, может эффективно поглощать падающее лазерное излучение. Для инфракрасного и видимого излучения основную роль играет тормозное поглощение электроном в поле иона [62]. Вследствие сильной температурной зависимости коэффициента поглощения низкотемпературной плазмы даже незначительный ее нагрев при поглощении части лазерной энергии приводит к более эффективному поглощению последующих порций. Это ведет к повышению температуры плазмы, еще большему нагреванию и т.д. Таким образом, поглощение в плазме может быть значительным даже при небольшой плотности испаренных частиц.

Для учета поглощения падающего излучения продуктами абляции при высоких интенсивностях облучения была применена модель [41]. Основные детали модели следующие. Интенсивность, доходящая до мишени после поглощения в продуктах, определяется как

$$I(t) = I_0(t) \exp[-\Lambda(t)] = I_0(t) \exp\left[-\int_0^\infty \alpha_p(n_p, T_p) dz\right], \quad (2.11)$$

где $I_0(t)$ – интенсивность падающего излучения, $I(t)$ – интенсивность излучения на поверхности мишени, $\Lambda(t)$ – полная оптическая толщина плазмы, α_p – коэффициент поглощения излучения в плазме. Оптическая толщина плазмы зависит от ее плотности n_p и температуры T_p , а α_p можно представить в виде $\alpha_p = n_p f(T_p)$, где $f(T)$ – некоторая возрастающая функция температуры. В [41] показано, что оптическая толщина может быть представлена в виде $\Lambda(t) = a\Delta z(t) + bE_{abs}(t)$ с независимыми от времени коэффициентами:

$$a = \frac{\rho f(T_v)}{m}, \quad b = (\gamma - 1) \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_v} k_B^{-1}, \quad (2.12)$$

где $\Delta z(t)$ – глубина абляции, $E_{abs}(t)$ – энергия, поглощенная к моменту t , T_v – средняя температура, при которой испаряются частицы массы m , γ – показатель адиабаты. Коэффициенты a и b рассматриваются как свободные параметры и подбираются из наилучшего совпадения с экспериментальными данными для величины удаленного за импульс количества вещества.

В уравнении (2.6) δ -функция, позволяющая проводить сквозной расчет через границу фазового перехода, аппроксимировалась следующим выражением [290]:

$$\delta(T - T_{pt,i}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_i} \exp\left[-\frac{(T - T_{pt,i})^2}{2\Delta_i^2}\right]. \quad (2.13)$$

Моделирование тепловых процессов, протекающих при нагреве металла в жидкости, проведено для плотностей энергии излучения, недостаточных для плавления металла, что позволило не учитывать его испарение и принять $u(t) = 0$.

Система уравнений (2.5–2.8) замыкалась следующими начальными и граничными условиями:

$$T(z, 0) = T_0, \quad T(0, t) = T_s, \quad k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = L_{vap} u(t) \quad (2.14)$$

для случая абляции в вакууме, где L_{vap} – теплота парообразования мишени;

$$T(0, z) = T_0, \quad T_1(t, 0) = T_2(t, 0), \quad k_1 \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=+0} = k_2 \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=-0} \quad (2.15)$$

для случая моделирования нагрева мишени в жидкости. На внешних границах приняты равными нулю все тепловые потоки:

$$k_i \left. \frac{\partial T_i}{\partial n} \right|_{bound} = 0. \quad (2.16)$$

Из решения уравнения теплопроводности (2.6) находилась полная глубина абляции Δz в вакууме и соответствующая ей масса M , испаренная за импульс с единицы поверхности для равномерного распределения интенсивности по пятну ($M = \rho \Delta z$). Модель, представленная в данной работе, развита на случай гауссова (реального) распределения энергии по пятну. Процедура нахождения была следующей: по зависимости $M(F_0)$, полученной для однородного распределения энергии по пятну, с помощью численного интегрирования вычислялась испаренная масса, как:

$$M = \int_0^{R_{int}} M(F(r)) \cdot 2\pi r dr, \quad (2.17)$$

здесь R_{int} – предел интегрирования (он выбирался так, чтобы на нем локальная плотность энергии была заведомо меньше порога абляции). Локальная плотность энергии $F(r)$ дается выражением:

$$F(r) = F_0 \exp\left(-2 \frac{\pi r^2}{S_{eff}}\right), \quad (2.18)$$

Для случая облучения металла, погруженного в воду, принято, что спонтанное гомогенное зародышеобразование пара является доминирующим механизмом кипения жидкости, при этом зародыши образуются вблизи границы соприкосновения жидкости с металлом. В соответствии с теорией гомогенного зародышеобразования, число зародышей, образующихся в единицу времени на единице поверхности нагревателя, определяется следующим выражением [291–295]:

$$J(T) = N_w^{2/3} \sqrt{\frac{6\sigma_w}{\pi m_w (2 + p_a / p_{sat}(T))}} \exp\left(-\frac{W_*}{kT}\right), \quad (2.19)$$

где N_w и m_w – концентрация и масса молекул воды, σ_w – поверхностное натяжение воды, p_a – давление окружающей среды (10^5 Па), $p_{sat}(T)$ давление насыщенного пара воды при температуре T , $W_* = \frac{16\pi\sigma_w^3}{3k_b T (p_{sat}(T) - p_a)^2 (1 - \rho_v / \rho_l)}$ – энергия, необходимая для образования критического зародыша, ρ_v – плотность паров воды, ρ_l – плотность воды в жидком состоянии. Таким образом, число зародившихся пузырьков на единицу поверхности к моменту времени t может быть определено в результате численного интегрирования:

$$N_{bubbles}(t) = 2\pi \int_0^t J(T) S_{eff} dt. \quad (2.20)$$

Рождение паровой фазы на поверхности мишени влечет резкое уменьшение теплоотдачи, поэтому важным, с тепловой точки зрения, параметром является доля площади поверхности мишени, захваченная пузырями:

$$G = \frac{S_{vapor}}{S_{eff}} = \pi r_{bubble}^2 \cdot 2\pi \int_0^t J(T) dt, \quad (2.21)$$

где радиус пузырька определяется из условия механического равновесия пузыря [291]:

$$r_{bubble} = \frac{2\sigma_w}{p_{sat}(T) - p_a}. \quad (2.22)$$

В вакууме проведено моделирование абляции серебра и золота излучением лазера на длине волны 532 нм. Моделирование лазерного нагрева в жидкости излучением с длиной волны 1064 нм проведено для мишеней Ag, Au, Sn, AgAu, и AgAu₄, погруженных в воду.

2.3.2 Моделирование спектров пропускания плазмонных частиц

Для описания результатов спектрофотометрического исследования была реализована теоретическая модель на базе полной теории Ми. Теория Ми представляет собой точное решение задачи рассеяния электромагнитной волны на металлической сфере произвольного радиуса, помещенной в диэлектрическую среду [296]. Из элементов матрицы рассеяния могут быть получены явные выражения для сечений экстинкции и рассеяния сферической частицы:

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi N_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \mathbf{Re}(a_i + b_i), \quad (2.23)$$

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi N_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) (|a_i|^2 + |b_i|^2), \quad (2.24)$$

где λ – длина волны, N_0 – показатель преломления среды (для воды $N_0 = 1.33$ – значение, принятое в расчете), a_i и b_i – коэффициенты ряда рассеяния, выражения для которых имеют следующий вид [296]:

$$a_i = \frac{m\psi_i(mx)\psi'_i(x) - \psi'_i(mx)\psi_i(x)}{m\psi_i(mx)\eta'_i(x) - \psi'_i(mx)\eta_i(x)}; \quad (2.25)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(mx)\psi'_i(x) - m\psi'_i(mx)\psi_i(x)}{\psi_i(mx)\eta'_i(x) - m\psi'_i(mx)\eta_i(x)}, \quad (2.26)$$

$$m = \frac{\tilde{n}(R)}{N_0}, \quad (2.27)$$

$$x = \frac{2\pi N_0 R}{\lambda}, \quad (2.28)$$

где \tilde{n} – комплексный показатель преломления частицы, ψ_i и η_i – сферические функции Риккати-Бесселя. В данной работе расчет ограничивался членами ряда рассеяния второго порядка, описывающими возбуждение квадрупольных мод электрического поля. Такое ограничение приемлемо для размера частиц не более 250 нм [296].

Зная сечения экстинкции C_{ext} , можно найти реально измеряемый с помощью абсорбционной спектроскопии коэффициент экстинкции $y = \ln \frac{I_0}{I}$ (где I_0 – интенсивность излучения, падающего на образец, а I – регистрируемая прибором). Для раствора, содержащего частицы разных размеров имеем:

$$y = x \sum_j v_j C_{ext j}, \quad (2.29)$$

где v_j – объемная концентрация сечения экстинкции частиц j -ого размера в растворе, суммирование ведется по всем размерам наночастиц, $x = 10$ мм – длина оптического пути. Полагалось, что распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному распределению:

$$f(d) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wd} \exp \left[\frac{-[\ln(\frac{d}{d_c})]^2}{2w^2} \right], \quad (2.30)$$

где d – диаметр частиц.

В расчете было учтено, что диэлектрическая проницаемость существенно зависит от размера частиц при $d < 10$ нм, когда длина пробега электронов проводимости становится сопоставима с размером частицы. Их столкновения с границами частицы влекут изменения собственной частоты колебания, а, следовательно, изменяется спектральный отклик частицы на падающую электромагнитную волну. Поправка к диэлектрической проницаемости массивного

материала для расчета рассеяния и поглощения малых частиц введена в соответствии с [297]. Данные о диэлектрической проницаемости массивного материала взяты из [42,298].

При необходимости учета взаимной поляризации близко расположенных частиц спектры пропускания образцов рассчитывали с помощью программного обеспечения Optiwave FDTD (с открытой лицензией). Геометрия расчета показана на Рисунке 2.13. Наночастицы золота располагались на кварцевой подложке с коэффициентом заполнения 40 %. Пространство 40 нм над подложкой заполнялось воздухом или диэлектриком. Электромагнитная волна поступала по нормали сверху. Свет был линейно поляризован в направлении Y. Проходящее электромагнитное поле регистрировалось монитором, помещенным в стеклянную подложку параллельно плоскости падения света. Расчетная область была ограничена параллельными плоскостями в направлениях X и Y, на которых были наложены периодические граничные условия. На верхних и нижних границах были приняты идеально согласованные слои (PML) для уменьшения эффекта отражения.

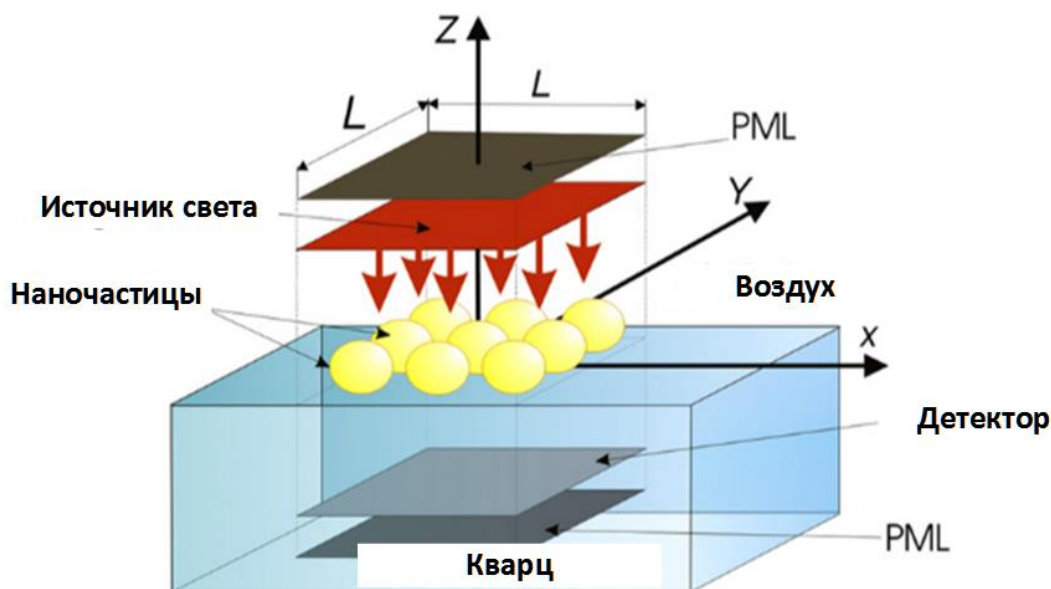


Рисунок 2.13. Геометрия расчета FDTD. Адаптировано из работы автора [299].

2.3.3 Данные, используемые в расчетах

Физические свойства материалов, необходимые для расчетов представлены в Таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1. Свойства воды [300,301].

| Параметр | Значение |
|-----------------|----------|
| C , Дж/(кг К) | 4200 |

| | |
|------------------------------|---|
| T_{pt}^a , К | 610 |
| L_w , Дж/моль | 40600 |
| k , Вт/(см К) | $T < T_{pt}$, 0.6, $T > T_{pt}$, 0.17 |
| Δ , К | 20 |
| m , а.е.м. | 18 |
| ρ_v , кг/м ³ | $0.00222 \times \exp(0.0173 \times T)$ |
| ρ_l , кг/м ³ | 1000 |
| w , н/м | $-0.00021 \times (T - 647.8)$ |
| p_{sat} , Па | $\exp(6.90749 + 0.1575 \times T)$ |

Таблица 2.2. Свойства мишеней [298,302–304].

| Параметр | Значение | | | |
|---|--|--|--|---|
| | Ag | AgAu | AgAu ₄ | Au |
| C , Дж/(кг К) | $T < T_{pt}$, $204.5 + 0.07 \times T$ $T > T_{pt}$, 304,5 | $T < T_{pt}$, $129.2 + 0.062 \times T$ | $T < T_{pt}$, $109.9 + 0.053 \times T$ | $T < T_{pt}$, $116.9 + 0.0393 \times T$ $T > T_{pt}$, 156,3 |
| ρ , кг/м ³ | 10490 | 15020 ^b | 17540 ^b | 19300 |
| L_{vap} , Дж/моль | $T \leq T_{pt}$, 266,8 $T > T_{pt}$ К, 255,3 | | | $T \leq T_p$, 330,0 $T > T_p$, 317,5 |
| L_{melt} , Дж/моль | 11500 | 12000 ^b | 12000 ^b | 12500 |
| T_{pt} , К | 1234 | 1306 | 1327 | 1337 |
| k , Вт/см/К | $T < T_{pt}$, 459.2- $0.08 \times T$ $T_{pt} < T < 1600$ К, $113,0 + 0,04 \times T$ $T > 1600$ К, 174 | $T < T_{pt}$, $-475.3 + 299.6 \times T^{0.1039}$ | $T < T_{pt}$, $-850.3 + 659.5 \times T^{0.0624}$ | $T < T_{pt}$, 345 – 0,07×T, $T_{pt} < T < 1600$ К, $88,8 + 0,01 \times T$, $T > 1600$ К, 105 |
| R_t (1064 нм, воздух) ^c | 0,87 | 0,86 | 0,84 | 0,87 |
| R_t (1064 нм, вода) ^d | 0,84 | 0,83 | 0,8 | 0,84 |
| α , 1/м (1064 нм) | $8,6 \times 10^7$ | $8,4 \times 10^7$ | $8,2 \times 10^7$ | $8,0 \times 10^7$ |
| R_t (532 нм) ^e | 59 % | | | 67 % |
| α , 1/м (532 нм) | $7,3 \times 10^7$ | | | $5,69 \times 10^7$ |
| Δ , К | 100 | 100 | 100 | 100 |
| m , а.е.м | 108 | 152.5 ^b | 179.2 ^b | 197 |

^a Результаты данной работы.^b Для сплавов приняты усредненные значения Ag и Au с учетом их концентрации.^c Измерения данной работы для полированной мишени.^d Рассчитано, используя соотношение $R = \frac{(n_t - N_0)^2 + k_t^2}{(n_t + N_0)^2 + k_t^2}$ для соответствующих значений в воздухе, n_t – показатель преломления мишени, $k_t = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ – коэффициент экстинкции мишени.^e Измерения данной работы для неполированной мишени.

2.4 Заключение к Главе 2

В данной главе были описаны используемые экспериментальные и теоретические методики, принятые в работе. Их многообразие обусловлено тем, что для исследования такого комплексного процесса как лазерная абляция требуется многосторонний подход. Прямое экспериментальное наблюдение за начальными сверхбыстрыми этапами, определяющими последующую эволюцию системы, зачастую невозможно, поэтому необходимо использовать численное моделирование. Также важная информация может быть получена при *post mortem* анализе синтезированных материалов. Особенно важно сопоставление их характеристик с материалами, полученными другими методами.

Глава 3. Лазерное осаждение плазмонных покрытий в разреженном газе

В данной главе представлены результаты исследования лазерной абляции серебра, золота и их сплавов в режимах осаждения наноструктурированных покрытий. Интерес к таким системам обусловлен их особым оптическим свойством – локализованным плазмонным резонансом. Максимальный плазмонный отклик достигается при совпадении частоты колебания электронов проводимости в металле и падающих фотонов. Резонанс очень чувствителен по отношению к таким параметрам системы как размер и форма наночастиц, их взаимное расположение, состав и оптические свойства окружающей среды. Преимущество лазерного синтеза заключается в возможности тонко контролировать процесс осаждения. Однако, это невозможно без полного представления о протекающих процессах при абляции осаждаемого металла.

3.1 Масс-спектрометрия продуктов ИЛА серебра, золота и их сплавов

Результаты масс-спектрометрии продуктов абляции металлов в глубоком вакууме ($P \sim 10^{-7}$ тор) приведены на Рисунке 3.1. В составе лазерного факела доминируют нейтральные атомы металлов. Однако, при абляции золота зарегистрирована небольшая добавка нейтральных кластеров Au_2 , максимальная концентрация которых $\sim 1\%$ от общего числа нейтральных частиц достигается при плотности энергии ~ 4 Дж/см². При больших значения F_0 концентрация димеров золота постепенно снижается. При абляции серебра (типичный масс-спектр представлен на Рисунке 3.1, б) нейтральные кластеры обнаружены не были, в составе факела присутствуют только атомы Ag^{107} и Ag^{109} с концентрацией, отвечающей изотопному составу. Используемый масс-спектрометрический комплекс (Глава 2 пп. 2.1.6.) также позволил исследовать ионизованную компоненту лазерного факела в режиме выключенного ионизирующего пучка. Степень ионизации лазерного факела очень сильно зависит от плотности энергии лазерного излучения и варьируется в исследуемом диапазоне $F_0 = 2 - 10$ Дж/см² от 1 до 30 %. Как и для нейтральной компоненты в составе лазерной плазмы при абляции Ag формирование заряженных кластеров обнаружено не было. В отличие от серебра при абляции золота зарегистрированы кластеры Au_2^+ и Au_3^+ , масс-спектры представлены на Рисунке 3.1, в. Установлено, что заряженные кластеры золота проявляют выраженную химическую активность по отношению к углероду с образованием карбидных кластеров $Au_nC_m^+$. При абляции сплава AgAu в составе лазерного факела как нейтральной, так и заряженной компоненты входят исключительно атомы и ионы Ag и Au (Рисунок 3.1, г). Формирование кластерной фазы обнаружено не было. В том числе не были зарегистрированы димеры Au_2 , эмиссия которых наблюдается при абляции золота

(Рисунок 3.1, в). Это косвенно свидетельствует о том, что димеры слетают с поверхности металла при абляции золота. В сплаве уменьшается количество связанных атомов золота из-за замещения атомами серебра. Таким образом, вероятность эмиссии димера с поверхности сплава уменьшается. Также в пользу прямой эмиссии димеров с поверхности золота свидетельствуют времяпролетные распределения, рассмотренные в пп. 3.7 данной главы.

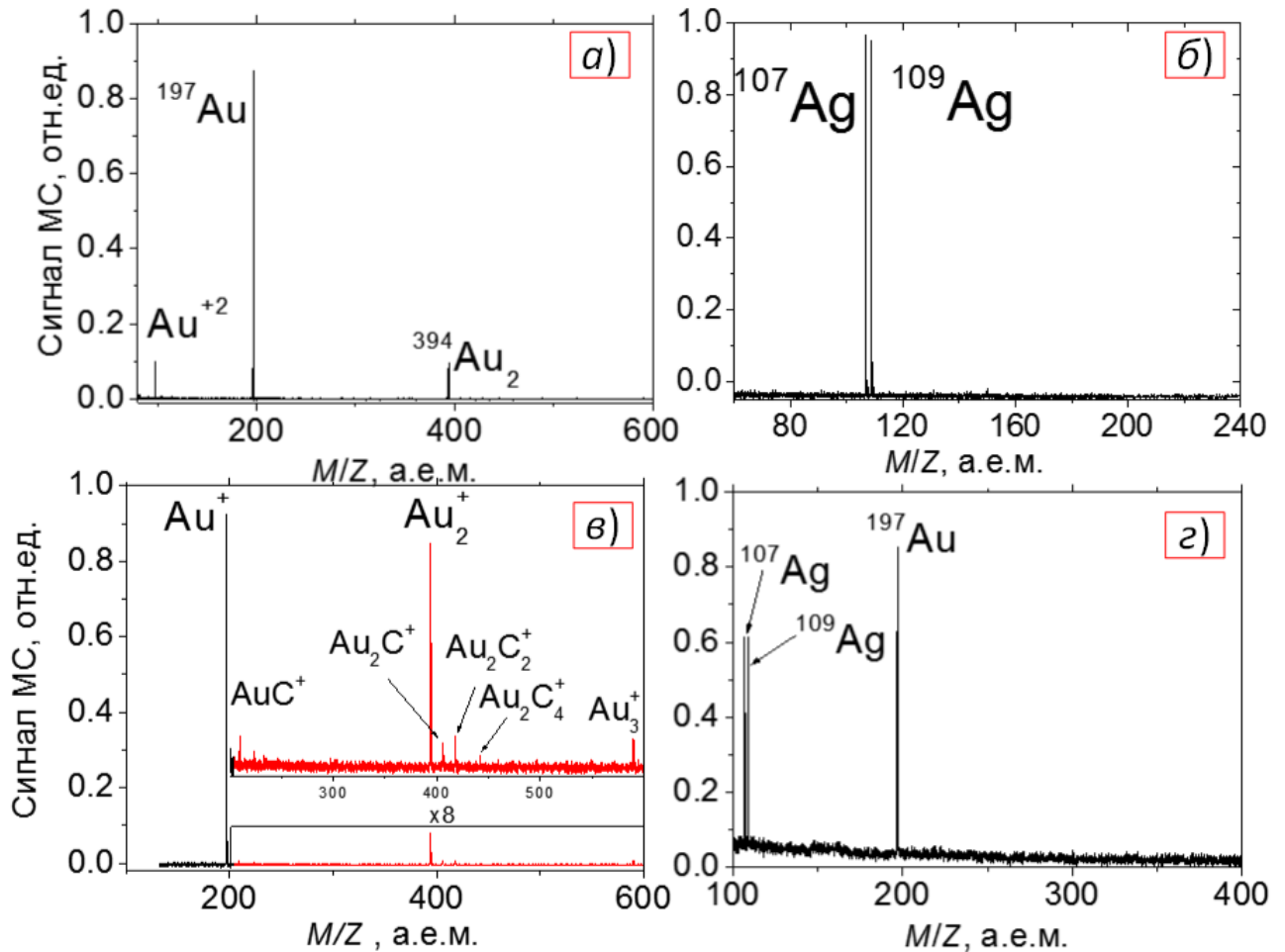


Рисунок 3.1. Состав лазерного факела в вакууме. Нейтральные компоненты при абляции а) золота, б) серебра, г) сплава серебро-золото. в) заряженная компонента при абляции золота. $F_0 = 4 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 100 \text{ мкс}$.

Отметим, что используемый времяпролетный масс-спектрометр позволяет успешно регистрировать однократно ионизованные частицы массой до $8 \times 10^3 \text{ Да}$. Таким образом, мы не можем на основании результатов масс-спектрометрии однозначно исключить наличие тяжелых объектов, например, слетающих непосредственно с поверхности материала. О наличии подобных включений в продуктах абляции свидетельствует сопоставление расчетов лазерного нагрева и испарения исследуемых серебра и золота с результатами прямого взвешивания материалов (Глава 3, пп. 3.5), а также анализ продуктов абляции, осажденных на поверхность подложек (Глава 3, пп. 3.6).

С помощью уникальной экспериментальной установки (см. Глава 2., пп. 2.1.6) впервые получены данные о составе лазерного факела при абляции серебра, золота и их сплава в атмосфере фонового газа. Типичные масс-спектры продуктов абляции серебра и золота в атмосфере гелия показаны на Рисунке 3.2. Мономер является доминирующим продуктом абляции исследуемых металлов, как и в случае абляции в вакууме (Рисунок 3.1), но при этом зарегистрировано значительное число кластеров Ag_n и Au_n , вплоть до Ag_8 и Au_{11} . Распределение кластеров по размерам является гладким, без явно выраженных «магических» пиков, и монотонно спадающим с увеличением n . Суммарное число кластеров, оцененное путем интегрирования масс-спектрометрического сигнала по времени прилета в ионный источник, достигает 10% от общего числа атомов. В реальности доля формирующихся кластеров, видимо, еще выше, поскольку в выбранной схеме эксперимента (Рисунок 2.7) эффективность регистрации кластеров Ag_n и Au_n уменьшается с их размером вследствие менее эффективной транспортировки больших кластеров струей несущего газа на достаточно большое расстояние (~ 1 м) от камеры абляции до ионного источника масс-спектрометра и рассеяния кластеров при пролете этого расстояния [50,305]. Соответственно, реальное распределение кластеров сдвинуто в сторону больших размеров по сравнению с теми, что приведены на Рисунке 3.2. Этот сдвиг, однако, не должен быть слишком большим из-за слабой зависимости эффективности транспортировки от размера кластера для достаточно больших кластеров (см. оценку ниже). Мы не исключаем также возможность формирования и более крупных кластеров, регистрация которых ограничена чувствительностью масс-спектрометра в данной постановке эксперимента. Отметим, что лимитирующим фактором регистрации больших кластеров в данном случае является не динамический диапазон используемого масс-спектрометра (который составляет ~ 8000 а.е.м., что соответствует кластерам Ag_{70} и Au_{40}), а именно их транспортировка от области формирования до области детектирования. Наблюдаемые кластеры формируются непосредственно в лазерном факеле, а не слетают с поверхности мишени, поскольку при абляции в вакууме кластеров металлов не обнаружено в широком диапазоне условий, за исключением эмитируемых с поверхности димеров и тримеров золота, доля которых заведомо менее 1%.

С точки зрения формирования кластеров фоновый газ играет двоякую роль: во-первых, он ограничивает скорость разлета лазерной плазмы, тем самым продлевая столкновительную фазу разлета; во-вторых, атомы и молекулы фонового газа при столкновении стабилизируют образовавшийся кластер, отводя избыточную энергию [1,50,279]. Отметим, что фоновый газ практически не влияет на начальную плотность лазерной плазмы и на ее разлет на начальной стадии, в течение лазерного импульса. Действительно, для рассматриваемых условий абляции давлением фонового газа по сравнению с начальным давлением лазерного факела можно

пренебречь, и, соответственно, нагрев и испарение мишеней, а также поглощение излучения в плазме и ее начальный разлет, протекают в первом приближении как при абляции в вакууме.

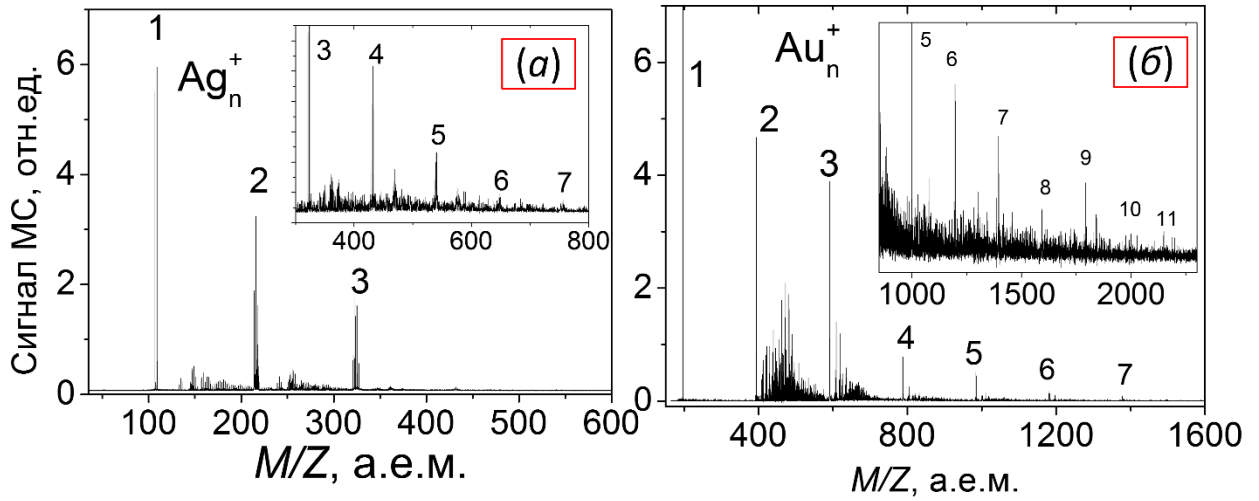


Рисунок 3.2. Масс-спектр продуктов абляции серебра (а) и золота (б) в атмосфере гелия при давлении 6,7 кПа и плотности энергии излучения $F_0 = 4$ Дж/см². Цифры n над пиками обозначают число атомов в кластерах Ag_n и Au_n .

Количество кластеров, регистрируемых в продуктах абляции Ag и Au, существенно зависит от давления фонового газа. На Рисунке 3.3 показано сравнение масс-спектров кластеров серебра, полученных в гелии при давлении 6,7 и 4,6 кПа. Во втором случае сравнительно большие кластеры, больше тримера, практически не наблюдаются, хотя концентрация димера Ag_2 и тримера Ag_3 в потоке практически не меняется в этом диапазоне давления. Мы полагаем, что резкое уменьшение концентрации больших кластеров с понижением давления фонового газа связано с меньшей эффективностью их доставки в точку детектирования при увеличении степени разреженности струи газа-носителя, а не с их отсутствием (или меньшей концентрацией) в исходных продуктах абляции. Известно, что в сверхзвуковых струях смесей газов, состоящих из малой примеси тяжелых молекул в легком газе-носителе, при определенной степени разреженности (характеризуемой числом Кнудсена Kn^* в критическом сечении сопла) имеет место эффект проскальзывания, когда молекулы тяжелого компонента струи отстают от атомов газа-носителя [305,306]. Эффект может, в частности, использоваться для разделения тяжелых изотопов [305]. Критическую степень разреженности, при которой начинает проявляться эффект проскальзывания, принято характеризовать величиной $p_0 d^*$, обратно пропорциональной числу Kn^* , где p_0 – давление торможения газа, d^* – диаметр критического сечения сопла. Для тяжелых частиц с массой m_h критическое значение $p_0 d^*$ пропорционально $(m_h)^{1/2}/\sigma_{h-l}$ [305], где σ_{h-l} – сечение столкновения с атомами газа-носителя.

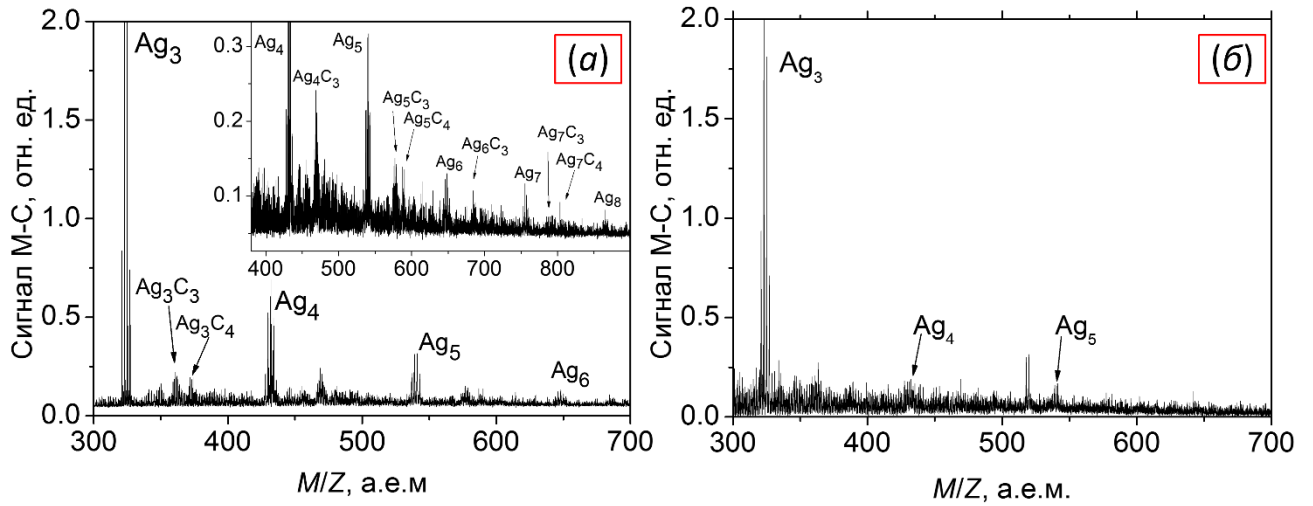


Рисунок 3.3. Масс-спектр продуктов абляции серебра в атмосфере He, $F_0 = 4$ Дж/см². а) $P_{\text{He}} = 6.7$ кПа, б) $P_{\text{He}} = 4.6$ кПа. На вставке увеличен масштаб.

Для оценки возможности проявления эффекта проскальзывания в рассматриваемых условиях транспорта кластеров серебра струей гелия воспользуемся данными работы [305] для струи He с примесью 10% Ag, согласно которой заметное проскальзывание аргона наблюдается при $p_0 d^* \leq 20$ Торр·мм. Тогда для кластеров размером Ag₄ критическое значение $p_0 d^*$ будет в $(4m_{\text{Ag}}/m_{\text{Ar}})^{1/2}/(\sigma_{h-}/\sigma_{\text{Ar-He}})$ раз больше и равно ~ 65 Торр·мм (для оценки полагаем, что газокинетический диаметр кластеров Ag_n изменяется по закону $\sim n^{1/3}$). Для условий эксперимента ($d^* = 1,8$ мм) мы имеем $p_0 d^* \approx 90$ и 60 Торр·мм для $p_0 = 6,7$ и 4,6 кПа, соответственно. Следовательно, в последнем случае кластеры размером более тримера, даже если они образовались в камере абляции, будут существенно отставать в струе от основного потока легких частиц, преодолевать расстояние до детектора за большее время и с высокой вероятностью выбывать из телесного угла, под которым ионный источник масс-спектрометра виден из сопла ($\sim 0,2^\circ$ в нашем эксперименте), вследствие собственного теплового движения и рассеяния на атомах фонового газа. Соответственно, эти кластеры не могут быть зарегистрированы, что и происходит при $p_0 = 4,6$ кПа (Рисунок 3.3, б). При дальнейшем уменьшении давления гелия падают сигналы димера и тримера, а при $p_0 \sim 2,5$ кПа начинает уменьшаться и сигнал мономера. Поэтому основные масс-спектрометрические эксперименты в фоновом газе проведены при максимально возможном давлении газа > 5 кПа. Поскольку для достаточно больших кластеров зависимость критического значения $p_0 d^*$ от размера кластера n становится слабой (примерно $\sim n^{0,2}$), струя гелия с таким давлением торможения эффективно переносит кластеры в широком диапазоне размеров. Оценки показывают, что при максимальном для нашей системы откачки давлении $p_0 \sim 7$ кПа частицы массой $m_h \sim 3000$ а.е.м. (что соответствует кластерам Ag₂₈ и Au₁₅) должны еще надежно регистрироваться. Чтобы убедиться в этом, мы провели тестовый эксперимент для условий лазерной абляции, когда кластеры таких масс эффективно

формируются в факеле (абляция оксида церия CeO_2 в гелии при $p_0 \sim 6,7$ кПа) и, действительно, зарегистрировали оксидные кластеры с массой ~ 3000 а.е.м. (Рисунок 3.4).

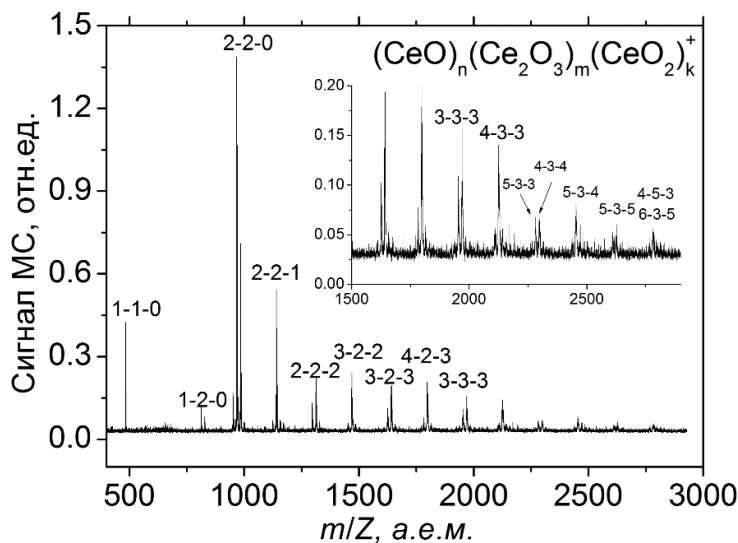


Рисунок 3.4. Масс-спектр продуктов абляции CeO_2 в атмосфере He при давлении 6,7 кПа и плотности энергии облучения 2 Дж/см². Цифрами над пиками указано число комплексов CeO , Ce_2O_3 и CeO_2 , вошедших в зарегистрированный кластер. На вставке увеличен масштаб.

Следует подчеркнуть, что отсутствие в масс-спектре кластеров тяжелее тримера для условий Рисунка 3.3, б не означает их отсутствие в продуктах абляции. Напротив, мы полагаем, что кластеры эффективно образуются в широком диапазоне давлений (выше ~ 100 Па для гелия), и лишь низкая эффективность их транспортировки разреженной струей гелия не позволяет их зарегистрировать в наших экспериментах. Если при абляции в вакууме для рассматриваемых в данной работе условий числа столкновений в факеле явно недостаточно для начала конденсации, то, как показывают многочисленные предыдущие исследования [21,50,307–312], наличие фонового газа при давлении всего лишь ~ 100 Па уже способствует эффективному формированию кластеров (как за счет резкого увеличения числа столкновений, так и за счет стабилизирующей роли фонового газа). Дальнейшее увеличение давления фонового газа приводит лишь к незначительному увеличению среднего размера кластеров $\langle d \rangle$ (так, согласно [307], $\langle d \rangle \sim p_0^{1/3}$). В некоторых случаях [308] при давлениях ~ 1 кПа наблюдается даже уменьшение размеров кластеров. Согласно модели [310,311], в широком диапазоне давления фонового газа формирование и рост кластеров в лазерном факеле происходит на ранних стадиях расширения, на временах порядка 1 – 10 мкс, а дальнейший разлет приводит лишь к охлаждению и стабилизации кластеров. Поэтому масс-спектрометрические данные о составе продуктов абляции, полученные при давлениях фонового газа ~ 5 кПа, вполне корректно использовать для

анализа условий осаждения наноструктурных пленок, когда характерное давление фонового газа составляет ~ 100 Па (пп. 3.8).

Важным параметром, определяющим процесс формирования наночастиц при лазерной абляции, является температура газового окружения [313,314]. В данной работе проведено исследование влияния температуры фонового газа T_{amb} в диапазоне $20 - 400$ °C на состав продуктов лазерной абляции металлов. На Рисунке 3.5 это влияние иллюстрируется на примере кластеров золота. Нагрев приводит к некоторому перераспределению в составе лазерного факела: увеличивается доля нечетных кластеров Au_3 и Au_5 , которые являются более стабильными, чем соседние четные кластеры [315,316]. По-видимому, при повышенных температурах в лазерной плазме происходит эффективная фрагментация четных кластеров с образованием атома и нечетного кластера на размер меньше. При этом суммарное число кластеров в лазерном факеле практически не изменяется. Кроме того, при увеличении температуры газа возрастает реакционная способность кластеров по отношению к примесным молекулам. В частности, кластеры золота активно взаимодействуют с молекулами H_2O и особенно CO , реакционная способность по отношению к которым наблюдается и при комнатной температуре [315,316]. В результате пик кластеров Au_nCO является доминирующим среди продуктов реакций кластеров золота с молекулами примесей, а для димера он даже превосходит по интенсивности пик чисто металлического кластера Au_2 (Рисунок 3.5, б). Таким образом, увеличение температуры фонового газа приводит к некоторому перераспределению кластеров по размерам и составу, однако, их общий поток при осаждении на подложку остается неизменным.

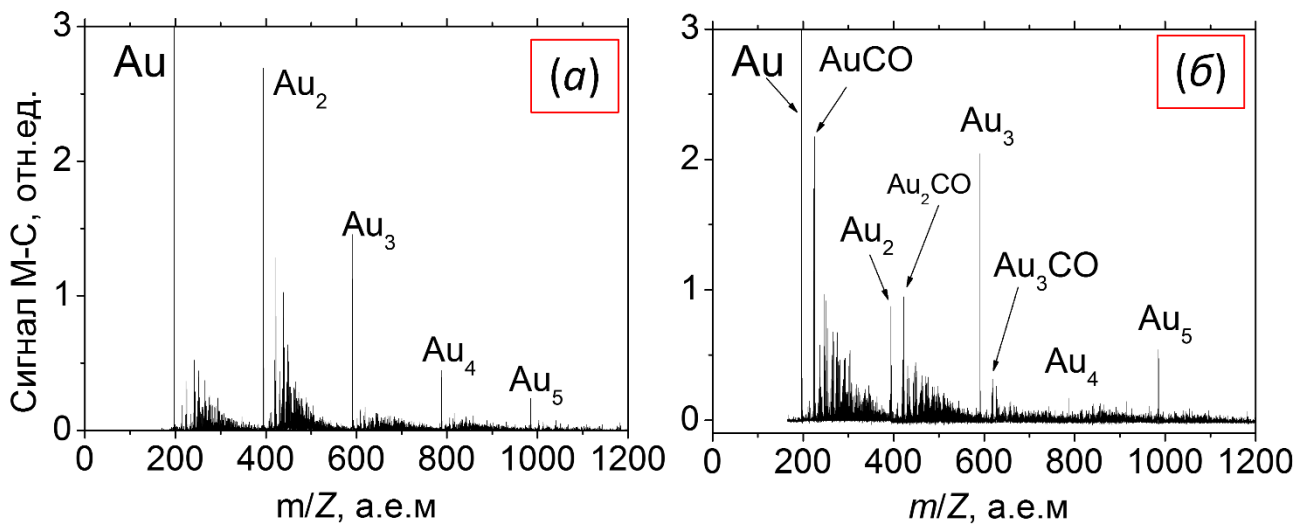


Рисунок 3.5. Масс-спектр продуктов абляции золота в атмосфере He. $F_0 = 4$ Дж/см², $P_{\text{He}} = 5,3$ кПа. а) $T_{\text{amb}} = 20$ °C, б) $T_{\text{amb}} = 200$ °C.

Помимо чисто металлических кластеров в лазерной плазме наблюдаются также карбидные и гидратные кластеры. Это обусловлено присутствием в камере абляции примесей углеводородов

(прежде всего паров вакуумного масла) и паров воды. В частности, кластеры серебра активно взаимодействуют с углеродом с образованием карбидных частиц Ag_nC_m , наибольшую концентрацию среди которых в лазерном факеле имеют кластеры Ag_nC_3 (Рисунок 3.3, а). Карбидные кластеры золота и серебра ранее наблюдались в экспериментах по распылению в вакууме металлов высокоэнергетичными ионами фуллерена [312], при этом наибольший выход имели частицы с меньшим числом атомов углерода, Ag_nC_2 и Au_nC_2 .

Наличие карбидных и гидратных кластеров благородных металлов свидетельствует о возможности изменения состава продуктов абляции путем подбора химически активного фоновый газ, что позволяет управлять составом осаждаемого материала [317]. Особый интерес представляют оксидные кластеры золота и серебра, поскольку они выступают в качестве основы для формирования оксидных наночастиц благородных металлов, интересных с точки зрения различных приложений [318,319]. В данной работе было исследовано формирование оксидных кластеров при лазерной абляции золота и серебра в гелии с малой добавкой (3% ат.) кислорода. Найдено, что наличие в фоновом газе O_2 приводит к формированию оксидных кластеров различной стехиометрии (Рисунок 3.6). В случае серебра наиболее предпочтительным кластерным оксидом является монооксид Ag_nO ($n = 3 - 5$). В плазме в присутствии малых кластеров происходит диссоциация молекулярного кислорода с образованием сильной ковалентной связи атома O с кластерами металлов. Аналогичный эффект диссоциации кислорода на кластерах серебра большего размера наблюдался ранее при термическом нагреве кластерного пучка в присутствии кислорода [320]. Отметим, что активность по отношению к кислороду проявляют как кластеры Ag_n , так и Au_n . Активность первых в несколько раз выше: соотношения количества кластеров Ag_4 к Ag_4O составляет $\sim 3:1$, в то время как Au_4 к $Au_4O \sim 20:1$. С ростом размера кластера эта разница становится еще более существенной.

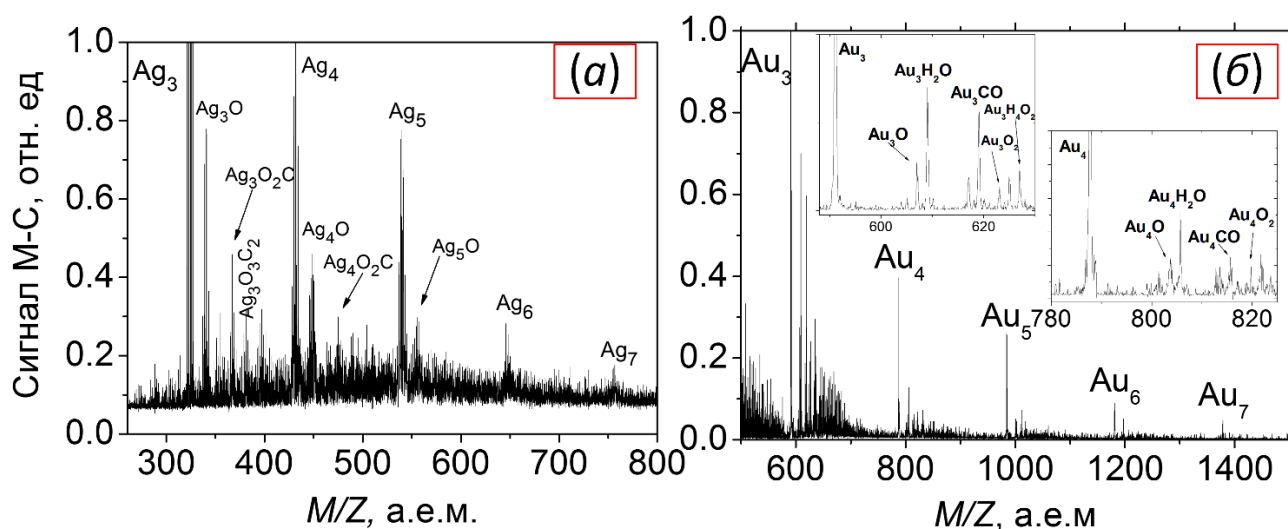


Рисунок 3.6. Масс-спектр кластеров серебра (а) и золота (б) при абляции в атмосфере Ne с примесью 3 ат. % O_2 при давлении $P_{O_2} = 5$ кПа. $F_0 = 4$ Дж/см².

Масс-спектрометрические эксперименты были проведены также для случая абляции в фоновом газе сплава золото-серебро. На Рисунке 3.7 представлен типичный масс-спектр продуктов абляции сплава AgAu (1:1) в атмосфере гелия. Выше было показано, что при абляции в вакууме смешанные кластеры не образуются. При абляции в фоновом газе продолжительность столкновительной фазы разлета увеличивается. В результате, помимо образования гомоатомных кластеров Ag_n и Au_n , 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. В последнем случае были зарегистрированы кластеры Ag_n и Au_n размером до $n > 5$ (Рисунки 3.5 и 3.6), тогда как при абляции сплава кластеров размером больше тримера не обнаружено (Рисунок 3.7). Общая концентрация кластеров в факеле в случае сплава также ниже и не превышает 1–2 % от общего числа испаренных частиц.

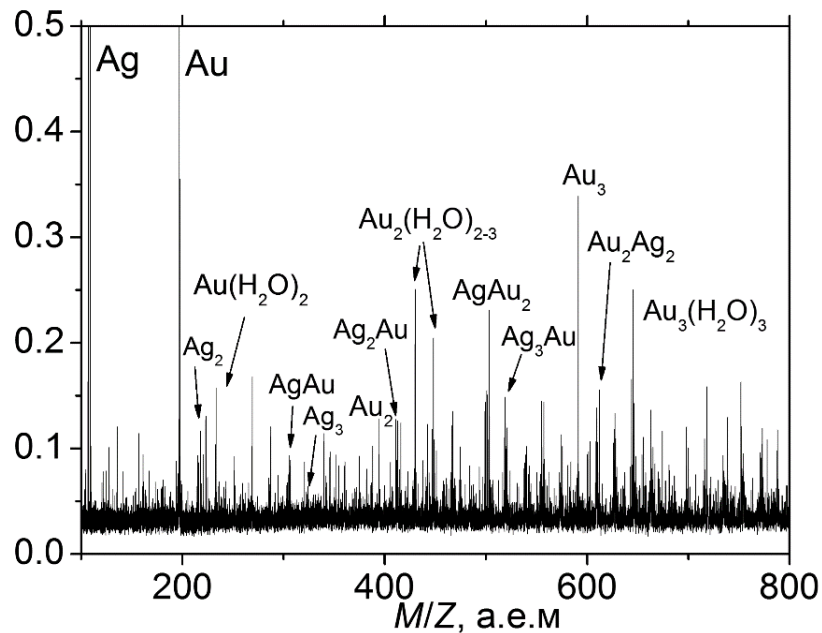


Рисунок 3.7. Масс-спектр продуктов абляции сплава AgAu в атмосфере He, $P_{\text{He}} = 5,3$ кПа.
 $F_0 = 4$ Дж/см².

3.2 Аблируемая масса

В данной работе одним из опорных параметров для верификации результатов расчета и сопоставления с другими экспериментальными методиками выбрана удаленная с единицы поверхности масса материала мишени M . Данные об аблируемой массе были получены путем прямого взвешивания материала мишени до и после лазерного воздействия несколькими десятками тысяч импульсов. Эксперименты проведены в глубоком вакууме, что позволило нивелировать эффект возвращающихся продуктов абляции, влияющих на результаты измерения

(Глава 4, пп. 4.2). Также во всех случаях мы убеждались, что количество уносимой с поверхности массы линейно зависит от длительности лазерной обработки (т.е. числа импульсов). Результаты измерения для абляции серебра и золота пучками с длиной волны 532 нм в зависимости от интенсивности излучения представлены на Рисунке 3.8. Из полученных результатов видно, что при одной и той же плотности энергии лазерного излучения с поверхности исследуемых металлов уносится одинаковое количество атомов металлов (уносимая масса золота в 1,7 раз больше, молекулярные веса металлов отличаются в 1,8 раз), которые доминируют в составе лазерного факела. Отметим, что в основе кажущейся простой близкой к линейной зависимости $M(F_0)$ лежит довольно комплексная комбинация конкурирующих эффектов, рассмотренных ниже в пп. 3.5 и 3.6.

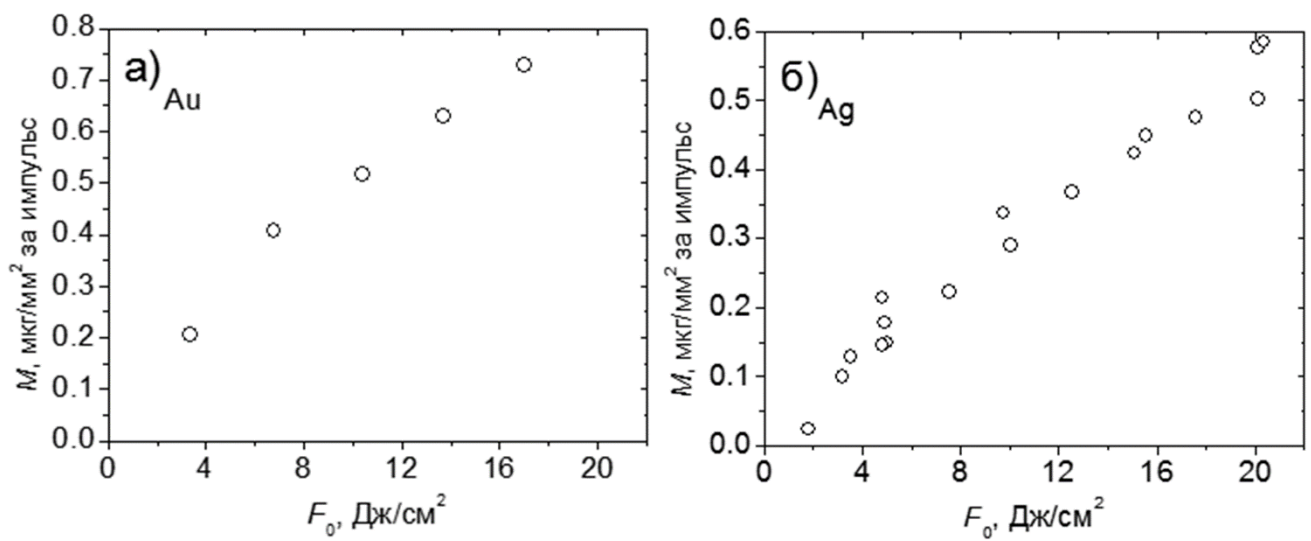


Рисунок 3.8. Зависимость массы, удаленной с единицы поверхности за импульс, от F_0 . а) золото, б) серебро.

3.3 Угловое распределение вещества в лазерном факеле

В этих экспериментах были измерены угловые распределения потока испаренной массы для различных плотностей энергии падающего излучения. Для анализа полученных результатов были выбраны две аппроксимирующие функции:

$$F_q(\theta) = a_q \cos^{n_q}(\theta) \quad (3.1)$$

и

$$G_q(\theta) = b_q \left(\frac{1 + \operatorname{tg}^2(\theta)}{1 + k_q^2 \operatorname{tg}^2(\theta)} \right)^{3/2} \quad (3.2)$$

Зависимость (3.1) теоретически обоснована лишь для малых интенсивностей излучения, когда потоки вещества невелики [58]. Однако она является наглядной и часто используется для анализа угловых распределений частиц лазерной плазмы в широком диапазоне условий [1,58,279,321]. В предельном случае $n_q = 1$ распределение (3.1) соответствует эффузионному (безстолкновительному) разлету в вакуум. Лазерный факел, как правило, более вытянут «вперед» по сравнению с эффузионным истечением ($n_q > 1$) [321]. Зависимость (3.2) получена из решения газодинамической задачи разлета лазерного факела [56] (записана для случая факела, состоящего из атомов, с показателем адиабаты $\gamma = 5/3$) и имеет более строгое обоснование для условий лазерной абляции [121,283,322].

Типичные угловые зависимости, полученные в эксперименте, и их аппроксимации представлены на Рисунке 3.9. Видно, что зависимость (3.2) лучше описывает экспериментальные данные для высоких плотностей энергии излучения (Рисунок 3.9, б). При этом факел вытянут «вперед» в осевой части и имеет «крылья» на периферии. Вытянутость факела связана, по всей видимости, с газодинамическими процессами в период столкновительной фазы, которые приводят к направленному движению частиц вперед [54]. Для низких интенсивностей угловые распределения удовлетворительно описываются обеими функциями (Рисунок 3.9, а).

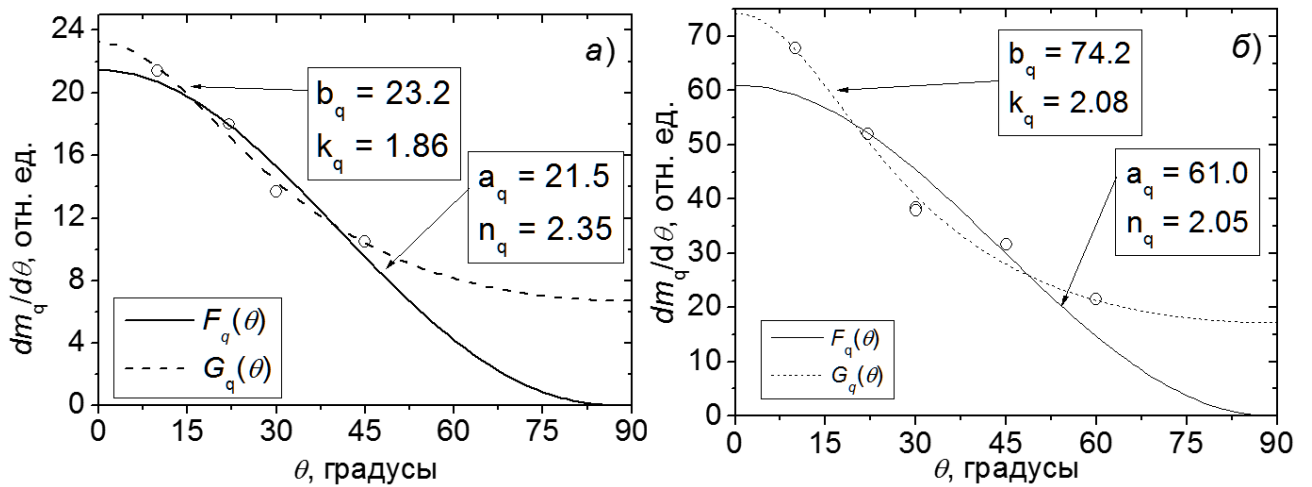


Рисунок 3.9. Угловые распределения частиц лазерного факела при абляции серебра с плотностью энергии а) $F_0 = 4$ Дж/см² и б) $F_0 = 14$ Дж/см². Точки – данные кварцевых измерений, сплошная линия – аппроксимация (3.1), пунктирная линия – аппроксимация (3.2).

Параметры n_q и k_q в выражениях (3.1) и (3.2) характеризуют вытянутость лазерного факела в пространстве ($k_q = Z_{plume}/X_{plume}$, где Z_{plume} и X_{plume} – асимптотические значения продольного и поперечного размеров факела [56]). Зависимости n_q и k_q от плотности энергии излучения показаны на Рисунке 3.10. Видно, что систематической зависимости от плотности энергии нет, т.е. при данных условиях испарения, геометрия факела существенно не меняется. По-видимому, это связано с тем, что в режиме развитой абляции ($F_0 > 4$ Дж/см²) температура поверхности слабо

зависит от F_0 вследствие проявления эффектов экранировки, поэтому испарение мишени и начальный разлет пара происходят примерно в одинаковых условиях. При плотностях энергии менее 4 Дж/см^2 , когда число столкновений между испаренными атомами мало, существенный вклад в удаленную массу, наряду с атомарной фазой, вносят и микрокапли (см. пп. 3.6), уносимые с поверхности преимущественно вдоль нормали к мишени, что приводит к увеличению параметров k_q и n_q и объясняет несферичность разлета.

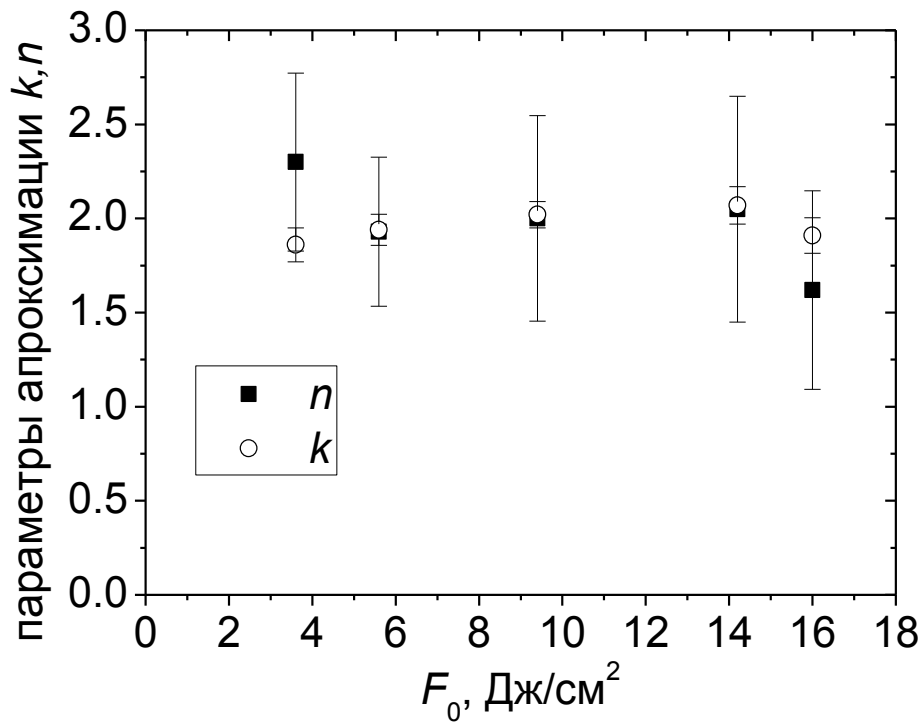


Рисунок 3.10. Зависимости параметров аппроксимаций (3.1) и (3.2) угловых распределений продуктов абляции серебра от плотности энергии излучения лазера.

Найденная слабая зависимость геометрии факела от интенсивности импульса согласуется с результатами работы [321], где при абляции серебра излучением УФ лазером также не было обнаружено явной зависимости n_q от F_0 . Найденное значение $n_q \approx 2$ соответствует широкому, близкому к эффузионному, характеру разлета факела, поэтому при осаждении частиц факела можно ожидать получения достаточно однородных по толщине пленок.

При интегрировании найденных аппроксимаций по углам была получена величина, соответствующая полному выходу частиц, которую можно сопоставить с данными весовых измерений. Результат такого сопоставления показан на Рисунке 3.11. Зависимости хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о корректности измерений и используемых аппроксимаций угловых распределений.

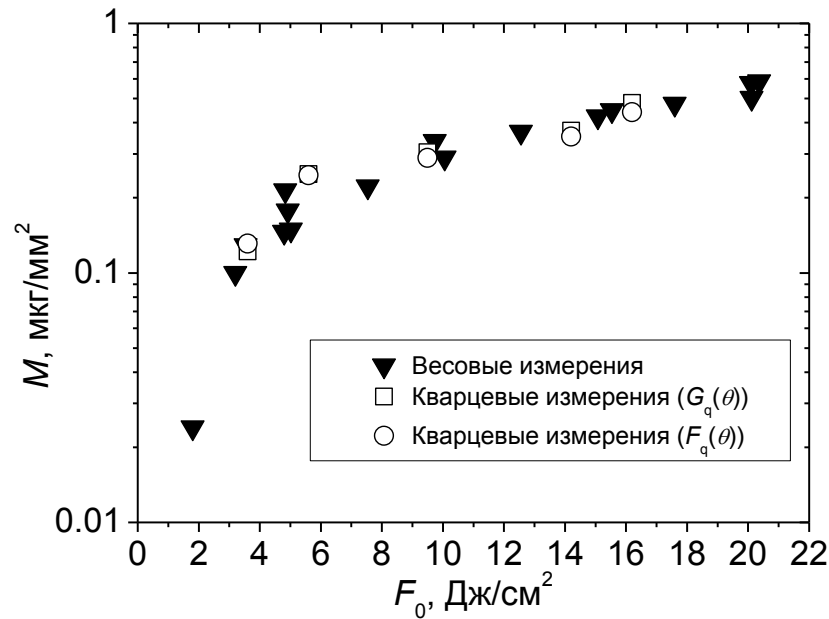


Рисунок 3.11. Зависимость удаленной массы серебра от плотности энергии лазерного излучения. Сопоставление кварцевых и весовых измерений.

3.4 Измерение коэффициентов отражения

Определены значения коэффициентов отражения серебра и золота R_t в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. В первую очередь эти данные необходимы для проведения корректного численного моделирования тепломассобмена при лазерном нагреве исследуемых металлов. Эксперименты охватывали режимы от бездиструкционного воздействия излучением до развитой абляции вплоть до $F_0 = 6$ Дж/см². Дальнейшее увеличение F_0 было нецелесообразным из-за сильной плазменной экранировки поверхности мишени, что ослабляет как падающее, так и отраженное излучения. Исходная полировка поверхность мишени обеспечивала отражение большинства фотонов под зеркальным углом. При достижении пороговой плотности энергии $F_t = 0,7$ Дж/см² (как для Ag, так и для Au) зеркальная составляющая коэффициента отражения претерпевала резкое уменьшение [31], что связано с модификацией поверхности, соответствующая зависимость представлена на Рисунке 3.12. Для $F_0 > F_t$ вклад диффузионной составляющей становится значительным, поэтому было проведено измерение углового распределения энергии отраженного лазерного излучения (Рисунок 3.13). Полученные угловые распределения аппроксимировались зависимостью:

$$\frac{dR_t}{d\Omega} = A_r \cos^{n_r}(\theta). \quad (3.3)$$

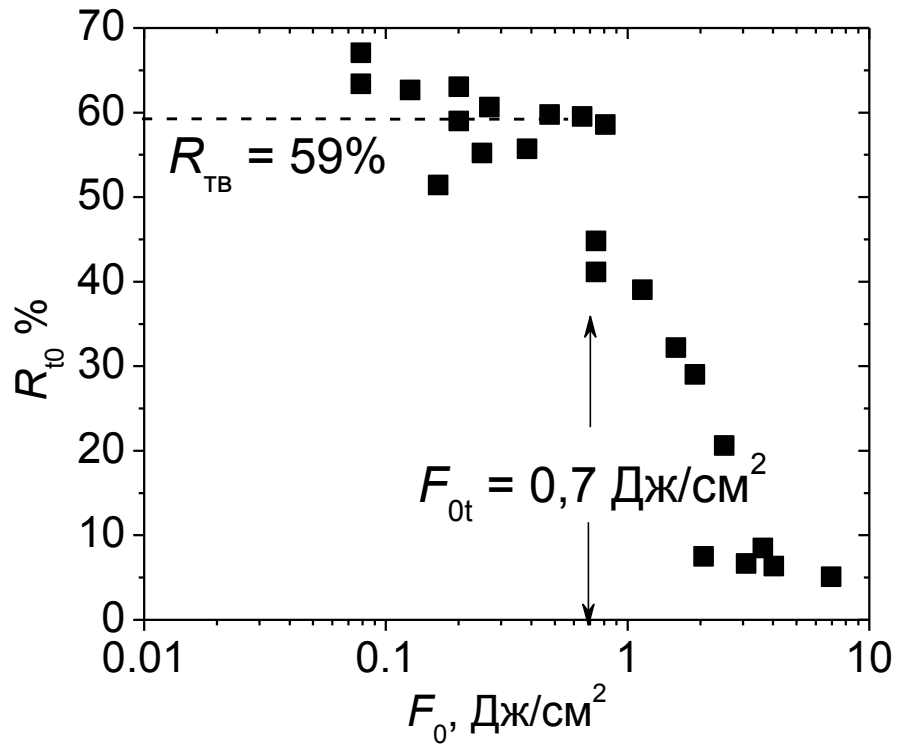


Рисунок 3.12. Зависимость от F_0 зеркального коэффициента отражения Ag, измеренного пироэлектрическим датчиком.

Полный коэффициент отражения в этом случае определялся при численном интегрировании по углам полученной аппроксимирующей зависимости (3.3). Таким образом, для серебра и золота коэффициент отражения составили $R_{Ag} = 59\%$, $R_{Au} = 67\%$, соответственно. Отметим, что несмотря на увеличение диффузионной составляющей при $F_0 > 0.7 \text{ Дж/см}^2$ в отраженной энергии, полный коэффициент отражения остается практически неизменным.

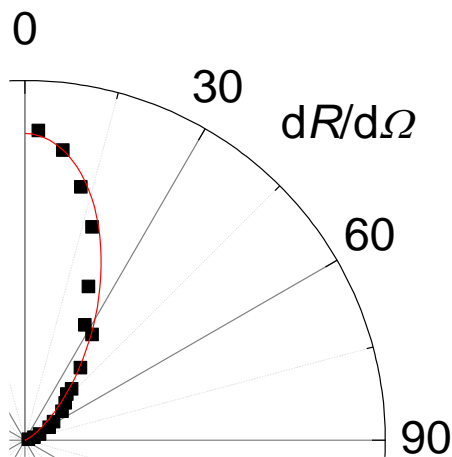


Рисунок 3.13. Угловое распределение коэффициента отражения серебра при $F_0 = 4 \text{ Дж/см}^2$.

Точки – эксперимент, линия – аппроксимация зависимостью (3.3).

3.5 Теоретический анализ лазерной абляции Ag и Au в вакууме с помощью тепловой модели

На Рисунке 3.14 представлено сопоставление результатов расчета по тепловой модели абляции с результатами прямых весовых измерений. Хорошее согласие с экспериментом, свидетельствующее о тепловом механизме испарения, достигается при плотностях энергии выше 9 Дж/см^2 . Кроме того, расчетные пороги плавления ($F_t = 0,7 \text{ Дж/см}^2$ – для серебра и $F_t = 0,65 \text{ Дж/см}^2$ – для золота) хорошо совпадают с результатами измерений по изменению коэффициента отражения (см. пп. 3.4). Необходимо отметить, что при интенсивностях излучения, близких к порогу плавления, поглощение в факеле практически отсутствует (оптическая толщина факела близка к 0), и подгоночные параметры не влияют на результаты расчета. Расхождение расчетной кривой с результатами эксперимента при низких F_0 свидетельствует о существенном вкладе нетеплового механизма уноса вещества с поверхности мишени в этих условиях (см. пп. 3.76). Заметное поглощение излучения лазерной плазмой при абляции серебра достигается при 4 Дж/см^2 , а для золота при 6 Дж/см^2 , что обусловлено разницей в потенциале ионизации I^* атомов этих металлов – $7,57 \text{ эВ}$ для серебра и $9,22 \text{ эВ}$ для золота [323]. Свободные параметры модели a и b (см. уравнения (2.11), (2.12)), найденные из условия наилучшего совпадения с экспериментом, составили $a = 9930 \text{ см}^{-1}$, $b = 2,21 \text{ см}^2/\text{Дж}$ для серебра и $a = 5900 \text{ см}^{-1}$ и $b = 1,02 \text{ см}^2/\text{Дж}$ для золота. Из расчета была проведена оценка доли лазерной энергии, поглощенной в лазерном факеле. Так, для серебра при $F_0 = 3 - 6 \text{ Дж/см}^2$ доля поглощенной энергии возрастает с 3% до 24% . В тоже время для золота в этом диапазоне в лазерном факеле поглощается не более 8% .

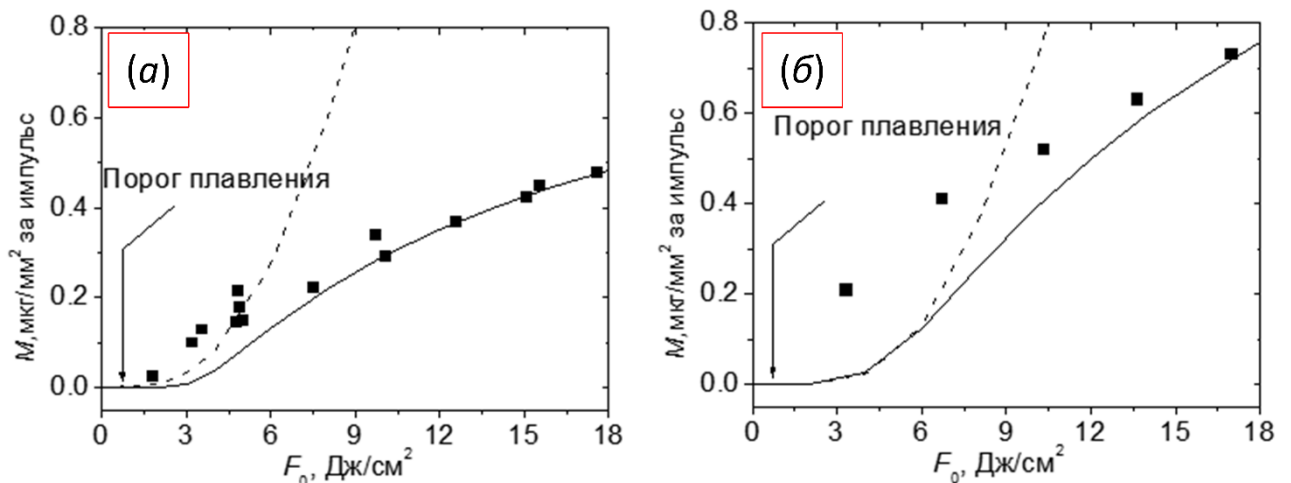


Рисунок 3.14. Сопоставление весовых измерений с результатами расчета. а) серебро; б) золото.

Пунктирные линии – результат расчета без учета поглощения в плазме, сплошные линии – результат расчета с учетом поглощения в плазме, точки – экспериментальные данные.

Помимо данных об испаренной массе в расчетах была получена обширная информация о нагреве, плавлении и испарении мишени в рассматриваемых условиях. В частности, была исследована динамика нагрева поверхности мишеней (Рисунок 3.15). За время действия импульса температура поверхности T_s резко возрастает, достигает максимума, а затем снижается вследствие отвода тепла в мишень. С увеличением интенсивности излучения максимум температуры наблюдается на все более ранних временах, при этом рост температуры ограничен, во-первых, плазменной экранировкой, а во-вторых, экспоненциальным ростом количества испаряемого вещества, что приводит к резкому охлаждению поверхности. Таким образом, температура поверхности стремится к критическому значению T_c . Известно, что при достижении температур $\sim 0,9T_c$ реализуется взрывное испарение вещества (фазовый взрыв), которому сопутствует образование глубоких кратеров, с резким увеличением уносимой массы материала в виде паро-капельной фазы [41]. Анализ поверхности лазерного кратера и зависимости удаленной массы от F_0 свидетельствует в пользу нормального теплового испарения без взрывного вскипания для всего диапазона выбранных условий.

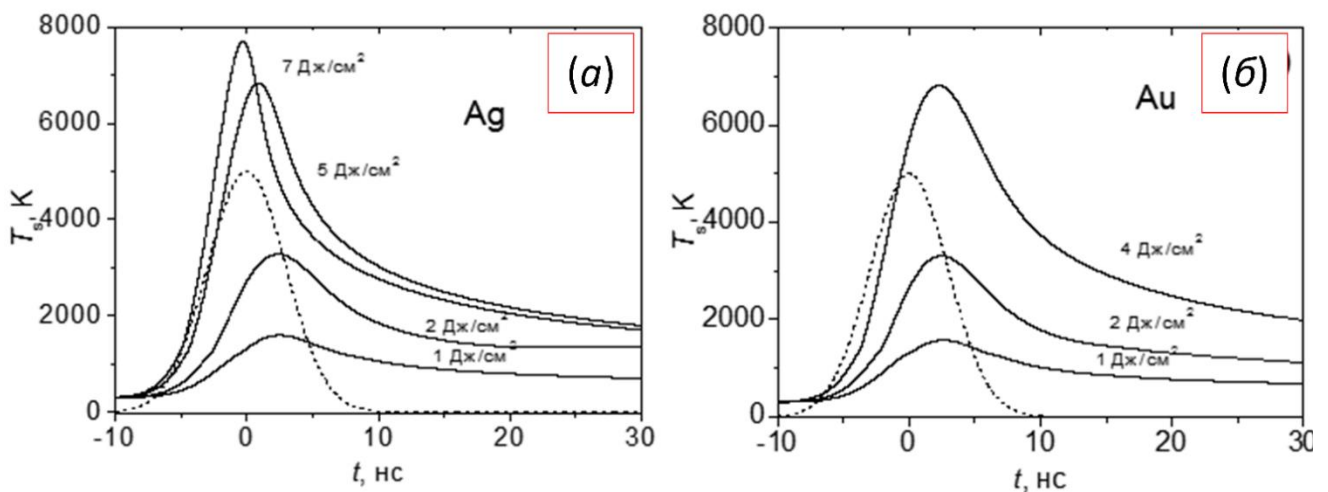


Рисунок 3.15. Динамика нагрева поверхности мишени для различных плотностей энергии.

Пунктирной линией показан временной профиль лазерного импульса. Момент $t = 0$ соответствует максимуму интенсивности импульса. а) серебро; б) золото.

Полученные расчетные данные позволили сделать оценку ожидаемых кинетических энергий испаряемых частиц, а также оценить возможность конденсации в расширяющемся лазерном факеле. Так, для золота температура поверхности достигает ~ 3300 К для 2 Дж/см² и ~ 6800 К для 4 Дж/см². Соответствующие кинетические энергии атомов $2k_bT_s$ [324] равны $\sim 0,57$ и 1,2 эВ, что существенно меньше измеренных средних энергий (Глава 3. пп. 3.7.).

Динамика плавления серебра под действием лазерных импульсов показана на Рисунке 3.16, а. За счет высокой теплопроводности плавление происходит плавно без резких скачков.

Плавление начинается на поверхности. Глубина расплавленного слоя Z_m довольно быстро увеличивается со временем, достигает максимума, а затем сравнительно медленно уменьшается, причем скорость затвердевания уменьшается с ростом F_0 . Максимальная глубина достигается с заметной задержкой относительно лазерного импульса. Причем эта задержка тем больше, чем выше интенсивность излучения. Так, для серебра при $F_0 = 2 \text{ Дж/см}^2$ максимальная толщина расплава достигается через 9 нс после пика лазерного импульса, а для $F_0 = 8 \text{ Дж/см}^2$ – через ~ 27 нс. Максимальные реализуемые толщины расплава примерно одинаковы для золота и серебра и составляют около 2 мкм.

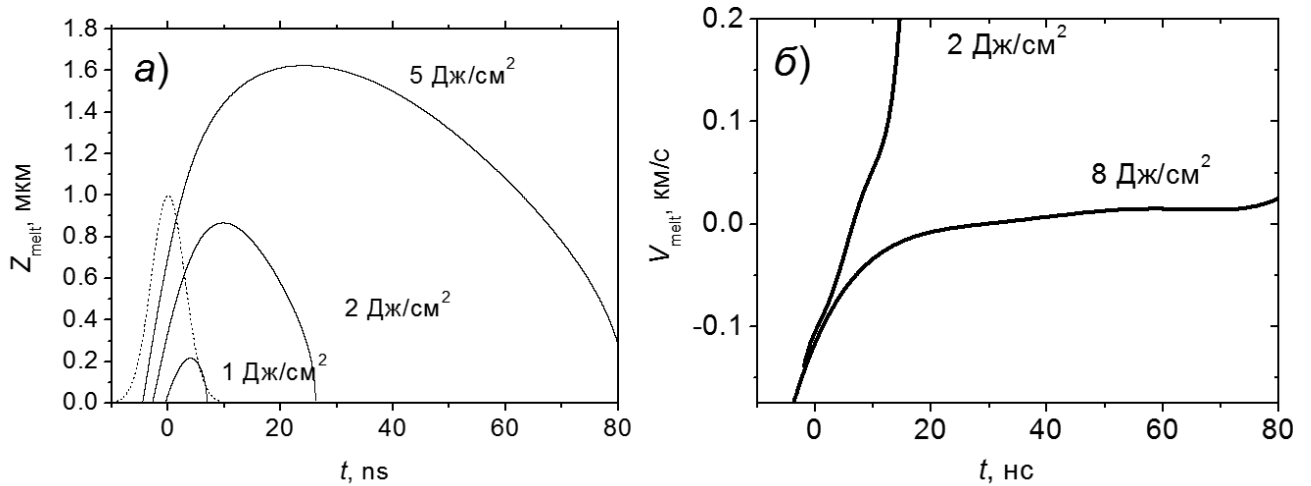


Рисунок 3.16. а) Динамика плавления серебра и б) зависимость скорости движения фронта расплава от времени для различных плотностей энергии падающего излучения.

На Рисунке 3.16, б показаны скорости фронта плавления V_{melt} , полученные путем дифференцирования зависимостей $Z_m(t)$. Оцененное из этих данных характерное ускорение расплава при плотности энергии 2 Дж/см^2 равно $\sim 2,5 \times 10^{10} \text{ м/с}^2$, что на порядок выше, чем для 8 Дж/см^2 . Соответственно, на порядок выше и величина инерциальной силы, которую испытывает поверхность расплава, и которая оказывает дестабилизирующее действие на поверхность [51]. Следовательно, при низких интенсивностях излучения, вблизи порога абляции, можно ожидать более явных проявлений эффекта гидродинамической неустойчивости поверхности расплава, что согласуется с результатами настоящей работы по эмиссии субмикронных капель с облучаемой поверхности (см. пп. 3.6), а также с имеющимися данными по эмиссии микрокапель при лазерной абляции других металлов [325,326].

3.6 Эмиссия микрокапель. Микроскопия поверхности лазерного кратера

При сопоставлении экспериментальных и расчетных значений удаленной массы было обнаружено, что при низкой и умеренной плотности энергии излучения ($F_0 < 9$ Дж/см²) наблюдаемая эффективность абляции заметно превосходит предсказания по тепловой модели (Рисунок 3.14). На основе этих данных было предположено, что расхождение обусловлено прямой эмиссией с поверхности частиц микронного или субмикронного размеров под действием излучения сравнительно низкой интенсивности. Действительно, анализ полученных пленок свидетельствует, что, наряду с нанометровыми частицами на поверхности подложки при определенных условиях имеются частицы с характерным размером порядка 1 мкм.

На Рисунке 3.17 приведены фотографии двух пленок серебра, напыленных в условиях вакуума при существенно различной плотности энергии лазерного импульса – 7 и 18 Дж/см². При этом увеличение сканирующего электронного микроскопа было намеренно установлено невысоким, позволяющим иметь обзор большой площади поверхности и при этом достаточным для надежной регистрации частиц с размерами в сотни нанометров. Как видно, на поверхности пленки, полученной при $F_0 = 7$ Дж/см², наблюдается значительное количество частиц микронных и субмикронных размеров. Максимум распределения частиц приходится на размер $\sim 0,8$ мкм. В то же время для $F_0 = 18$ Дж/см² частицы размером более 100 нм на поверхности практически отсутствуют (Рисунок 3.17, б). Анализ более 20 различных пленок подтвердил наблюдаемую закономерность – для сравнительно низких интенсивностей излучения ($F_0 < 9$ Дж/см²) на поверхности пленки всегда в заметном количестве присутствуют частицы с размерами в диапазоне 0,3 – 3 мкм. Для больших интенсивностей импульса такие частицы практически не наблюдаются, и основным механизмом абляции является поверхностное испарение атомов. Наночастицы (характерный диаметр ~ 4 нм) наблюдаются в пленках во всем исследованном диапазоне F_0 . Поэтому распределение по размерам частиц серебра, синтезируемых на поверхности в режиме эмиссии микрокапель, является бимодальным с ярко выраженными максимумами в районе 4 нм и 1 мкм.

Эффект эмиссии микрочастиц с облучаемой лазером поверхности хорошо известен и является, очевидно, нежелательным явлением с точки зрения синтеза качественных наноструктурных пленок, поскольку существенно ухудшает их морфологию и функциональные свойства. В технологиях лазерного напыления разработан целый ряд мер для подавления или минимизации этого эффекта [1], таких как использование специальных сепараторов микрочастиц, «сдувание» микрочастиц струей газа или их фрагментация путем облучения дополнительным лазером, использование двух лазерных мишеней, расположение подложки в «теневого» области (сбоку от оси факела).

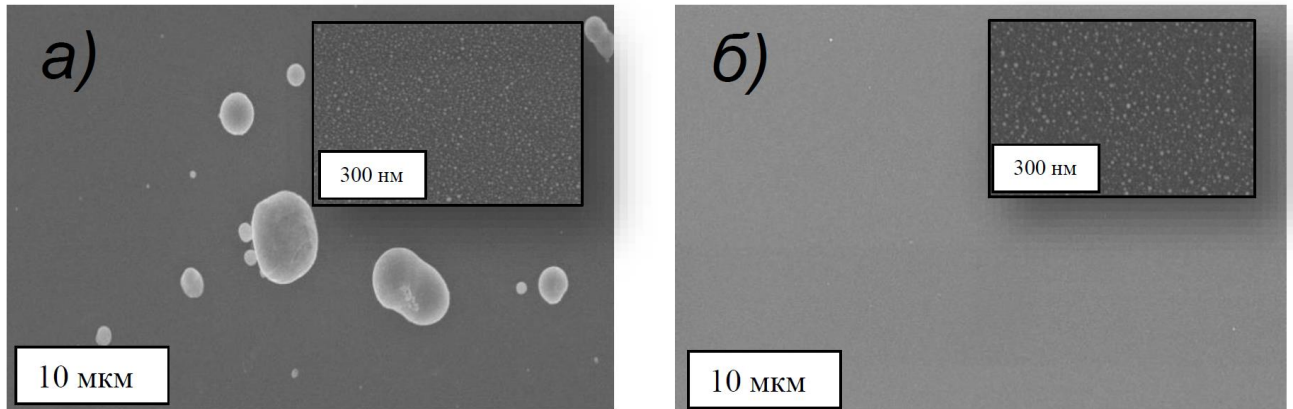


Рисунок 3.17. Фотографии пленок серебра на подложке Si(100), полученных при лазерной абляции серебра в вакууме при плотности энергии падающего лазерного излучения $F_0 = 7$ Дж/см² (а) и 18 Дж/см² (б). На вставках структура пленок при большем увеличении.

В литературе рассматриваются два основных механизма эмиссии частиц микронного размера с поверхностей облучаемых мишеней [1]: (1) взрывное испарение при перегреве мишени (фазовый взрыв) и (2) гидродинамическая неустойчивость поверхности мишени. Выше было показано, что реализация фазового взрыва в рассматриваемых условиях маловероятна. Поэтому мы полагаем, что причиной наблюдаемой эмиссии микрочастиц является гидродинамическая неустойчивость поверхности мишени в период ее расплавленного состояния.

Развитие гидродинамической неустойчивости поверхности мишени, облучаемой лазерным излучением, исследовалось теоретически во многих работах [1,31,39]. Было показано, что причиной движения поверхности расплава является динамическое воздействие на него лазерной плазмы, установлены основные типы неустойчивостей (Кельвина-Гельмгольца и Релея-Тейлора), оценены период капиллярных волн и размеры эмитируемых частиц. Последние, согласно [1], лежат в диапазоне 0,1 – 3 мкм, что хорошо согласуется с нашими данными (Рисунок 3.17).

Для более детального понимания процессов, приводящих к выбросу с поверхности микрокапельной фазы, было проведено исследование морфологии лазерного кратера на поверхности золотой мишени для различных плотностей энергии облучения. Глубоких кратеров с рваными краями, образование которых характерно для фазового взрыва, обнаружено не было. Типичные фотографии поверхности после облучения для $F_0 = 3$ и 14 Дж/см², полученные с помощью СЭМ, показаны на Рисунке 3.18. Видно, что в обоих случаях поверхность кратера имеет волновой рельеф, типичный для застывшей поверхности расплава в условиях неустойчивости [39]. Однако, характерные размеры волновых структур существенно отличаются – в первом случае он порядка 1 мкм, а во втором порядка 3 – 5 мкм. Следовательно, в случае низкой интенсивности излучения скорость развития неустойчивости была гораздо выше, и условия для эмиссии микрокапель были более благоприятными [39].

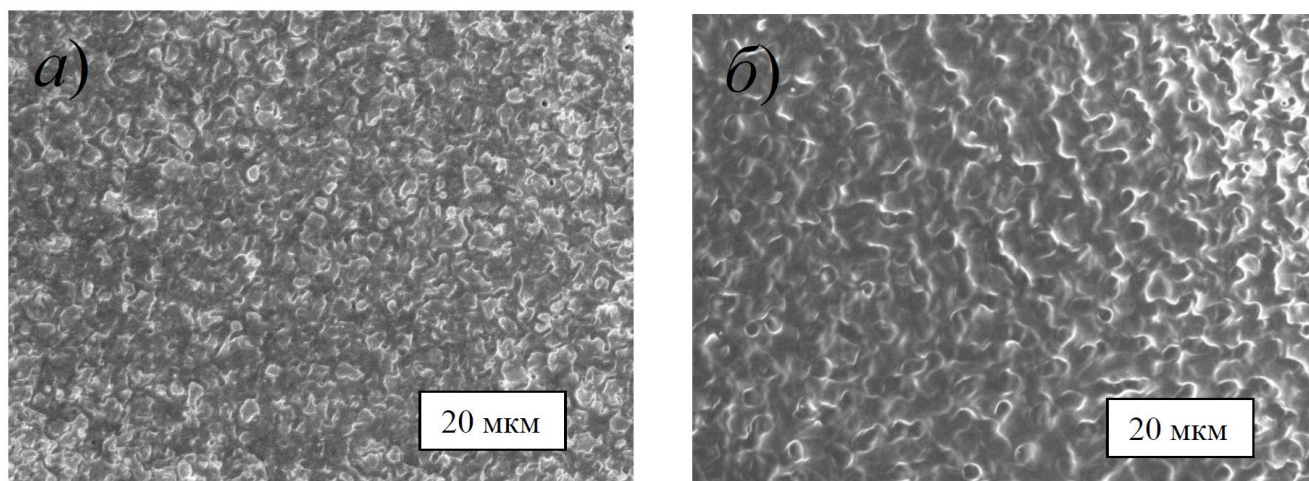


Рисунок 3.18. Структура поверхности лазерного кратера, образованного при ИЛА золота в вакууме. а) $F_0 = 3 \text{ Дж/см}^2$, б) $F_0 = 14 \text{ Дж/см}^2$.

Мы полагаем, что наблюдаемое различие рельефа поверхности кратера связано с динамикой движения фронта расплава. Процесс развивается следующим образом: возникает инерциальная сила, которую испытывает граница раздела жидкость/твердое тело, с одной стороны, из-за неравенства плотностей твердого и жидкого металла, а с другой – из-за неравномерного распространения тепла вглубь образца. Эта сила дестабилизирует изначально гладкую поверхность расплава, что приводит к неустойчивости типа Рэлей-Тэйлора (в системе отсчета, связанной с движущимся расплавом, гравитационную силу «заменяет» инерциальная сила) [51]. Характерный размер волновых структур уменьшается с ростом дестабилизирующей силы. На основе расчетных данных по динамике плавления мишени (см. Рисунок 3.16, б) было показано, что характерное ускорение расплава при плотности энергии 2 Дж/см^2 на порядок выше, чем для 8 Дж/см^2 . Соответственно, на порядок выше и величина дестабилизирующей поверхности расплава силы, под действием которой и происходит эмиссия микрокапель. Если кинетической энергии гребня достаточно для образования капли, происходит ее отрыв с поверхности. При плотности энергии выше $\sim 9 \text{ Дж/см}^2$ это условие не выполняется, и эмиссия микрокапель прекращается. Таким образом, синтез равномерных наноструктурных пленок (размера частиц $<10 \text{ нм}$) без микрокапельных включений методом ИЛА в вакууме необходимо проводить при плотностях энергии выше 9 Дж/см^2 .

3.7 Кинетика разлета лазерного факела

Используемая в работе масс-спектрометрическая установка позволяет определить ВремяПролетные Распределения (ВПр) компонент лазерного факела. Согласно результатам работы [327] из ВПр $N(\tau)$ могут быть рассчитаны распределения по энергиям $P(E)$:

$$P(E) \sim \tau^2 N(\tau), \quad (3.4)$$

где $E = \frac{m(L_i/\tau)^2}{2}$ – кинетическая энергия частиц, $L_i = 80$ мм – дистанция от металла до области ионизации, которую частица массы m пролетает за время τ . Распределения по энергиям $P(E)$, представленные на Рисунке 3.19, подчиняются статистике Максвелла-Больцмана [327]:

$$P(E) \sim E \exp\left(-\frac{2E}{\langle E \rangle}\right), \quad (3.5)$$

Эксперименты в вакууме проведены для диапазона $F_0 = 2 - 10$ Дж/см², что предпочтительно для проведения осаждения наноструктурированных покрытий. Данный диапазон охватывает основные режимы лазерной абляции, от десорбции до режима развитой абляции, исследуемые в настоящей работе. При более высоких значениях F_0 масс-спектрометрические измерения в используемой схеме эксперимента становятся невозможными, поскольку плотность и степень ионизации лазерного факела становятся слишком высокими. Такая лазерная плазма остается практически квазинейтральной на базе пролета до ионного источника и поэтому слабо откликается на внешние электрические поля масс-спектрометра. Для проведения масс-спектрометрического анализа продуктов абляции золота и серебра при $F_0 > 10$ Дж/см² необходимо либо значительно увеличивать пролетную базу L_i , либо вводить в камеру абляции фоновый газ, уменьшая тем самым степень ионизации факела и длину его разлета [55,68].

Полученные данные о близости значений $\langle E \rangle$ нейтральных частиц Au и Au₂, свидетельствуют [328], что димеры эмитируются с поверхности мишени, а не формируются при конденсации в факеле, поскольку в последнем случае следует ожидать равных скоростей частиц [329]. Измеренные значения $\langle E \rangle$ нейтральных частиц и ионов значительно меньше энергий частиц, реализуемых при синтезе наноструктурных пленок золота с помощью более мощных лазерных импульсов (~100 эВ [126,330]) и, соответственно, в нашем случае при осаждении продуктов абляции можно исключить такие эффекты, как распыление подложки и имплантация [328].

Сверхтепловые кинетические энергии нейтральных частиц наблюдаются во многих экспериментах по ИЛА, в том числе для золота [324], и обусловлены, как правило, эффектом газодинамического ускорения при условии достаточного числа столкновений в факеле (число испаренных за импульс монослоев Ω более ~1) [54]. Наши расчеты для золота дают $\Omega = 4$ и 40 для $F_0 = 2$ и 4 Дж/см², соответственно, что свидетельствует в пользу газодинамического

механизма ускорения, по крайней мере для $F_0 \geq 4$ Дж/см². При этом среднее число столкновений на частицу, равное $\sim 7\Omega$ [57], явно недостаточно для начала процесса конденсации в факеле. Так, согласно [331], конденсация паров серебра в стационарной сверхзвуковой струе при диаметре сопла 1 мм начинается при параметрах торможения $T_0 = 2400$ К и $p_0 = 84$ кПа, что соответствует среднему числу столкновений атома $N_c \sim 350$. В нашем случае, когда начальный перегрев относительно точки плавления выше (Рисунок 3.15), минимальное значение N_c , необходимое для начала конденсации, еще больше. Это подтверждает вывод о том, что наблюдаемые димеры эмитируются непосредственно с поверхности мишени.

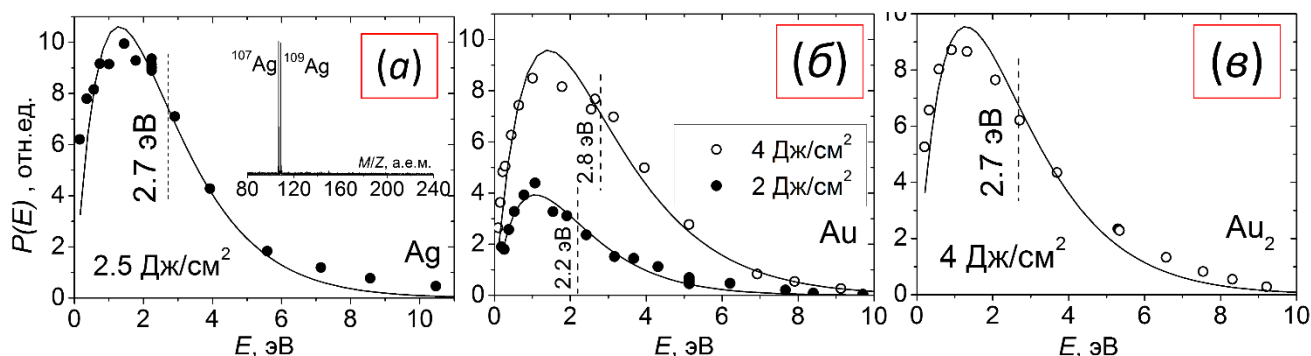


Рисунок 3.19. ВПР а) атомов серебра; б) атомов и в) димеров золота. Линии – аппроксимация распределением (3.5). Пунктирные линии показывают среднюю кинетическую энергию частиц. На вставке к (а) типичный масс-спектр нейтральной компоненты лазерного факела при абляции серебра.

На Рисунке 3.20 представлено сопоставление наиболее вероятных скоростей V_m атомов серебра и золота, слетающих как с поверхности простых металлов, так и с поверхности сплава. Отметим, что наблюдаемая средняя скорость частиц может превышать расчетную тепловую скорость, с которой атомы слетают с поверхности металлов. Такое расхождение обусловлено столкновениями частиц в начальной стадии разлета, которые приводят к их направленному движению вдоль оси факела [54], т.е. увеличению продольной составляющей скорости за счет уменьшения поперечной (тепловой) составляющей. Также эффект может быть связан с отбором более быстрых частиц, попадающих в детектор, который стоит на оси факела на достаточно большом расстоянии от мишени. Медленные частицы из-за стороннего дрейфа с большой вероятностью пролетят мимо детектора, что приводит к смещению распределений в сторону более быстрых частиц [54].

Найдено, что при $F_0 > 6$ Дж/см² наблюдается выход V_m на плато, что связано с прекращением роста температуры поверхности мишени в результате плазменной экранировки. Это согласуется с расчетными данными о влиянии плазменной экранировки на уносимую массу для $F_0 > 6$ Дж/см² (Рисунок 3.14). При этом поглощение лазерного излучения происходит в

первую очередь на переднем фронте факела. Характерная глубина поглощения в лазерной плазме уменьшается с увеличением F_0 , так как с ростом F_0 в первую очередь повышается температура фронтальной части факела, следовательно, увеличивается именно ее поглощательная способность. При этом основное ядро факела, как и поверхность мишени, не будут испытывать дополнительного разогрева. При плотности энергии свыше 20 Дж/см^2 можно ожидать существенного ускорения нейтральных частиц [332]. Во-первых, в результате поглощения факелом части энергии лазера, существенная доля частиц становится заряженной и ускоряется [333], разгоняя при этом нейтральную компоненту при столкновении. Во-вторых, появляется значительное количество быстрых нейтральных атомов, образовавшихся в результате рекомбинации предварительно ускоренных ионов [272,333].

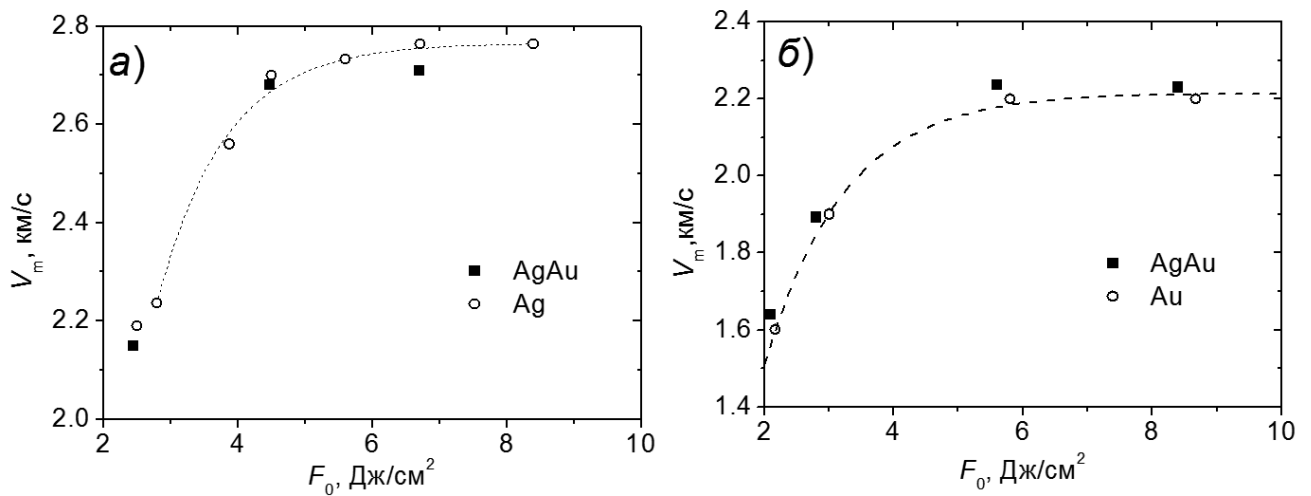


Рисунок 3.20. Зависимость наиболее вероятных скоростей атомов а) Ag; б) Au от плотности энергии лазера при абляции простых металлов и сплава.

Важным результатом является практически идентичная скорость атомов серебра и золота, не зависимо испарились они с поверхности простого металла или сплава. Идентичность ВПР для разных типов мишеней в условиях развитой абляции может быть объяснено отсутствием «перекрестных» столкновений Ag-Au в процессе разлета. Другими словами, в рассматриваемых условиях должно происходить неконгруэнтное испарение сплава AgAu [83,280]. Однако, такое объяснение расходится с результатами моделирования испарения металлов. Предположим, что интенсивное испарение мишени наступает при достижении температуры, обеспечивающей давление $P_{\text{sat}} \sim 1$ атм. Тогда можно оценить, что задержка при достижении этой температуры для двух металлов $\tau_d \sim 0.5$ нс для $F_0 = 6 \text{ Дж/см}^2$. (Рисунок 3.21). Следовательно, хоть серебро и начинает раньше испаряться, значительную часть времени металлы испаряются одновременно.

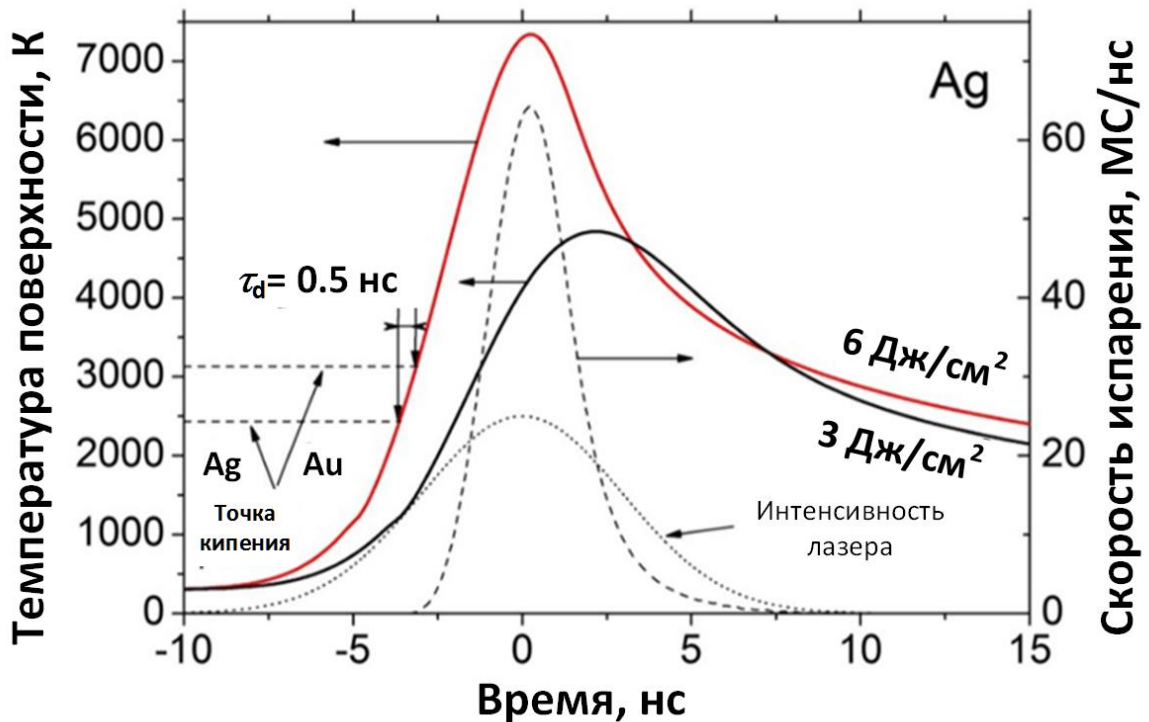


Рисунок 3.21. Динамика изменения температуры поверхности при лазерной абляции серебра для $F_0 = 3$ и 6 Дж/см^2 (сплошные линии) и потока испаряемых частиц при 6 Дж/см^2 (в моно слоях/нс, пунктирная линия) и интенсивность лазера (точками). Момент времени $t = 0$ нс соответствует середине лазерного импульса. Две горизонтальные линии показывают температуры кипения серебра и золота, и указан временной интервал $\sim 0,5$ нс между моментами достижения этих двух температур поверхности для 6 Дж/см^2 . Адаптировано из работы автора [323].

Объяснить эффект выравнивания ВПР для металлов и сплава удалось с помощью расчета методом прямого статистического моделирования, результаты которого представлены в [323]. Входными параметрами при моделировании были данные об испаренной массе и температуре поверхности, полученные в ходе решения тепловой задачи (Глава 3, пп. 3.5). Результаты расчета сопоставлялись с полученными в экспериментах ВПР (Рисунок 3.22). Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных для простых металлов определялась поправка к начальной температуре факела, с учетом эффектов, обсуждаемых выше. На втором этапе подгоночным параметром для расчета выступала задержка в испарении металлов из сплава. Расчеты проводились для диапазона $\tau_d = 0 - 4$ нс. Оказалось, что даже субнаносекундные задержки могут существенно влиять на разлет продуктов абляции [323]. Так, при одновременном испарении ($\tau_d = 0$) в расчете наблюдалось торможение тяжелого компонента в результате межатомных столкновений и ускорение легкого. При большей

задержке $\tau_d = 4$ нс запечатлен обратный эффект – тяжелый компонент «забирает» часть энергии у позднее испарившегося легкого компонента, тем самым смещая его функцию распределения к меньшим энергиям. Лучшее согласие с экспериментом достигнуто при ($\tau_d = 0.6$), что хорошо согласуется с результатом простой оценки, полученной из решения тепловой задачи. Таким образом, выравнивание ВПР не связано с неконгруэнтным испарением атомов и сплава.

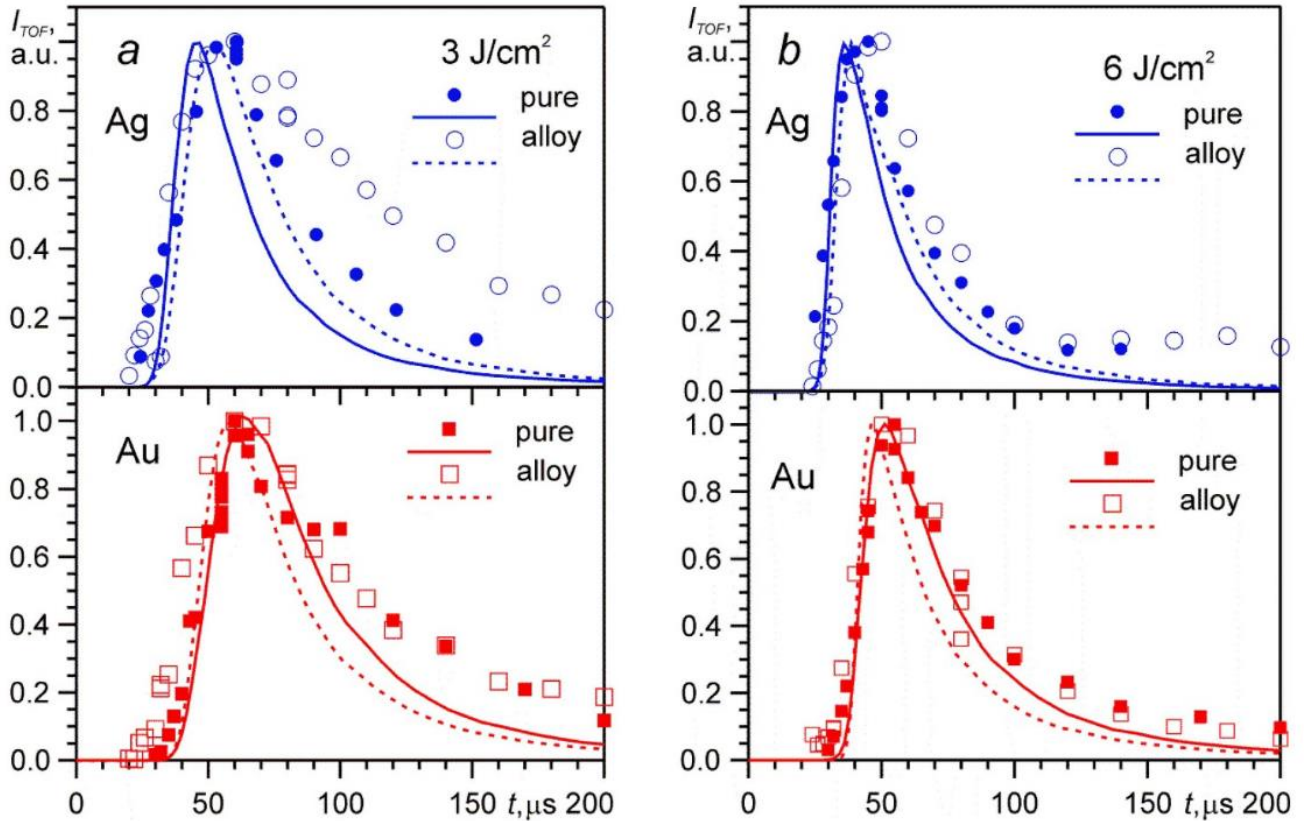


Рисунок 3.22. Экспериментальные (символы) и рассчитанные с помощью прямого статистического моделирования (линии) ВПР атомов серебра и золота при абляции простых металлов (сплошные символы и линии) и их сплава (незакрашенные символы, пунктирные линии) для а) $F_0 = 3$ и б) 6 Дж/см². Адаптировано из работы автора [323].

3.8 Осаждение тонких пленок

При установлении на пути разлета лазерного факела подложки происходит осаждение продуктов абляции с формированием тонкой пленки. Плотность энергии лазерного излучения предпочтительная для осаждения Ag и Au лежит в диапазоне 9-20 Дж/см². Это исключает вынос большого количества микрокапельных включений обусловленных, при $F_0 < 8$ Дж/см², гидродинамической неустойчивости расплава; при $F_0 > 20$ Дж/см², достижением взрывного вскипания материала мишени. Также было показано, что для этих значений F_0 характерные

энергии разлетающихся частиц, а также их угловое распределение практически идентично. Наиболее оптимальная плотность энергии составляет ~ 15 Дж/см². Согласно расчетам, в этом режиме испаряется достаточно большое количество пара. В уносе массы участвует испарение периферийной части лазерного пятна, поскольку в центре достигается полное экранирование плазмой, а энергия излучения расходуется на разогрев центральной части лазерного факела, а не на генерацию продуктов абляции. В этом смысле при заданной полной энергии излучения предпочтительно расфокусировать пучок и получить меньшую плотность энергии, но большую площадь испарения.

Кроме плотности энергии лазерного излучения в экспериментах варьировались число импульсов N , а также давление и сорт фонового газа. Типичные изображения ПЭМ поверхности пленок золота и серебра, синтезированных при абляции в вакууме при комнатной температуре, показаны на Рисунках 3.23 и 3.24. Морфология пленки островковая с хорошо различимыми наноструктурами (однако, их границы размыты), средний размер которых ~ 5 нм. На снимках, полученных при высоком разрешении микроскопа, было обнаружено, что островки обладают кристаллической решеткой с постоянной решетки, соответствующей серебру и золоту.

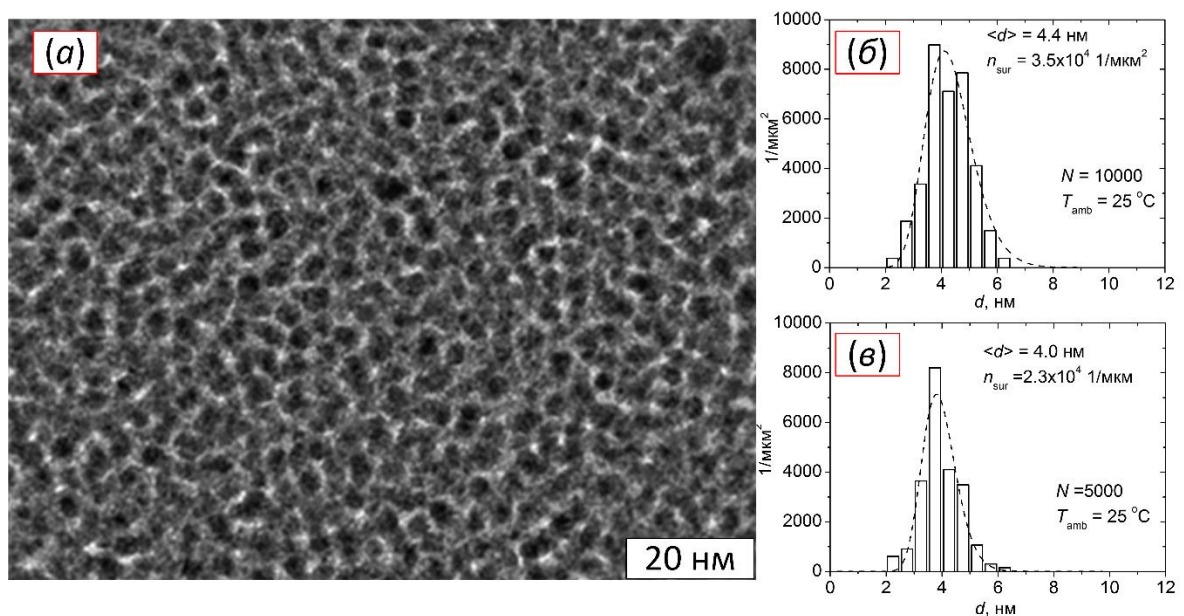


Рисунок 3.23. а) Типичный HRTEM снимок пленки золота. $F_0 = 15$ Дж/см², $N = 10000$, $T_{\text{syn}} = 25$ С°. Распределение частиц Au по размерам: б) $N = 10000$; в) $N = 5000$.

Установлено, что функция распределения частиц по размерам (Рисунок 3.23 б,в, Рисунок 3.24 б,в) хорошо описывается логнормальным распределением. Изменение F_0 и N слабо влияет на распределение частиц и их средний размер. Увеличение указанных параметров приводит к росту количества осаждаемого вещества, что, в свою очередь, приводит к увеличению поверхностной концентрации частиц n_{sur} . Наблюдаемое постоянство размеров наночастиц

металлов для различных режимов абляции в вакууме можно объяснить тем, что скорость осаждаемых атомов в лазерном факеле слабо зависит от интенсивности излучения в исследованном диапазоне условий. Соответственно, подвижность атомов на поверхности подложки и их способность объединяться в нанокластеры также будут примерно одинаковы для разных F_0 . Действительно, в масс-спектрометрических исследованиях было найдено (см. пп. 3.7), что скорость в факеле нейтральных атомов практически нечувствительна к изменению интенсивности излучения при $F_0 > 6$ Дж/см². Кроме того, модельные расчеты показывают (см. пп. 3.5), что при достаточно высоких значениях F_0 температура поверхности металла также перестает зависеть от плотности энергии излучения вследствие плазменной экранировки мишени и охлаждения за счет испарения. Следовательно, процесс испарения и формирования лазерного факела происходит в примерно одинаковых условиях, а увеличение энергии лазерного импульса приводит, главным образом, лишь к увеличению общего числа испаренных атомов. Схожесть структуры формируемых пленок серебра и золота обусловлена тем, что при близких условиях облучения с поверхности исследуемых металлов уносится одинаковое число частиц, причем их кинетические энергии также близки. Таким образом, формирование тонкой пленки этих металлов, с учетом близости их кристаллической структуры, будет происходить схожим образом, что подтверждается экспериментальными наблюдениями.

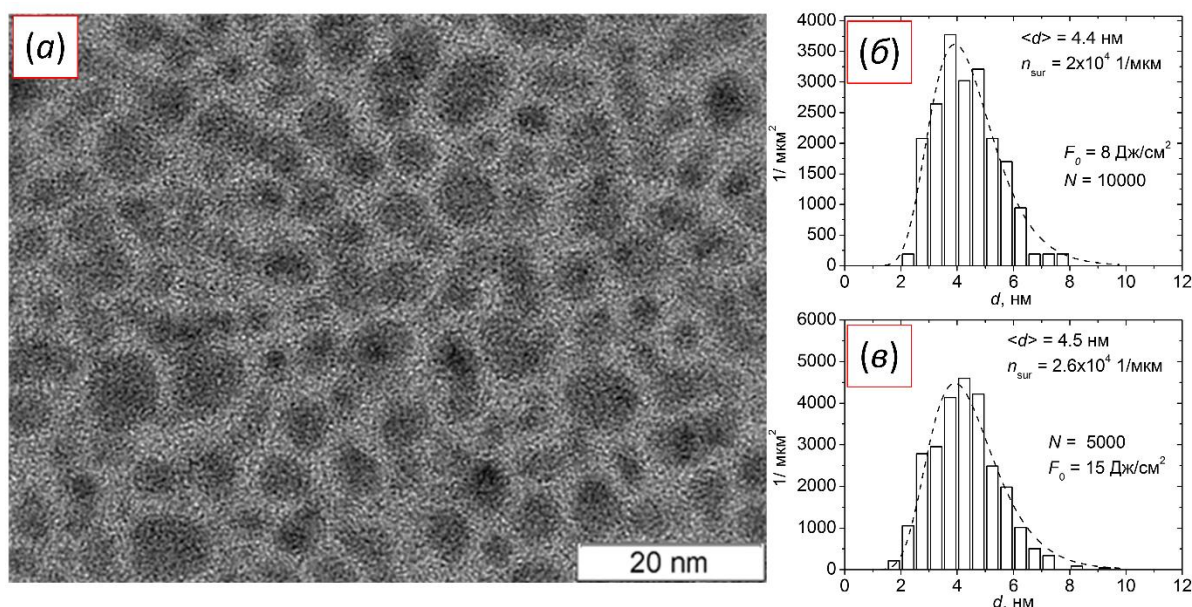


Рисунок 3.24. а) Типичный HRTEM снимок пленки серебра $F_0 = 16$ Дж/см², $N = 5000$, $T_{\text{amb}} = 25$ С°. Распределение частиц Au по размерам: б) $F_0 = 8$ Дж/см², $N = 10000$; в) $F_0 = 15$ Дж/см², $N = 5000$.

Совокупность данных, приведенных в этой главе, позволяет заключить, что наблюдаемые наноструктуры формируются не в лазерном факеле, а на поверхности подложки. Действительно,

формирование кластеров в лазерном факеле обычно наблюдается в узком диапазоне F_0 , а их концентрация и средний размер сильно зависят от величины F_0 [279]. В масс-спектрометрических измерениях продуктов лазерной абляции в вакууме никакие кластеры, нейтральные или заряженные, обнаружены не были, за исключением димеров и тримеров при абляции золота импульсами относительно низкой интенсивности (см. пп. 3.1). Мы полагаем, что формирование островковых пленок происходит по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича, когда наноструктуры растут в результате присоединения осаждаемых атомов и адатомов, мигрирующих по поверхности подложки, к зародышам кристаллической фазы [124,330,334]. При комнатной температуре димер уже является критическим зародышем для роста новой фазы [335]. При плотностях энергии свыше 6 Дж/см^2 димеров в лазерном факеле золота не наблюдается, поэтому формирования критического зародыша в этих условиях можно ожидать только в результате столкновения адатомов. Вероятность столкновения адатома с адатомом остается довольно высокой, пока значительная часть подложки не будет покрыта островками, при этом рост уже готовых островков будет происходить в первую очередь за счет прямого осаждения атомов на их поверхность. Таким образом, осаждение новых порций атомов при увеличении N приводит к тому, что поверхность подложки заполняется все большим количеством зародышей, и, следовательно, увеличивается поверхностная концентрация островков, а их средний размер изменяется слабо. В пользу описанного механизма свидетельствует отсутствие островковых агломераций.

При абляции в атмосфере фонового газа структура осажденных тонких пленок существенно отличается от случая абляции в вакууме. На Рисунке 3.25 представлено сравнение структуры пленок золота, синтезированных в вакууме и атмосфере аргона в идентичных условиях. Пленка, синтезированная в аргоне, обладает ярко выраженной островковой структурой. Это свидетельствует о разных механизмах формирования пленки в вакууме и фоновом газе. Действительно, результаты масс-спектрометрического исследования продемонстрировали, что при абляции в фоновом газе в лазерном факеле формируется заметное количество кластеров. На начальной стадии роста пленки достигающие поверхность подложки кластеры играют роль зародышей, по которым распределяется атомарная фаза, поскольку при комнатной температуре даже димер является критическим зародышем. В результате сформировавшиеся островки обладают резкими границами (Рисунок 3.25, б), в отличие от случая абляции в вакууме, когда часть атомов остается на поверхности, заполняя границы между отдельными наночастицами (Рисунок 3.25, а). Таким образом, островковые структуры формируются на подложке за счет поверхностной диффузии осаждаемых атомов с последующей их конденсацией, а центры конденсации обеспечивают поверхностные дефекты и мелкие кластеры, образующиеся при расширении факела лазерной абляции в фоновые газы [128,328]. При комнатной температуре

коэффициент диффузии осажденных кластеров на подложке относительно низок, поэтому мы предполагаем, что они остаются в тех же положениях, откуда прибыли. Атомы золота, составляющие основной компонент лазерного факела, распределены между центрами конденсации. Часть островков при абляции в фоновом газе имеют продолговатую структуру, что свидетельствует о процессах коагуляции, протекающих в течение роста пленки. Мы полагаем, что основной причиной слияния является рост островков на двух близко расположенных зародышах.

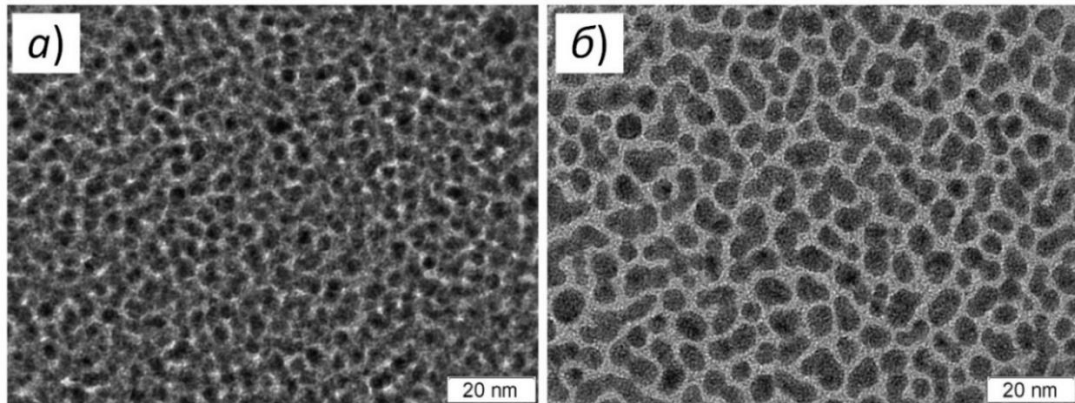


Рисунок 3.25. Снимки ПЭМ пленок золота на графене, полученных при абляции Au в а) вакууме; б) атмосфере Ar, $P_{Ar} = 50$ Па. $N = 10000$, $F_0 = 14$ Дж/см².

Увеличение давления буферного газа свыше 50 Па в наших условиях приводит к уменьшению среднего размера наночастиц и их поверхностной концентрации (Рисунок 3.26). При этом уменьшается число коагулированных частиц, а их форма становится близка к сферической и хорошо аппроксимируется логнормальным распределением. Наблюдаемый результат согласуется с результатами работы [122], в которой также наблюдалось уменьшение среднего размера и поверхностной концентрации частиц серебра при увеличении давления фоновом аргоне с 10 до 100 Па. Мы полагаем, что наблюдаемая тенденция обусловлена тем, что, начиная с некоторого давления газа, характерная длина проникновения лазерного факела в газ была меньше, чем расстояние между подложкой и мишенью (в нашей работе – 27 мм, в [122] – 33 мм). Длину проникновения лазерного факела L_p (т.е. расстояние гидродинамической стадии разлета) можно оценить из выражения [55,336]:

$$L_p = \varepsilon \left(\frac{M_f E_l}{\pi P_{gas} \rho_{gas}} \right)^{1/6}, \quad (3.6)$$

где M_f – полная испаренная масса, P_{gas} , ρ_{gas} – давление и плотность фоновом газа, ε – константа порядка единицы. Для $E_l = 40$ мДж, $M_f = 0,8$ мкг/импульс, $\varepsilon = 1,3$ и $P_{O_2} = 40$ Па получаем $L_p \sim 30$ мм; для $P_{O_2} = 100$ Па – $L_p \sim 22$ мм. Таким образом, при давлении фоновом газа 100 Па факел

успевает затормозиться и отразиться от контактной границы с газом [55], прежде чем частицы факела достигнут поверхности подложки. В результате часть частиц рассеивается по вакуумной камере, причем с увеличением давления все меньшее число частиц осаждается на поверхность подложки и участвует в процессе роста пленки. Уменьшение числа кластеров-зародышей, долетающих до поверхности, приводит к уменьшению поверхностной концентрации частиц, следовательно, уменьшается вероятность их коагуляции.

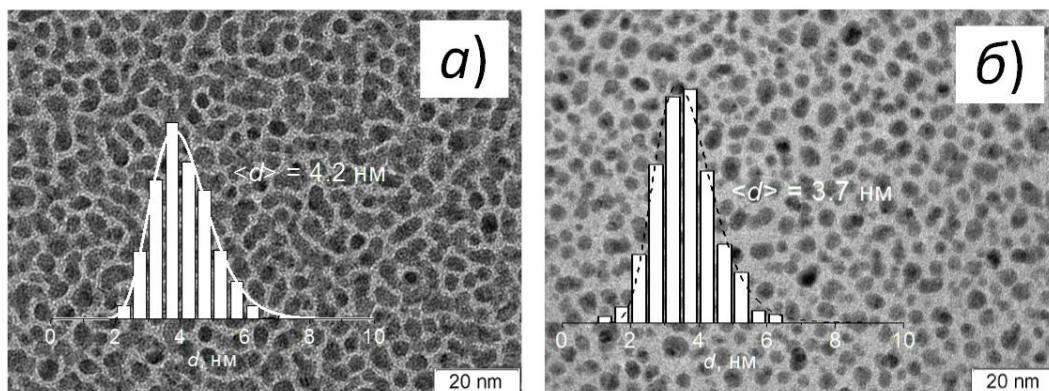


Рисунок 3.26. Снимки ПЭМ пленок золота на графене, полученных при абляции Au в атмосфере кислорода при различном давлении а) $P_{O_2} = 50$ Па; б) $P_{O_2} = 100$ Па. $N = 10000$, $F_0 = 14$ Дж/см².

Было проведено исследование влияния химически активного фоновых газа, а именно кислорода, на состав и морфологию пленок металлов, синтезируемых методом лазерной абляции. На Рисунке 3.27 показан типичный снимок СЭМ поверхности пленок серебра при абляции в атмосфере O₂. Пленка представляет собой островковую структуру с частицами сферической формы и средним размером ~9 нм, а их функция распределения по размеру удовлетворительно описывается логнормальным распределением. Расположение частиц хаотичное, крупных агломераций не наблюдается.

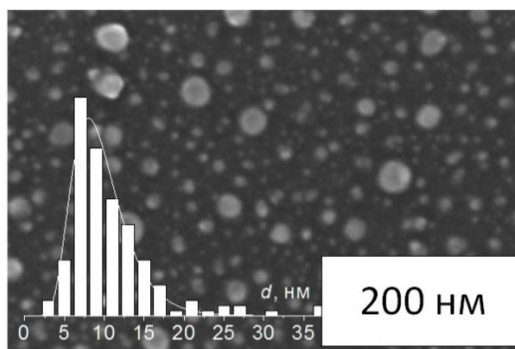


Рисунок 3.27. Типичные снимки СЭМ пленок серебра на кремниевой подложке, синтезированных при абляции Ag в атмосфере O₂ Условия синтеза: $N = 5000$, $F_0 = 14$ Дж/см², $P_{O_2} = 50$ Па. Расстояние мишень-подложка 22 мм.

Разложение молекулярного кислорода и образование кластерных оксидов серебра в лазерном факеле приводит к формированию оксидных структур на поверхности подложки. На Рисунке 3.28, а представлен фотоэлектронный спектр пленок серебра, синтезированных при абляции в вакууме и в атмосфере кислорода с различным давлением. Анализ спектров серебра Ag_{3d} и $Ag\ MNN$ показывает, что серебро находится в окисленном состоянии во всех образцах. Величины кинетической энергии и энергии связи близки к аналогичным значениям в оксиде серебра Ag_2O . Это согласуется с данными масс-спектрометрического анализа осаждаемых оксидных кластеров, наибольшую концентрацию среди которых имеют монооксиды Ag_nO (Рисунок 3.6, а). Значение Оже-параметра составляет 724.6 – 724.7 эВ, что также характерно для одновалентного оксида серебра [337]. Таким образом, путем введения химически активного фоновый газа в камеру лазерного напыления можно контролировать состав получаемых структур. Ранее формирование оксидных структур серебра при абляции в кислородной атмосфере наблюдали авторы работы [317].

В отличие от серебра, кластеры золота образуются в значительно меньшем количестве. В пленках, синтезированных в атмосфере кислорода (типичные снимки ПЭМ представлены на Рисунке 3.26), золото находится в чисто металлическом состоянии, что подтверждается результатами фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 3.28, б). Кроме того, пленки, синтезированные в атмосфере кислорода и нейтрального аргона, имеют схожую морфологию и размер частиц (см. Рисунок 3.25 и Рисунок 3.26).

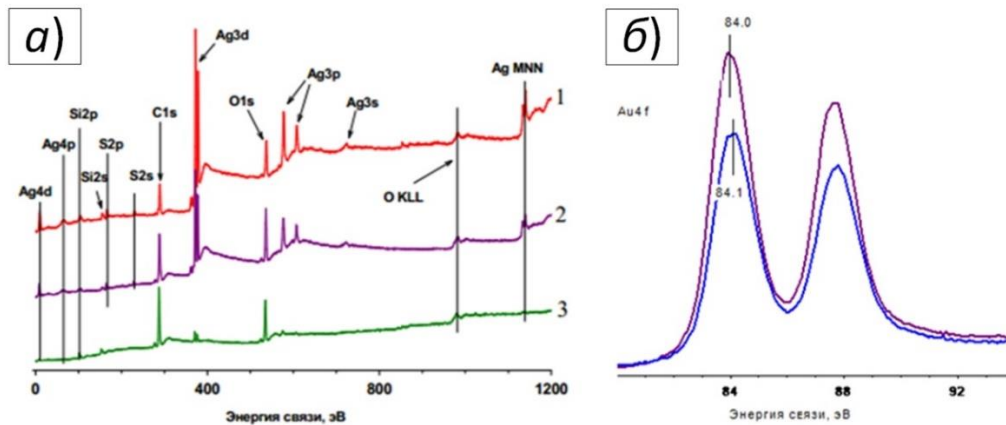


Рисунок 3.28. Фотоэлектронные спектры а) оксидных нанокластеров серебра, полученных на кремниевой подложке при следующих условиях напыления: 1) давление фоновый газа 10^{-4} Па (вакуум), 5000 выстрелов, 2) давление кислорода 30 Па, 10000 выстрелов; 3) давление кислорода 50 Па, 5000 выстрелов; б) золота Au_{4f} для образцов, полученных при абляции в фоновый газ. 1 – ИЛА в кислороде, $P_{O_2} = 100$ Па; 2 – ИЛА в аргоне, $P_{Ar} = 50$ Па.

3.9 Оптические свойства плазмонных покрытий. Определение массовой толщины

Одним из ключевых параметров при синтезе покрытий, наряду с условиями осаждения, является количество атомов, наносимых на поверхность покрытия, или ее массовая толщина h . Как правило данные о морфологических характеристиках островковых пленок получают с помощью таких методик как ПЭМ, СЭМ или атомно-силовая микроскопия (АСМ). Однако, получаемые данные не позволяют однозначно определять h , хотя этот параметр имеет большое значение для воспроизводимого синтеза и контроля свойств пленки [338,339]. Существует ряд физических и химических подходов для определения массовой толщины покрытия. Одним из наиболее используемых, вероятно, является метод кварцевых микровесов [285,340], также используемый в данной работе для исследования углового распределения продуктов абляции (Глава 2. пп. 2.1.7). Метод характеризуется хорошей точностью и часто используется для контроля массовой толщины покрытия *in situ*, однако, он имеет ряд ограничений. Во-первых, датчики имеют конечное время релаксации, что может сказываться при импульсном осаждении пленок (Глава 2 пп. 2.1.7). Во-вторых, метод ограничен в использовании при осаждении в условиях высоких температур. Другим широко используемым подходом для *post-mortem* анализа пленок является эллипсометрия [341]. Метод универсален по отношению к материалам, но для корректного измерения толщины необходима дополнительная информация о структуре пленки. Используются и другие оптические методики измерения. Так, толщину полупроводниковых покрытий часто контролируют интерференционным методом по спектрам пропускания [342–344] и отражения [345]. Однако интерферометрические методы применимы только для относительно толстых пленок, толще ~ 100 нм. Применяются и другие более сложные методики определения массовой толщины металлических пленок, включая дифракцию рентгеновских лучей (XRD) [346], спектроскопию Резерфордского обратного рассеяния (RBS) [347], рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) [348], метод радиоактивных индикаторов [349], а также комбинация нескольких методов [350]. Хорошей точностью обладают химические методы анализа, однако, они требуют удаления пленки с подложки [338], что часто нежелательно.

Предложен простой оптический метод определения массовой толщины тонких металлических пленок серебра и золота произвольной морфологии на прозрачных подложках [351]. Метод основан на спектрофотометрии пленки в УФ-диапазоне, когда затухание света обусловлено взаимодействием с валентными электронами и поэтому влияние морфологии пленки незначительно. Для видимого и ИК диапазонов длин волн основной вклад во взаимодействие света с металлом вносят электроны проводимости, которые экранируют

связанные электроны от падающего излучения [35,42]. Для наноструктур серебра и золота эффективность взаимодействия возрастает на резонансной частоте благодаря известному явлению плазмонного резонанса [297]. Как было отмечено выше, значение резонансной частоты зависит от многих факторов, включая форму частицы [352], оболочку [353], концентрацию [354] и окружающую среду [299]. Для малых (несколько нанометров) сферических наночастиц золота в среде с показателем преломления, близким к 1, резонансная длина волны составляет около 500 нм [352], а для серебра 400 нм [355]. Увеличение размера и концентрации частиц или оптической плотности среды обычно приводит к смещению положения резонанса в красную область и уширению плазмонного пика вплоть до его полного сглаживания [356,357]. Это было продемонстрировано при сравнении спектров экстинкции (Рисунок 3.29) индивидуальной наночастицы золота (аналитический расчет сделан по теории Ми Глава 2, пп. 2.3.2) и ансамбля частиц на поверхности подложки (численный расчет реализован методом FDTD, Глава 2, пп. 2.3.2).

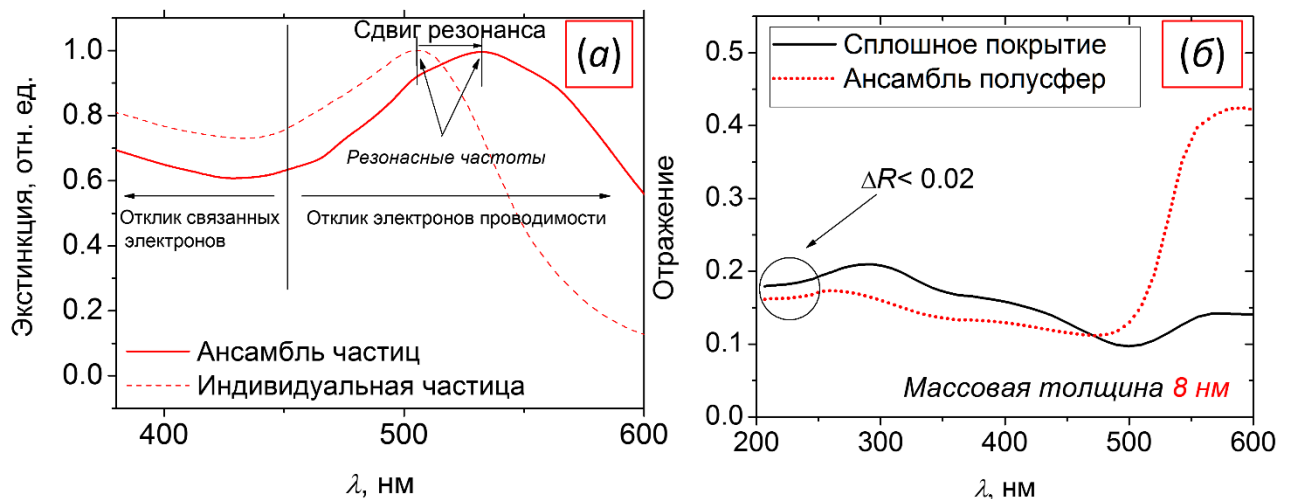


Рисунок 3.29. а) Расчетные спектры экстинкции отдельной наночастицы золота и ансамбля взаимодействующих частиц. б) Спектры отражения сплошной пленки и наноструктурированной пленки (ансамбль полусфер радиусом 27 нм) золота одинаковой массовой толщины 8 нм, рассчитанные по программе [358]. Адаптировано из работы автора [351]

Такая тенденция характерна как для ансамблей изолированных наночастиц, так и для наноструктурированных пленок [359]. Поэтому использование оптических свойств наноструктур в видимом и ИК диапазонах для определения массовой толщины пленки или концентрации наночастиц в общем случае нецелесообразно, так как может быть ошибочным из-за того, что взаимодействие электронов проводимости со светом зависит не только от количества материала, но и от других параметров, таких как форма частиц и морфология пленки. Однако, когда энергия фотонов значительно превышает резонансную, свободные электроны не успевают за световыми

колебаниями и электронный газ становится прозрачным [355]. Так, для золота с его специфической электронной структурой вклад межзонных переходов во взаимодействие со светом важен уже при относительно низких энергиях фотонов, начиная с $\sim 1,78$ - $1,88$ эВ [35] и постепенно увеличивается с частотой света в УФ области. Это приводит сначала к падению коэффициента поглощения при смещении в УФ области спектра, а затем к постепенному росту при дальнейшем увеличении частоты [359]. Электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомов, поэтому их поглощение не должно зависеть от морфологии материала. Таким образом, коэффициент пропускания пленок серебра и золота в УФ области спектра, позволяет точно определять количество атомов на пути следования светового пучка. Ограничение метода может возникнуть из-за влияния морфологии пленки на ее отражательные характеристики, например, из-за изменения поляризации приповерхностных атомов. На Рисунке 3.29, б представлены результаты расчета (использован программный пакет GranFilm [358]) спектральной зависимости коэффициента отражения для двух типов пленок с одинаковой массовой толщиной 8 нм – сплошной и наноструктурированной, представляющей собой ансамбль полусфер. Показано, что отражательная способность этих двух пленок ожидаемо резко различается в видимой области спектра. Однако, при 200 нм разница коэффициента отражения не превышает 2%.

Для экспериментальной проверки описанной выше гипотезы были осаждены пленки золота с близкой массовой толщиной, но различной морфологией, которая варьировалась при изменении температуры синтеза в диапазоне $T_{\text{syn}} = 23 - 500$ °С. СЭМ изображения полученных покрытий представлены на Рисунке 3.30.

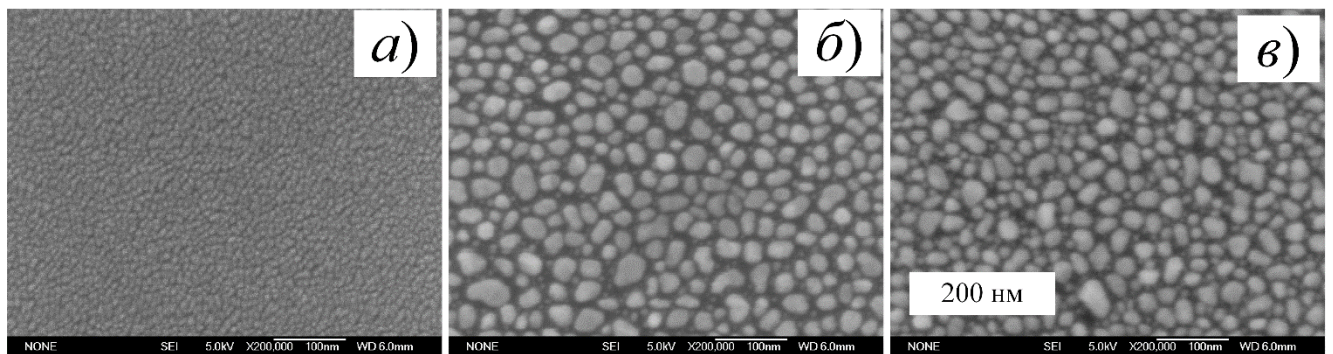


Рисунок 3.30. СЭМ снимки пленок золота, осажденных методом лазерной абляции при различной температуре: а) 23 °С, б) 250 °С, в) 500 °С. $N = 5000$, $F_0 = 17$ Дж/см², $P_{\text{Ar}} = 60$ Па.

Адаптировано из работы автора [351].

Для измерения оптических свойств наноструктурированные пленки золота наносились на поверхность кварцевых подложек в условиях идентичных Рисунку 3.30. СЭМ анализ таких материалов затруднен, особенно в случае островковой пленки, из-за зарядки поверхности и

расфокусировки пучка электронов. Однако, мы можем предположить, что диффузия адатомов золота на поверхности кварца и кремния близки, поскольку последний имеет собственный оксидный слой. Это подтверждается результатами АСМ исследования пленок золота, нанесенных на кварц и кремний в одинаковых условиях. Из полученных изображений на Рисунке 3.31 видно, что морфология пленок, нанесенных на разные подложки, близки. Распределение частиц по размерам хорошо согласуется с результатами СЭМ-анализа: распределение бимодальное, а средний размер крупных частиц составляет ~ 30 нм. Отметим, что даже имея в распоряжении результаты СЭМ и АСМ сложно однозначно сказать какую именно форму имеют частицы – сферы или полусферы, что затрудняет получение надежной оценки массовой толщины.

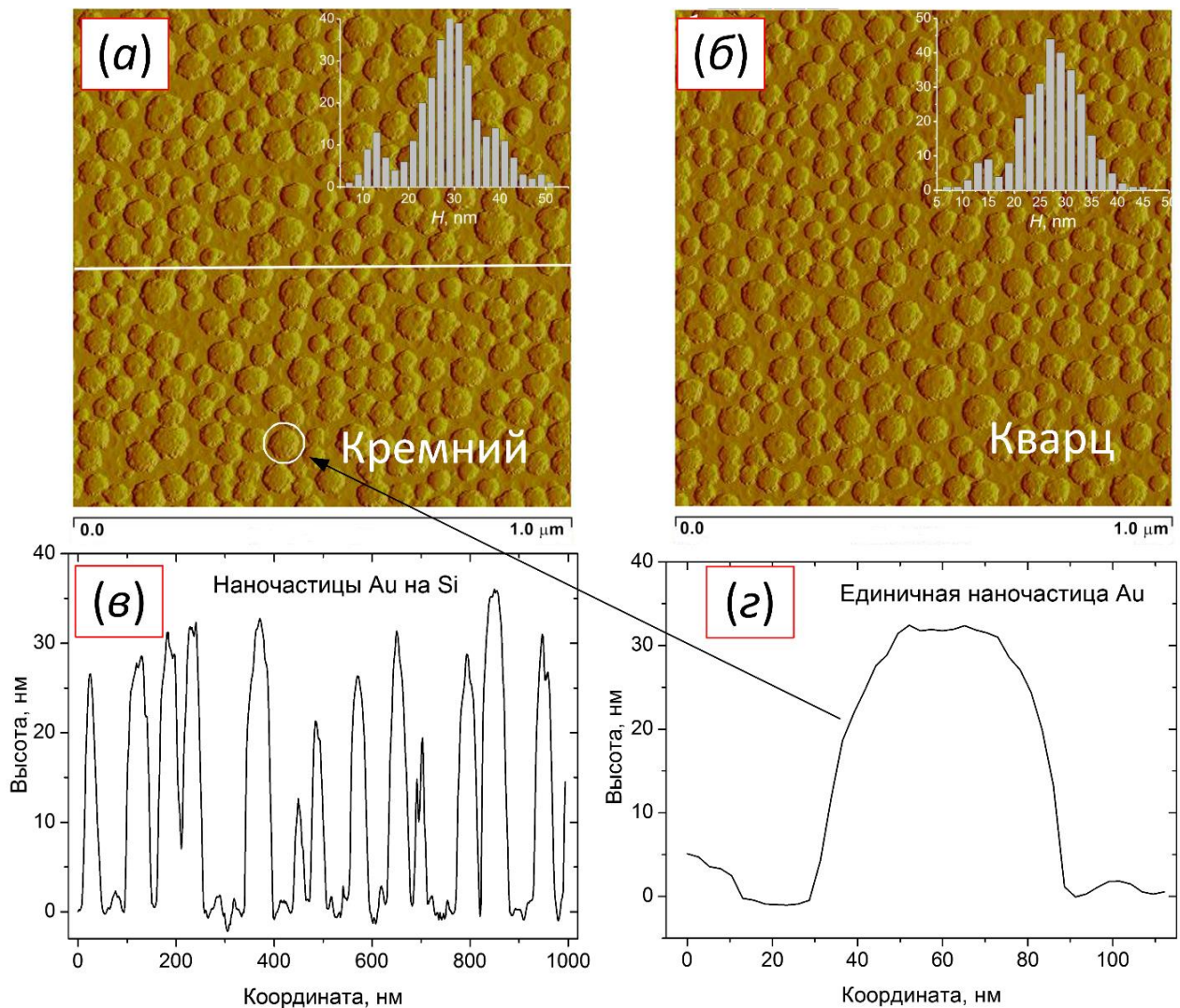


Рисунок 3.31. АСМ изображения пленок, нанесенных методом ИЛА на кремний (а) и кварц (б) в одинаковых условиях. Профили пленки на кремниевой подложке вдоль прямой на (а) и отдельной частицы внутри круга на (а) показаны на (в) и (г), соответственно. Условия осаждения: $N = 5000$, $F_0 = 15$ Дж/см², $T_{\text{syn}} = 500$ °С, $P_{\text{Ar}} = 60$ Па. Адаптировано из работы автора [351].

На Рисунке 3.32 представлены спектры пропускания пленок золота, полученных при различных температурах синтеза. Как было сказано выше, различие в морфологическом строении пленок приводит к различию их оптических характеристик в видимом диапазоне. В УФ-диапазоне по мере уменьшения вклада электронов проводимости различие в спектрах менее выражено, около 200 нм коэффициент пропускания пленок становится практически идентичными.

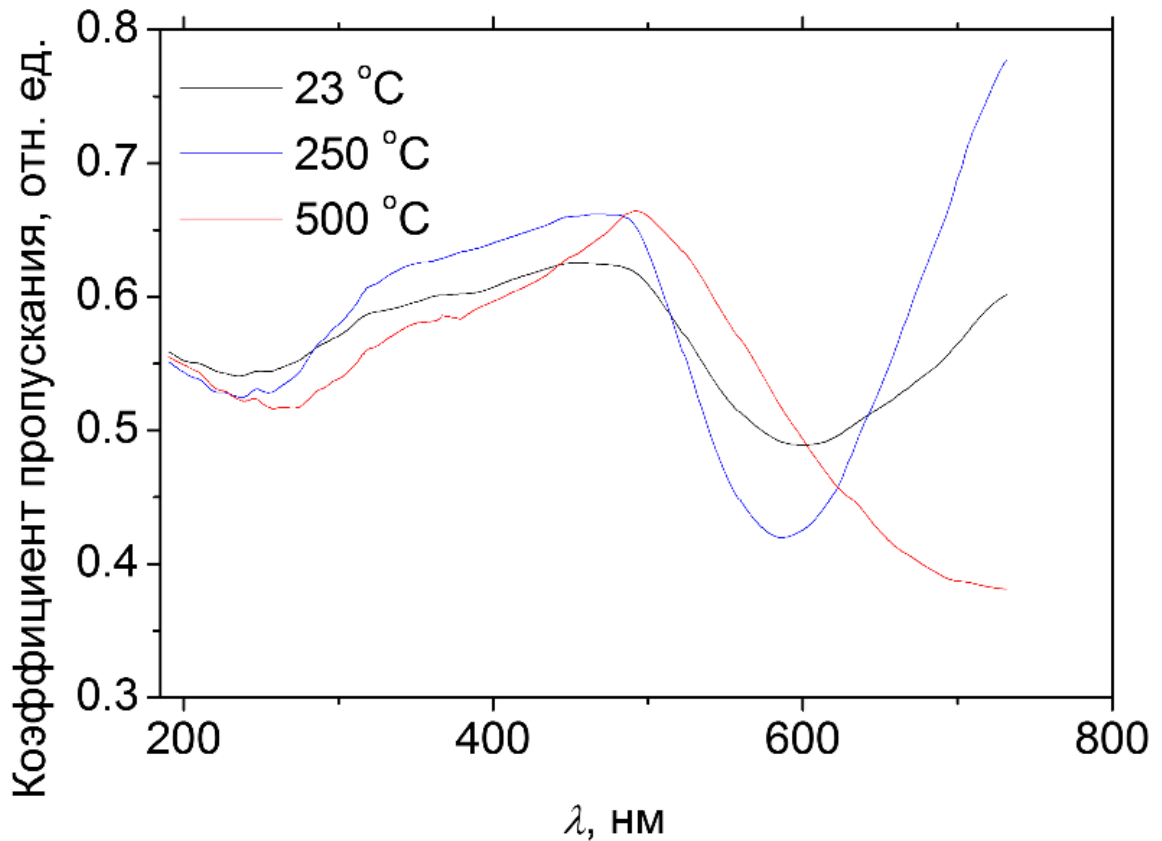


Рисунок 3.32. Спектры пропускания пленок золота на кварце, осажденные методом ИЛА при 23 °C, 250 °C и 500 °C. Адаптировано из работы автора [351].

Для количественной калибровки метода тонкие пленки золота были осаждены методом ИЛР, обеспечивающим бóльшую производительность, чем ИЛА [351]. Толщины пленок определялись по длительности осаждения, а также контролировались СЭМ анализом торцевого скола. Обнаружено, что пленки ИЛР толщиной менее ~13 нм имеют перколяционную структуру (Рисунок 3.33, а, б), что не позволяет получить достоверную информацию о толщине пленки. Достаточно точное измерение возможно только при полном покрытии поверхности подложки золотом (Рисунок 3.33, в). СЭМ анализ поперечного сечения показывает, что пленка, осажденная в течение 3600 с, имеет среднюю толщину $26,7 \pm 0,5$ нм (Рисунок 3.33, в, погрешность получена на основании измерений в нескольких точках). Соответствующая скорость осаждения составляет

$(7,41 \pm 0,14) \times 10^{-3}$ нм/с, что хорошо согласуется с заводским значением (Глава 2. пп. 2.1.10). При этом толщина покрытия осаждаемого в течении 1600 с согласно СЭМ снимкам (3.33, б) составляет $12,9 \pm 1,1$ нм вместо ожидаемых 11,8 нм (хотя это значение попадает в доверительный интервал). Это еще раз демонстрирует ограничения возможности микроскопии в определении массовой толщины тонких пленок.

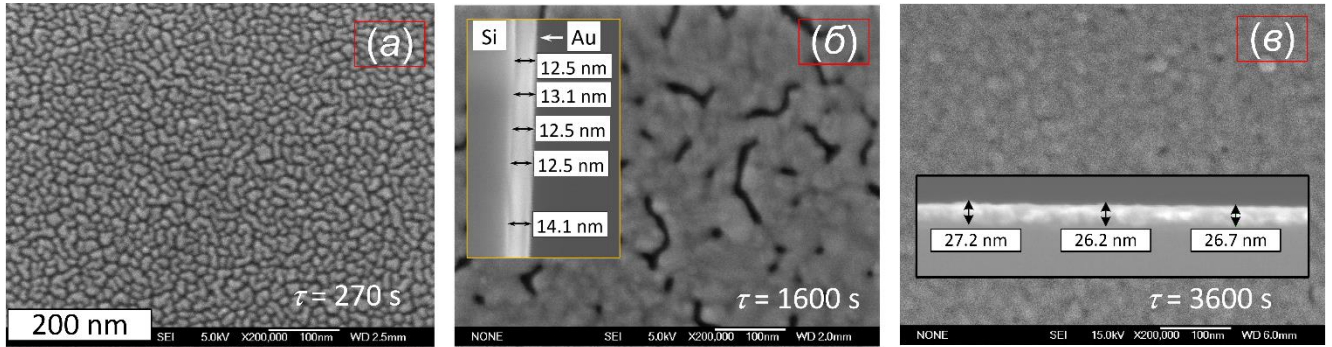


Рисунок 3.33. СЭМ снимки поверхности пленок золота, осажденных методом ИЛР.

Длительность осаждения а) 270 с, б) 1600 с и в) 3600с. На вставках СЭМ снимки поперечного сечения пленок. Адаптировано из работы автора [351].

Были проанализированы оптические свойства пленок золота, осажденных методом ИЛР в течение разного времени (Рисунок 3.34) [351]. Используя значение о скорости роста покрытий, определялись соответствующие значения толщин пленок. По этим данным была получена кривая зависимости коэффициента пропускания T на длине волны 200 нм от массовой толщины пленки h (Рисунок 3.34, б), которая хорошо описывается зависимостью:

$$T = \exp(-0.119h). \quad (3.7)$$

В это эмпирическое выражение для простоты не включена зависимость коэффициента отражения от толщины пленки. Вместе с тем полученные данные могут быть сопоставлены с хорошо известным законом Бера-Ламберта-Брэгга:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha h), \quad (3.8)$$

где $R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k^2}{(n_1 + n_2)^2 + k^2}$ коэффициент отражения, $\alpha = 4\pi k/\lambda$ коэффициент поглощения. Оптические константы для золота на длине волны $\lambda = 200$ нм имеют значения $n = 1.33$ и $k = 1.25$ [42]. Несмотря на отсутствие явной зависимости коэффициента отражения от толщины в выражении (3.7), получено достаточно хорошее согласие с законом (3.8) для толщин свыше 5 нм.

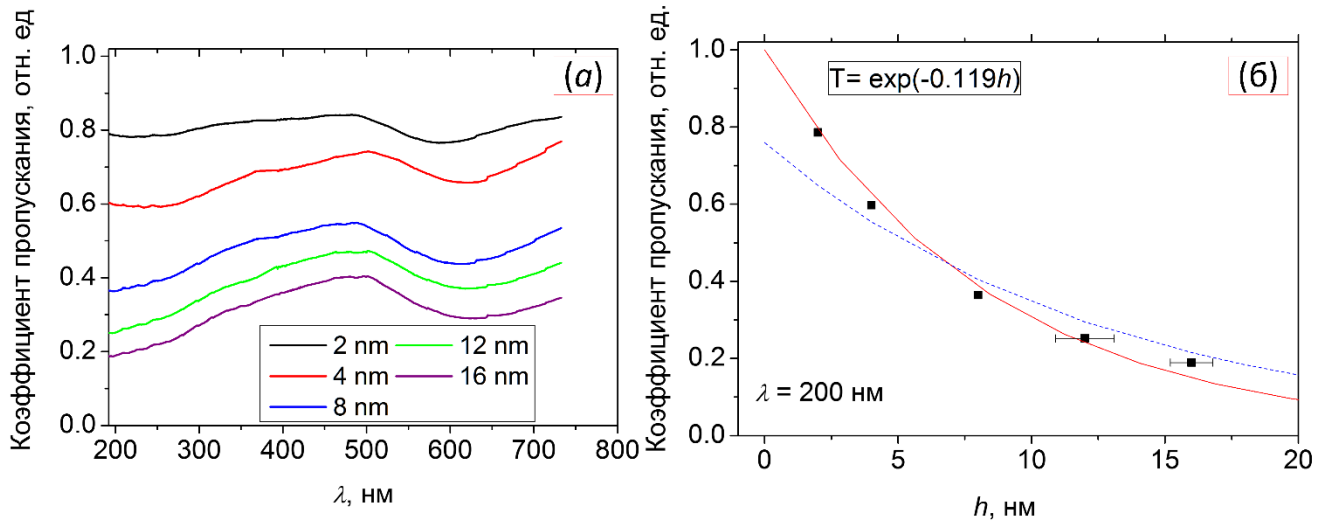


Рисунок 3.34. а) Спектры пропускания пленок золота на кварцевой подложке, синтезированных методом ИЛР, за разное время. б) Зависимость коэффициента пропускания золотых пленок от толщины на длине волны 200 нм. Линия аппроксимируется выражением (3.7). Синяя пунктирная линия представляет собой теоретическую кривую согласно уравнению (3.8). Погрешности были получены с помощью СЭМ анализа поперечных сечений пленки.

Адаптировано из работы автора [351].

Эмпирическое выражение (3.7) было протестировано для пленок золота, полученных методом ИЛА, с различной массовой толщиной [351]. Толщина варьировалась числом лазерных импульсов (Рисунок 3.35). Температура синтеза во всех случаях составляла 500 °С. Увеличение числа импульсов приводит к росту среднего размера островков золота на подложке и, как следствие, к изменению плазмонного отклика. Тем не менее предложенная методика дает ожидаемый линейный рост толщины пленки от числа лазерных импульсов. Аналогичные измерения в зависимости от числа лазерных импульсов были выполнены для различных температур подложки в диапазоне 23 – 500 °С, и было обнаружено, что отклонение измеренной массовой толщины от линейного поведения составляет менее 5% в диапазоне толщин 2 – 10 нм, что соответствует 2000 – 10000 лазерным импульсам, применяемым в наших условиях.

Согласно приведенным выше расчетам, при близких массовых толщинах, но различной морфологии пленок, их коэффициент отражения отличается не более чем на 0,02 (Рисунок 3.29, б) [351]. Таким образом, предел точности уравнения (3.7) составляет около 20 % для пленок толщиной ~ 1 нм и около 5 % для пленок толщиной ~ 20 нм. Для больших толщин метод не очень удобен ввиду низкого коэффициента пропускания пленки в УФ диапазоне. Для менее 1 нм погрешность измерения растет очень быстро, так, для 0,5 нм она составляет более 50%. Предлагаемый метод универсален по отношению к морфологии пленки, однако, мы ожидаем, что

точность измерений значительно снизится при анализе сильно неравномерных покрытий, когда осаждаемая масса сосредоточена в крупных изолированных частицах (например, в микрокаплях).

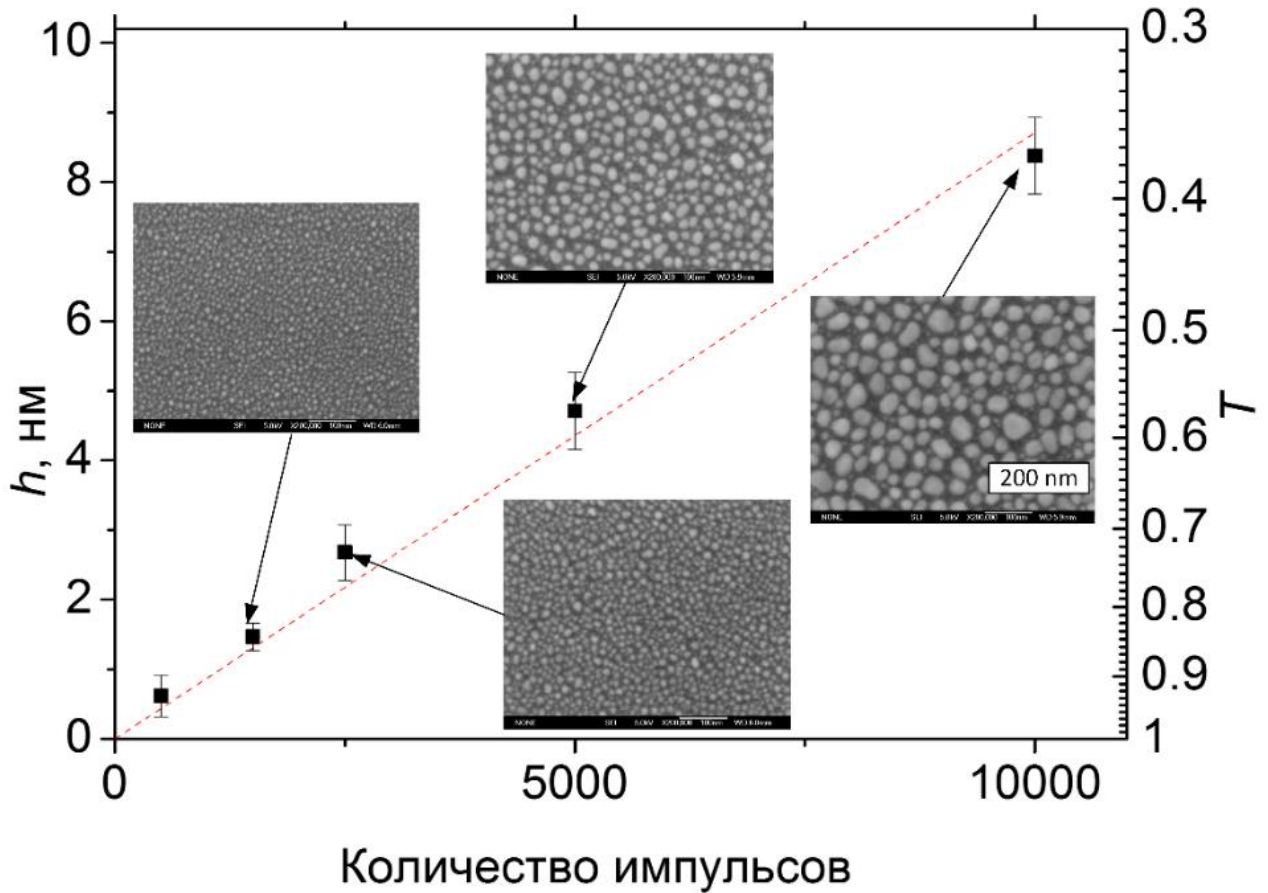


Рисунок 3.35. Массовая толщина и морфология пленок, осажденных при 500 °С, в зависимости от количества лазерных импульсов. Адаптировано из работы автора [351].

Отметим, что методика может быть применена и в случае осаждения пленок на подложки не прозрачные в УФ области спектра, хотя и с меньшей точностью. Так, данные, представленные на Рисунке 3.34, б, можно аппроксимировать для длины волны 300 нм следующим образом:

$$T = 0.95 \exp(-0.0877h) \quad (3.9)$$

Выражение (3.9) также удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Например, по данным о спектрах пропускания пленок, приведенных в [360], была рассчитана зависимость толщины покрытия и числа импульсов лазера, которая ожидаемо аппроксимируется прямой линией (Рисунок 3.36). Кроме того, достигнуто хорошее согласие между выражением (3.9) и результатами теоретического расчета толщины пленки в работе [360] (вставка на Рисунке 3.36).

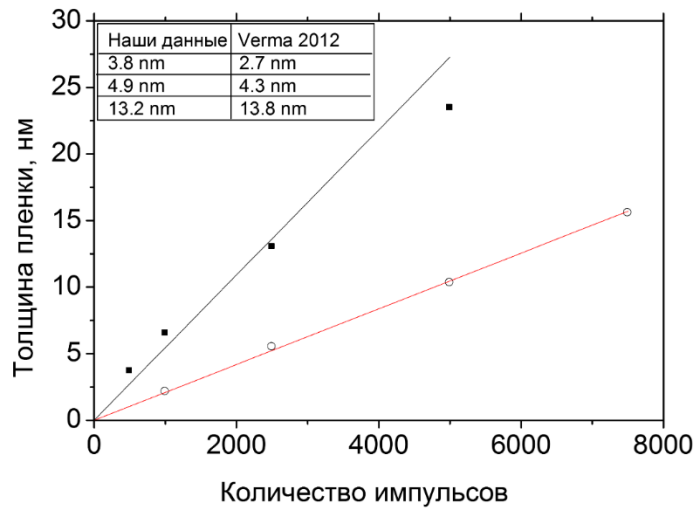


Рисунок 3.36. Массовая толщина пленок золота, полученных методом ИЛА, рассчитанная по уравнению (3.9) из оптических данных, представленных на Рис. 2 в работе [360] для расстояния от мишени до подложки 4,5 см (черные квадраты) и 6 см (светлые кружки) в зависимости от числа лазерных импульсов. Данные аппроксимированы линейной зависимостью. На вставке показано сравнение наших расчетов по уравнению (3.9) и результаты, представленные на Рис. 7 в [360]. Адаптировано из работы автора [351].

Аналогичные калибровочные зависимости были получены для наноструктурных пленок серебра. Покрытия с различной массовой толщиной были осаждены методом ГСО (Глава 2 пп. 2.1.10) [288]. Скорость осаждения 0,45 нм/с также, как и в случае ИЛР осаждения пленок на Рисунке 3.33 определялись по микроскопии поперечного сечения. СЭМ снимки поверхности пленок Ag, осажденных в течение 25, 50 и 100 с, представлены на Рисунке 3.37. Этому времени осаждения соответствуют толщины 11, 22 и 45 нм. С ростом толщины пленки трансформируется ее морфология, проходя этапы формирования островкового, перколяционного и сплошного покрытия. Наиболее тонкая пленка представляет собой ансамбль круглых наночастиц со средним размером ~26 нм (Рисунок 3.37, а), часть из которых остаются индивидуальными (частицы 1 и 2, вставка на Рисунке 3.37, а), а часть сливаются друг с другом (частицы 4 – 7). В последнем случае некоторые островки претерпевают переход к эллиптической форме (частица 3), а другие остаются удлиненными (частицы 4 – 7). Важно отметить, что как и в случае ИЛА в фоновом газе методом ГСО могут быть получены отдельные наноструктуры без нагрева подложек или последующего отжига, обычно используемого для других методик, например, термического осаждения [109] или распыления [361]. В последних случаях при осаждении на холодную подложку поверхностная подвижность адатомов мала, а, следовательно, генерация зародышей ограничена тепловыми флуктуациями и дефектами [335], что ограничивает скорость образования наночастиц. В методе ГСО сверхзвуковое расширение струи гелия и паров металла благоприятно

для образования кластеров серебра [362,363], что наблюдалось с помощью масс-спектрометрической методики [288]. Это свидетельствует в пользу выдвинутого предположения о том, что кластеры могут служить центрами зародышеобразования, способствуя формированию на подложке отдельных наночастиц при ИЛА осаждении пленок в фоновом газе [328].

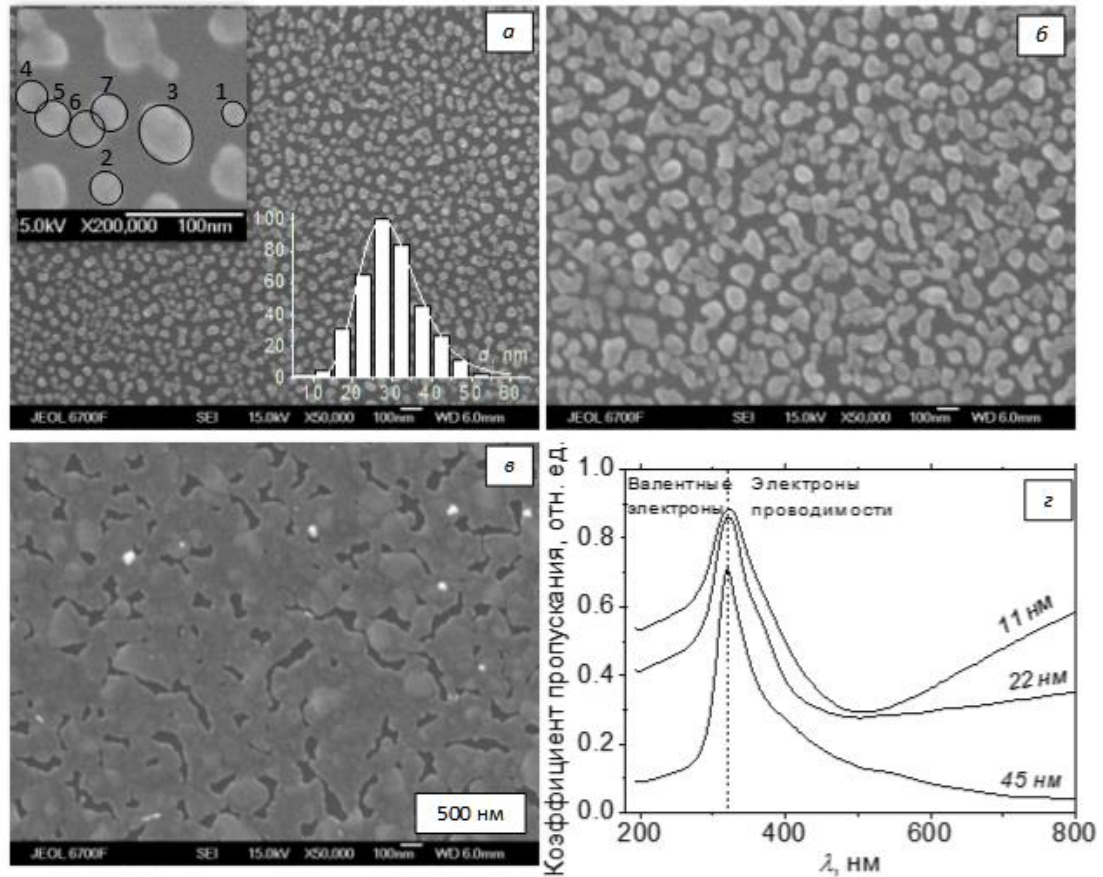


Рисунок 3.37. СЭМ изображения пленок серебра, нанесенных методом ГСО на кремниевые подложки в течение (а) 25 с, (б) 50 с, (в) 100 с (толщины пленки 11, 22 и 45 нм соответственно).

На вставках (а) показан увеличенный фрагмент пленки с выделенными отдельными наночастицами и соответствующим распределением частиц по размерам. (г) Спектры пропускания пленок на плавленом кварце, полученные в тех же условиях. Адаптировано из работы автора [288].

Изменение морфологии пленки влияет на ее оптические свойства, что можно наблюдать в спектрах пропускания (Рисунок 3.37, г). Как и в случае с золотой пленкой, поглощение света на длинах волн менее 300 нм определяется связанными электронами и не зависит от морфологии пленки [288], поэтому профили пропускания в этом спектральном диапазоне одинаковы (отличаются только амплитуды для различных толщин). В отличие от золота энергии фотона с длиной волны ~300 нм недостаточно для возбуждения связанных электронов в серебре, но она еще слишком велика для отклика электронов проводимости. В результате пленка в диапазоне

длин волн около 300 нм становится прозрачной. Для наноструктурированных пленок поведение коэффициента пропускания в видимой области резко немонотонно из-за плазмонного отклика (резонансное поглощение при ~ 510 нм). Наблюдается красное смещение положения резонанса по сравнению с отдельными наночастицами (резонанс около 400 нм). Это связано [299,364], во-первых, с высокой поверхностной концентрацией частиц обеспечивающей их взаимную поляризацию частиц, а, во-вторых, их несферичностью из-за слияние друг с другом. Плазмонный пик полностью исчезает, когда пленка становится сплошной [357]. Была построена зависимость коэффициента пропускания пленок серебра на длине волны 200 нм от толщины покрытия, полученных методом ГСО (Рисунок 3.38, черные квадраты). Также на поверхность кварцевых подложек были осаждены пленки серебра методом ИЛА в вакууме и произведена нормировка зависимости толщины и числа импульсов. Соответствующий результат добавлен на Рисунок 3.38. Получено хорошее согласие между двумя методиками осаждения, и определена эмпирическая зависимость коэффициента пропускания на 200 нм от толщины покрытия:

$$T = \exp(-0.052h). \quad (3.10)$$

Для серебра из-за меньшего ослабления света в УФ области диапазон толщин, доступных для измерения, значительно шире чем для золота (спектры на Рисунках 3,34, а и 3.37, г). Однако, уже для диапазона 50 – 100 нм коэффициент пропускания изменяется не более чем на несколько процентов и сопоставим с точностью измерения спектрофотометрической методикой.

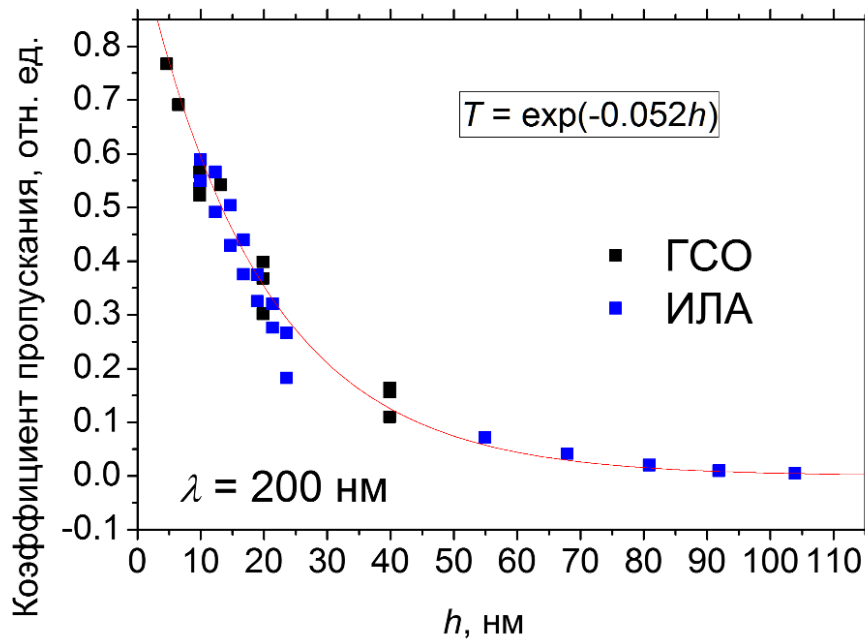


Рисунок 3.38. Зависимость коэффициента пропускания серебряных пленок от толщины на длине волны 200 нм. Синие квадраты – осаждение методом ИЛА, черные квадраты – методом ГСО. Линия – аппроксимация выражением (3.10).

Предлагаемый метод определения массовой толщины может быть использован в ряде случаев вместо кварцевых резонаторов. Это будет особенно интересно при осаждении золотых и серебряных пленок на подложки, нагретые до достаточно высоких температур. Метод является неинвазивным и поэтому подходит для *in situ* измерений. Последнее может быть особенно удобно, когда ИЛА осаждение тонких пленок выполняется с внеосевой [365] или наклонной [366] геометрией подложки.

3.10 Влияние температуры синтеза на морфологию покрытий

В пп. 3.8 настоящей главы было показано, что управлять морфологией покрытия, варьируя интенсивность излучения или число лазерных импульсов, достаточно затруднительно. В большей степени на размер формируемых наноструктур влияет давление фонового газа, однако, уже при 100 Па заметно снижается доля аблируемого вещества, долетающая до поверхности подложки. Поэтому было предложено проанализировать влияние температуры синтеза на морфологические характеристики синтезируемых покрытий. Была построена карта режимов осаждения наноструктурных пленок золота в зависимости от ее массовой толщины, определяемой по методике, описанной в пп. 3.9, и температуры синтеза. СЭМ снимки полученных покрытий, представлены на Рисунке 3.39. При комнатной температуре, независимо от толщины, формируются покрытия из близко расположенных наночастиц. На СЭМ снимках пленка выглядит сплошной, однако, с некоторой зернистостью. Это свидетельствует в пользу малого размера наночастиц, что согласуется с ПЭМ высокого разрешения, представленного на Рисунке 3.25, б. Даже небольшое повышение температуры синтеза до 250 °С, что заметно ниже чем, например, температура плавления золота, приводит к принципиальному изменению морфологии материала. Для пленок с массовой толщиной менее 4 нм наблюдается формирование сферических частиц, причем уменьшение толщины покрытия приводит к уменьшению среднего размера частиц. Для $h > 4$ нм сферичность островков нарушается, их форма становится нерегулярной. Также отчетливо проявляется бимодальность распределения (см. $h = 6.8$ нм) – между крупными агломератами, которые образовались в результате слияния отдельных островков видны очень маленькие частицы. Дальнейшее увеличение температуры до 500 °С принципиально не меняет картину. Можно лишь отметить, что форма нерегулярных островков становится более сферичной. В диапазоне $T_{\text{syn}} = 23 - 500$ °С увеличение размера наноструктур обусловлено повышенной миграционной способностью зародышей наноструктур и адатомов, что приводит к их слиянию. Аналогичный эффект наблюдается при термическом осаждении металлов и отжиге тонких пленок, когда при повышении температуры подложки происходит формирование крупных частиц [367]. Заметим, что нагрев фонового газа слабо влияет на полное

число формируемых кластеров в лазерном факеле (см. пп. 3.1). Таким образом, наиболее важным фактором с точки зрения роста островков является именно температура подложки.

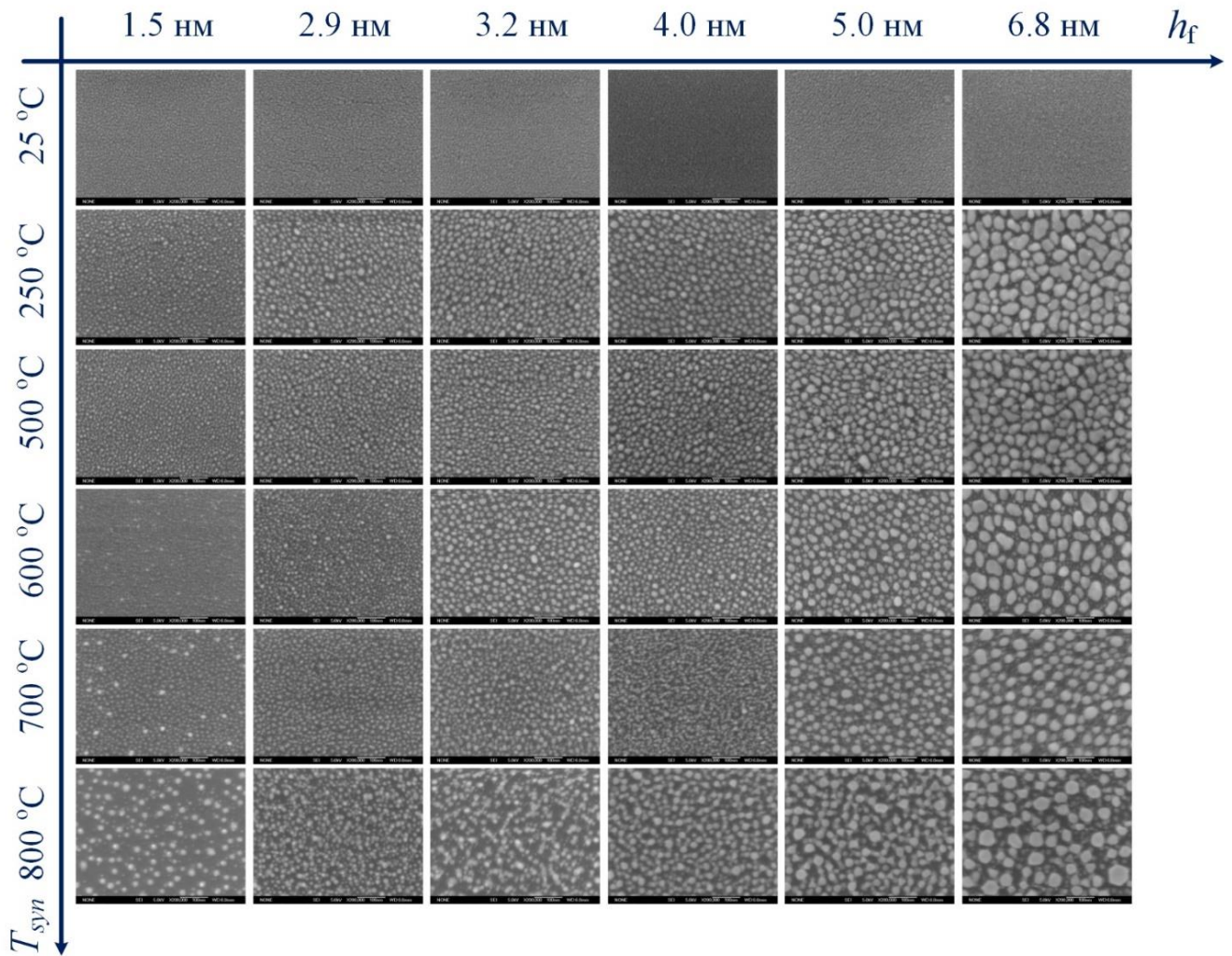


Рисунок 3.39. Морфология поверхности пленок Au различной толщины в зависимости от температуры синтеза. Условия синтеза: $N = 5000$, $F_0 = 14$ Дж/см², $P_{Ar} = 50$ Па. Расстояние мишень-подложка 22 мм. На каждом снимке запечатлена площадь 650×400 нм².

При дальнейшем увеличении температуры включаются дополнительные процессы, определяющие характер морфологии синтезированных пленок [368]. Во-первых, высокая температура способствует изменению формы плоских агломератов на более сферичную. В результате высвобождается пространство между крупными частицами, в которое также поступают продукты абляции и образуются новые островки малого размера. Во-вторых, крупные агломераты могут разваливаться по механизму твердофазного осушения (solid-state dewetting) [369,370]. В-третьих, может происходить испарение малых частиц и переконденсация Освальда (Освальдское созревание) [371,372]. Из соотношения Гиббса-Томпсона [373] следует, что давление насыщенного пара $p(r)$ над сферической частицей с радиусом r несколько выше, чем

давление над плоской поверхностью $P(T)$: $p(r, T) = P(T) \exp\left(\frac{2\gamma V_{mol}}{k_b T r}\right)$, где $\gamma = 1,4$ Дж/см² [374] – поверхностное натяжение золота, $V_{mol} = 10,2$ см³/моль – молярный объем золота, k_b – постоянная Больцмана. Зная давление насыщенного пара, можно оценить скорость изменения объема наночастицы u_d в результате испарения при нагреве:

$$u_d = \pi d^2 V_{mol} \theta(T, r) / N_a, \quad (3.11)$$

где N_a – число Авогадро, $\theta(T, r) = \frac{p(r, T)}{\sqrt{2\pi m_{Au} k_b T}}$ – число атомов, испаряющихся с единицы поверхности материала в единицу времени, m_{Au} – атомная масса золота. Оценки по формуле (3.11), свидетельствуют, что частица диаметром 30 нм в течение времени синтеза (2000 с) при 800 °С уменьшается в размере не более, чем на 0,5 нм. Однако, малые частицы размером менее 2 нм будут полностью испаряться. Таким образом, часть вещества перераспределяется в пользу крупной популяции, а часть испаряется безвозвратно. По мере накопления массы и формирования более крупных частиц на поверхности подложки процесс испарения будет замедляться.

Также выявлен еще один процесс, ограничивающий повышение T_{syn} для кремниевых подложек. Он связан с растворимостью золота в кремниевой подложке. На снимках из последнего ряда Рисунка 3.39 видно, что крупные частицы находятся «выше», чем мелкая популяция, особенно для наиболее толстых покрытий. Так, в работах [375,376] уже было показано, что наночастицы золота при высоких температурах могут проникать сквозь слой естественного окисла и постепенно растворяться в кремнии. Нам также удалось зарегистрировать этот эффект при анализе сечения пленки золота на поверхности кремния методом ПЭМ [377] (Рисунок 3.40). Из снимка видно, что нагрев действительно позволяет синтезировать частицы с геометрией близкой к сферической. Вместе с тем, даже при относительно невысокой температуре синтеза 500 °С наблюдается проникновение металла под слой естественного окисла.

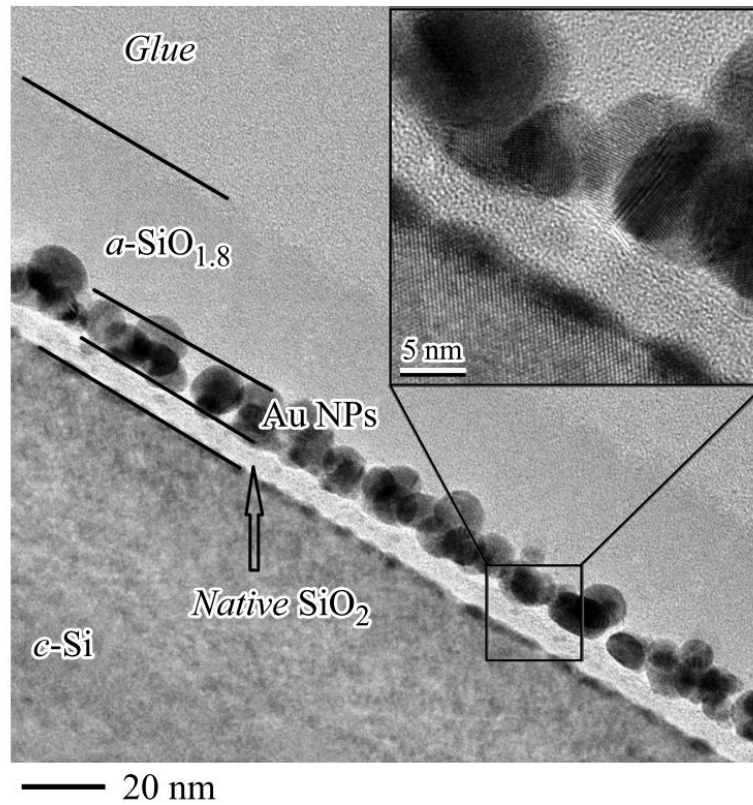


Рисунок 3.40. ПЭМ снимок сечения пленки золота на поверхности кремния. Температура синтеза 500 °С. Заимствовано из работы автора [377].

3.11 Использование синтезированных плазмонных покрытий для SERS

Осажденные пленки серебра были протестированы в качестве SERS подложек для регистрации отклика от тестового анализатора родамина 6Ж. Предел детектирования родамина составил 10^{-6} М. Исходный раствор родамина 6Ж с требуемой мольной концентрацией готовили растворением порошка анализатора в изопропиловом спирте. Низкое поверхностное натяжение спирта обеспечивало равномерное растекание капель по поверхности образца. Образцы для спектроскопии комбинационного рассеяния света готовили путем нанесения на образец капли раствора объемом 6 мкл. СЭМ снимки используемых образцов представлены на Рисунке 3.41.

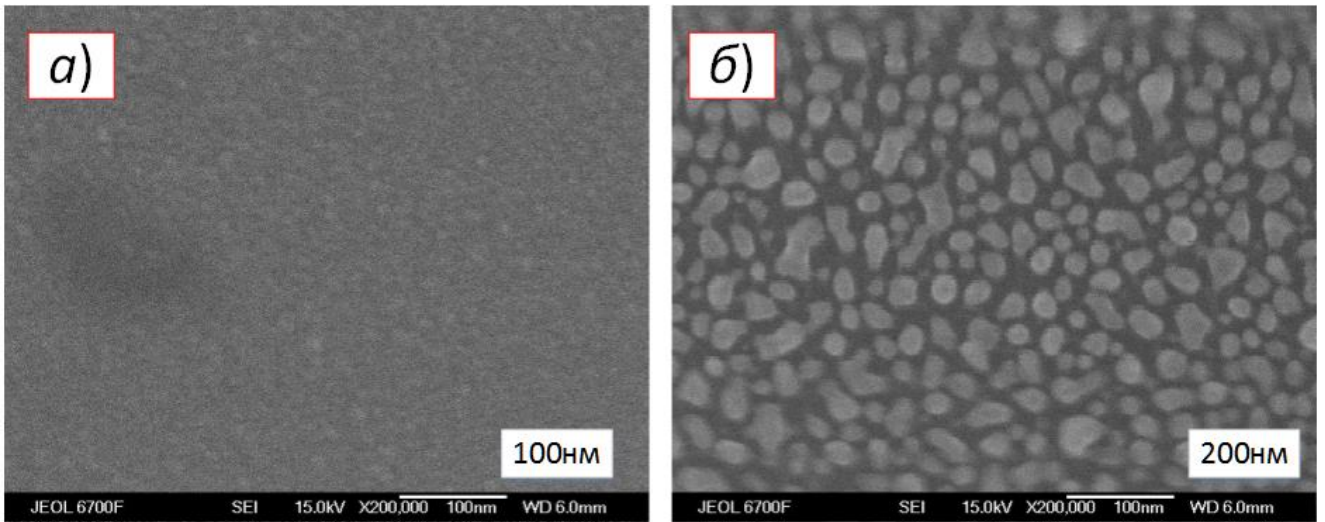


Рисунок 3.41. СЭМ снимки пленок серебра, используемых в качестве SERS подложек. а) нанесение при комнатной температуре б) при нагреве 400 °С. Толщина пленок $h = 9$ нм.

Было достигнуто усиление сигнала на 3 порядка (AEF-фактор [378]) на пленках, изображенных на Рисунке 3.41,а в сравнение со случаем нанесения аналита на кремниевую подложку без металлической пленки (Спектры КРС представлены на Рисунке 3.42). Обнаружено, что пленки, осажденные при высокой температуре, теряют усиливающие свойства. Этот результат согласуется с результатами работы [117], в которой показано, что наибольшее усиление сигнала достигается между близко расположенными частицами. После отжига частицы демонстрируют более выраженный плазмонный отклик на резонансной длине волны, однако, локального усиления электромагнитного поля, обусловленного взаимной поляризации не происходит.

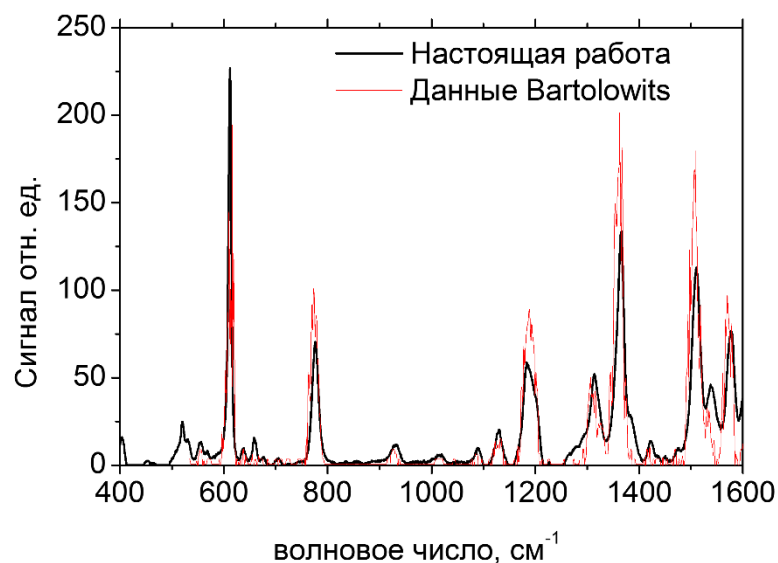


Рисунок. 3.42. Спектр КРС родамина 6Ж на образце с тонкой пленкой серебра. Для сопоставления приняты данные из работы [379].

3.12 Заключение к Главе 3

1. В исследованном диапазоне $1 - 20 \text{ Дж/см}^2$ при абляции в вакууме основным продуктом являются атомы облучаемых металлов. Показано, что при абляции сплава смешанные кластеры Ag_nAu_m не образуются. Установлено, что средняя энергия испаренных частиц выходит на плато при $F_0 > 6 \text{ Дж/см}^2$. Обнаружено, что ВПР атомов Ag и Au, испаренных с поверхности простых металлов и сплава, близки, что связано со столкновительными процессами между атомами серебра и золота, реализующимися при задержке испарения компонентов сплава длительностью $\sim 0.5 \text{ нс}$.

2. Показано, что в лазерном факеле при абляции золота в вакууме присутствуют димеры, эмитируемые с поверхности мишени. Других кластеров при абляции в вакууме не обнаружено. Продемонстрирована эффективность генерации кластерной фазы при абляции в фоновый газ вплоть до Au_{11} и Ag_8 . При абляции сплава в фоновом газе формируются кластеры смешанного состава Ag_2Au_2 . Добавка кислорода позволяет управлять составом кластеров, в частности получены кластеры Au_4O_4 и AgO_3 .

3. Найдено, что осаждение пленок исследуемых благородных металлов при $F_0 > 9 \text{ Дж/см}^2$ позволяет исключить микрокапельные включения на поверхности подложки. Установлено, что формирование наноструктур при лазерном осаждении происходит в результате диффузии осажденных атомов, имеющих высокую подвижность на поверхности, с последующей нуклеацией. Увеличение числа кластеров в лазерном факеле при абляции в фоновом газе, обеспечивает перераспределение адатомов по центрам нуклеации, что позволяет управлять морфологией покрытия.

4. Предложен метод определения массовых толщин h плазмонных покрытий по данным о коэффициенте пропускания тонких пленок серебра и золота в УФ области спектра T на длине волны 200 нм . Найдены соответствующие зависимости $T = \exp(-0.052h)$ и $T = \exp(-0.119h)$ для серебра и золота соответственно.

5. Получена карта режимов осаждения золота в диапазоне толщин $1 - 8 \text{ нм}$ и температур синтеза $20 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Продемонстрирован эффект проникновения атомов золота через слой естественного окисла кремния при температурах свыше $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Синтезированы покрытия для SERS. Предел детектирования составил 10^{-6} М для тестового анализа родамин 6Ж. Температурное воздействие, приводящее к формированию более крупных частиц с меньшей поверхностной концентрацией, существенно ухудшают SERS свойства.

Глава 4. Лазерное текстурирование для изменения смачивания поверхности

В данной главе рассматриваются вопросы влияния условий лазерного воздействия на поверхность различных материалов с точки зрения управления их свойствами смачивания. Смачивание поверхности определяется ее химическим составом и топологией. Лазерное излучение весьма гибкий инструмент, позволяющий эффективно управлять каждым из этих параметров. Как правило, лазерная обработка поверхности осуществляется при атмосферных условиях в режимах интенсивного испарения. Таким образом, для оптимизации процесса необходимо детально проанализировать влияние окружающих условий (давление окружающего газа, его состав) на протекающие процессы.

4.1 Морфология лазерного пятна при облучении кремния в воздухе

В данном разделе обсуждается влияние условий облучения (длины волны, числа лазерных импульсов, плотности энергии) на модификацию поверхности монокристаллического кремния [153]. На Рисунке 4.1 представлены типичные снимки лазерных пятен при облучении поверхности пучками с ИК длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Отчетлива видна выраженная зависимость морфологии поверхности от плотности энергии и числа лазерных импульсов. При этом в узком диапазоне условий $\langle F \rangle = 3 - 4$ Дж/см², $N = 50 - 100$ импульсов на поверхности облучаемого образца формируется периодический массив из черных точек (Рисунок 4.1, д). Подобные точки наблюдаются и в других режимах (Рисунок 4.1, е, и), однако, их периодическое пространственное распределение в этих условиях нарушено.

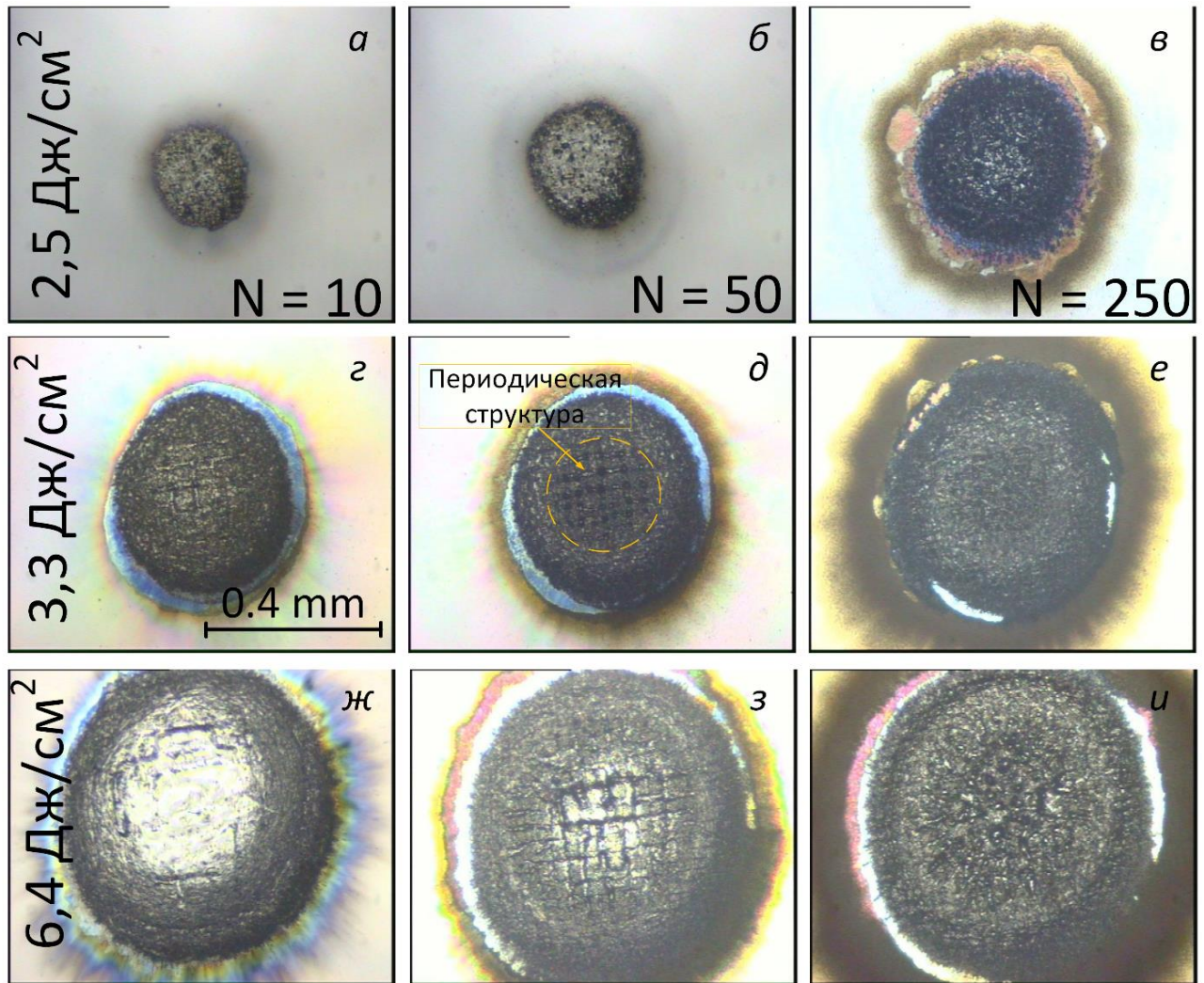


Рисунок 4.1. Оптические изображения кратеров на поверхности кремния при различной средней плотности энергии лазерного излучения и числа лазерных импульсов. Длина волны лазера составляет 1064 нм. Обработка в воздухе. Штриховой линией на (д) очерчена область с ярко выраженной периодической структурой. Адаптировано из работы автора [153].

Морфология лазерных кратеров, полученных при воздействии на кремний пучками с длиной волны $\lambda = 532$ нм, менее выражено зависит как от плотности энергии лазера, так и от числа лазерных импульсов. На Рисунке 4.2, а представлено сравнение пятен, полученных с помощью ИК и видимого излучения для нескольких значений $\langle F \rangle$. При этих плотностях энергии облучение кремния пучками с длиной волны 532 нм приводит к глубоким кратерам, центральная часть которых достаточно гладкая с характерной волнистой структурой. В диапазоне значений $\langle F \rangle = 1 - 10$ Дж/см² при числе импульсов $N = 10 - 1000$ не удалось установить режим воздействия, обеспечивающий формирование периодической структуры, схожей с изображенной на Рисунке 4.1, д.

Были сопоставлены лазерные пятна при облучении германия и кремния (Рисунок 4,2, б). У германия и кремния достаточно близкие теплофизические свойства, однако, существенно отличаются их оптические свойства, особенно в ИК диапазоне – коэффициенты поглощения (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Коэффициент поглощения (в см^{-1}) кремния и германия для различных λ

| | Si | Ge |
|----------------|------|--------|
| 532 нм | 8250 | 550000 |
| 1064 нм | 11 | 19000 |

Поглощательная способность германия для ИК излучения близка к кремнию для 532 нм. В результате, характерная морфология лазерных кратеров на поверхности германия идентична случаю облучения кремния видимым излучением.

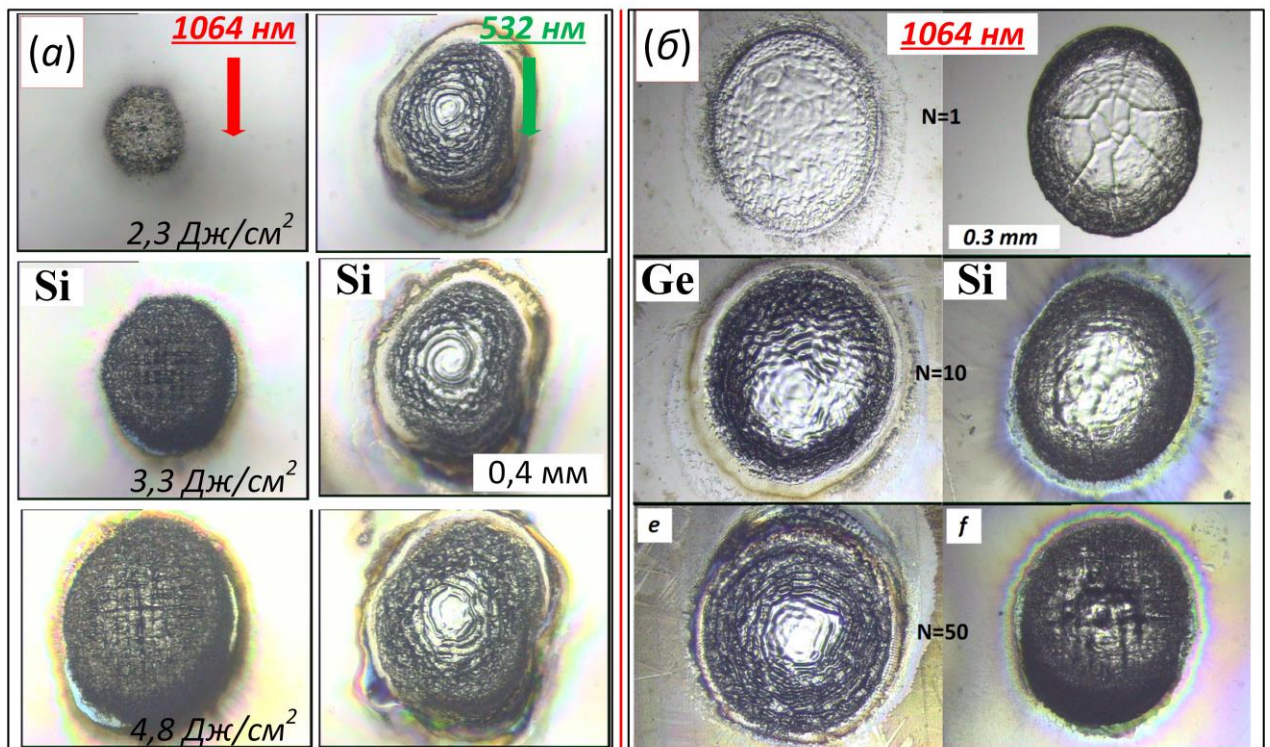


Рисунок 4.2. Сравнение лазерных пятен (а) на поверхности кремния после облучения 50 импульсами с длиной волны 1064 нм и 532 нм. (б) на поверхности германия и кремния после облучения импульсами с $\langle F \rangle = 6 \text{ Дж/см}^2$. (а) адаптировано из работы автора [153].

Было проанализировано влияние эффективной площади пучка на морфологию лазерного кратера. Снимки лазерных пятен для фиксированного значения $\langle F \rangle = 3.3 \text{ Дж/см}^2$, которому характерно формирование периодической структуры, изображенной на Рисунке 4.1, д, представлены на Рисунке 4.3. Полученные результаты показывают, что увеличение эффективного размера пучка приводит к пропорциональному увеличению количества черных

точек, но их размер и периодичность остаются практически неизменными. Таким образом, может быть оценена минимальная локальная плотность энергии лазерного излучения, необходимая для формирования периодической структуры на поверхности Si. Пространственное распределение энергии в пучке (гауссовый профиль, мода TEM₀₀) представлено на Рисунке 4.3, в. Независимо от размера пятна модификация (деструкция) поверхности протекает в области ограниченной локальной плотностью энергии 3,3 Дж/см², другими словами минимальная пороговая плотность энергии (средняя) $\langle F \rangle = 1,65$ Дж/см². Полученное значение согласуется с результатами работ [10,380], в которых приводится значение 1,5 Дж/см² для случая многоимпульсного лазерного воздействия на монокристаллический кремний. При одноимпульсном режиме воздействия пороговая плотность энергии вдвое выше и составляет 3,4 Дж/см², что также согласуется с данными других авторов [10,43,380–383].

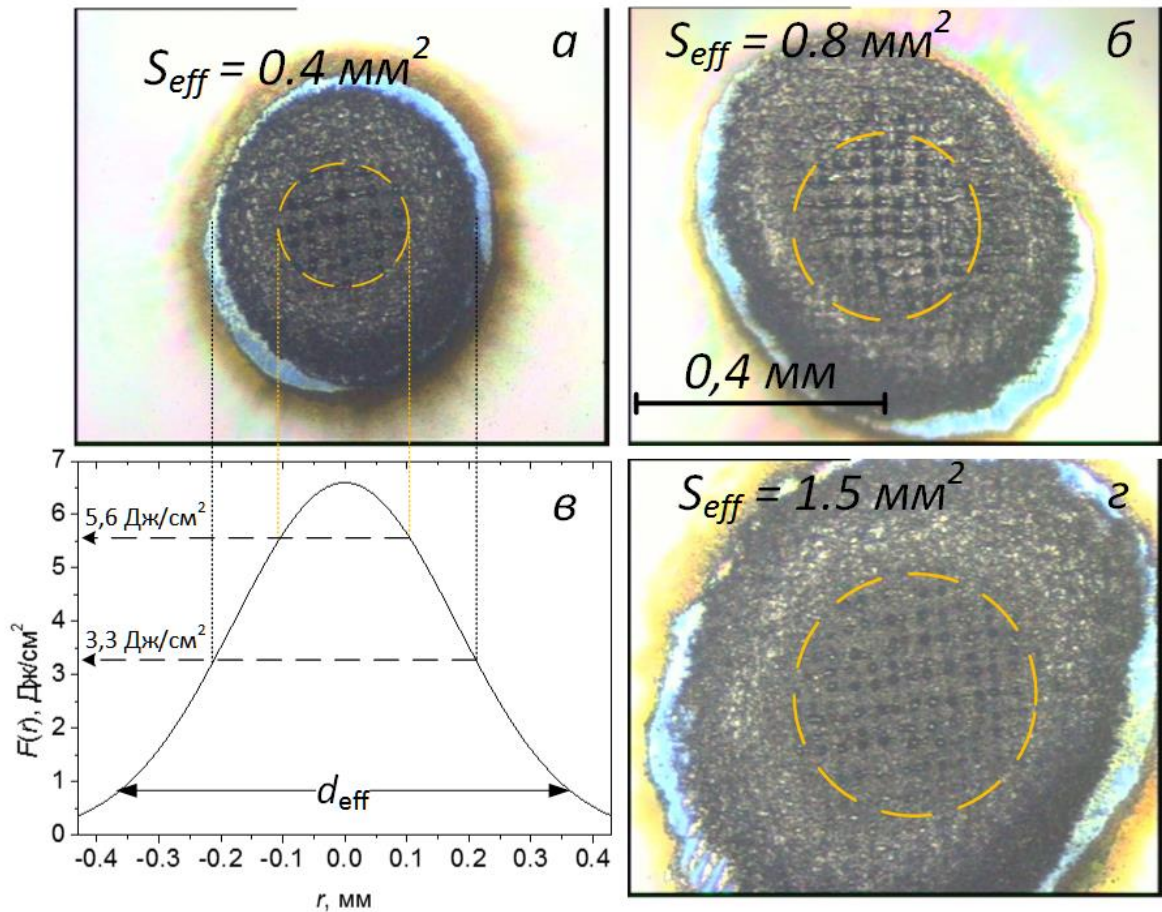


Рисунок 4.3. Оптические изображения пятен на кремнии при одинаковых условиях облучения ($\langle F \rangle = 3,3$ Дж/см², $N = 50$, окружающий воздух), но с различной эффективной площадью пучка 0,4 мм² (а), 0,8 мм² (б) и 1,5 мм² (г). На рисунке (в) показано радиальное распределение лазерной энергии для размера пучка 0,4 мм². Масштаб одинаков для всех изображений. Желтые пунктирные круги на (а), (б) и (г) соответствуют локальной плотности энергии 5,6 Дж/см².

Адаптировано из работы автора [153].

Найденные значения порогов модификации были сопоставлены с теоретической оценкой в предположении, что модификация материала обусловлена его плавлением [43,381,384]. Тогда пороговая плотность энергии может быть рассчитана как:

$$F_{th} = \frac{\rho C \Delta T L_h}{(1-R)}, \quad (4.1)$$

где $R = 0,33$ и $0,37$ – коэффициент отражения для длин волн 1064 нм и 532 нм соответственно, $\rho = 2,33 \text{ г/см}^3$ – плотность, $C = 720 \text{ Дж/кг/К}$ – теплоемкость, $\Delta T = 1391 \text{ К}$ – разница между начальной температурой и температурой плавления кремния 1687 К. Наиболее нетривиальным параметром является [43] $L_h = \frac{1}{\alpha} + L_D + L_T$ – глубина прогрева материала. $L_T = \sqrt{k\tau/\rho C} = 80 \text{ нм}$ – длина термодиффузии, где $k = 1,05 \text{ Вт/(см К)}$ – теплопроводность, τ – длительность импульса; L_D – длина диффузии свободных носителей, которой можно пренебречь из-за короткого времени жизни Оже- и излучательной рекомбинации, $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{fc}$, где α_1 – коэффициент поглощения света для однофотонного межзонного перехода, α_2 – коэффициент поглощения света для двухфотонного межзонного перехода, α_{fc} – коэффициент поглощения свободными носителями. Для наносекундного воздействия, поскольку L_T мало, основной вклад в L_h вносит $1/\alpha$, причем для 1064 нм $\alpha_{fc} \sim 10^3 \text{ см}^{-1} \gg \alpha_1 = 11 \text{ см}^{-1}$, двухфотонным поглощением α_2 можно пренебречь. Таким образом, $L_h \sim 1/\alpha_{fc} \sim 10 \text{ мкм}$ [382], и из соотношения (4.1) для одноимпульсного режима воздействия следует, что $F_{th} = 3,5 \text{ Дж/см}^2$. Для пучков с длиной волны 532 нм основной вклад в поглощение излучения вносит $\alpha_1 = 8,25 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ [43]. Следовательно, с учетом длины диффузии тепла (которая составляет $\sim 1 \text{ мкм}$ при длительности импульса 10 нс), глубину прогрева кремния L_h можно оценить как $\sim 2 \text{ мкм}$, т.е. в ~ 5 раз меньше, чем при 1064 нм. Это должно привести к значительно более низкому порогу модификации поверхности при использовании пучков с длиной волны 532 нм. Данные о порогах модификации были получены при анализе зависимости площади лазерного следа от энергии в пучке (Рисунок 4.4). Порог модификации кремния пучками с длиной волны 532 нм составляют 1 Дж/см^2 и $0,48 \text{ Дж/см}^2$ для 1 и 50 импульсов, соответственно.

Отметим, что здесь мы измеряем именно порог модификации (деструкции), который является четко определенным параметром в отличие от часто используемого порога абляции, который определен менее четко, поскольку абляция, как правило, не является пороговым процессом [277]. Однако, можно утверждать, что при наносекундном лазерном облучении кремния абляция также будет носить пороговый характер и почти совпадает с порогом модификации. Поскольку модификация кремния происходит в результате плавления мишени в момент времени, близкий к максимуму интенсивности импульса [290], оставшаяся часть импульса будет поглощаться уже расплавленным кремнием, который имеет металлоподобные оптические свойства с высоким коэффициентом поглощения в ИК области до 10^6 см^{-1} [385].

Поэтому, как только кремний модифицируется, возрастает его поглощательная способность и динамика нагрева становится более резкой и практически сразу начинается абляция. Это подтверждается экспериментальными данными [386], где порог абляции кремния, измеренный путем контроля эмиссии плазмы в условиях облучения, аналогичных нашим, оказался равным $\sim 4 \text{ Дж/см}^2$, т.е. лишь немного выше измеренного здесь порогового значения модификации.

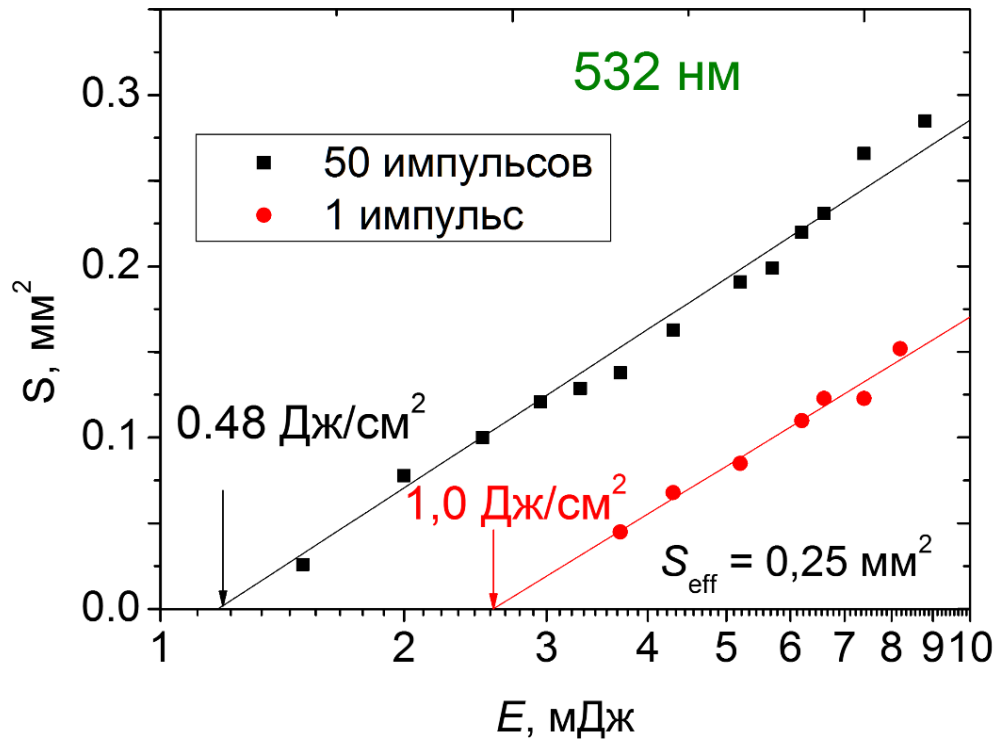


Рисунок 4.4. Зависимость площади лазерного следа от энергии лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Адаптировано из работы автора [153].

Для более полного понимания механизмов образования обнаруженной периодической структуры был выполнен детальный анализ поверхности методом СЭМ. На Рисунке 4.5 представлены снимки поверхности на различных этапах многоимпульсного лазерного воздействия пучками с длиной волны 1064 нм. В результате воздействия несколькими первыми импульсами (на Рисунке 4.5 не показаны) накапливаются поверхностные дефекты (Рисунок 4.1, а), обеспечивающие относительно равномерное поглощение при дальнейшей лазерной обработке. Следующие 20 – 30 лазерных импульсов приводят к растрескиванию центральной части лазерного кратера (Рисунок 4.5, а – в). Локальный характер трещин близок к регулярному и не зависит от ориентации образца по отношению к поляризации падающего излучения (для наглядности на Рисунке 4.5, б и д трещины отмечены желтыми линиями). Ширина трещин составляет порядка нескольких сотен нанометров. Трещины пересекаются друг с другом под углом $\sim 90^\circ$ в соответствии с кристаллической ориентацией мишени. Подобные «сетки» трещин

наблюдались ранее при облучении кремния пучками мили- [387] и наносекундой [388] длительности.

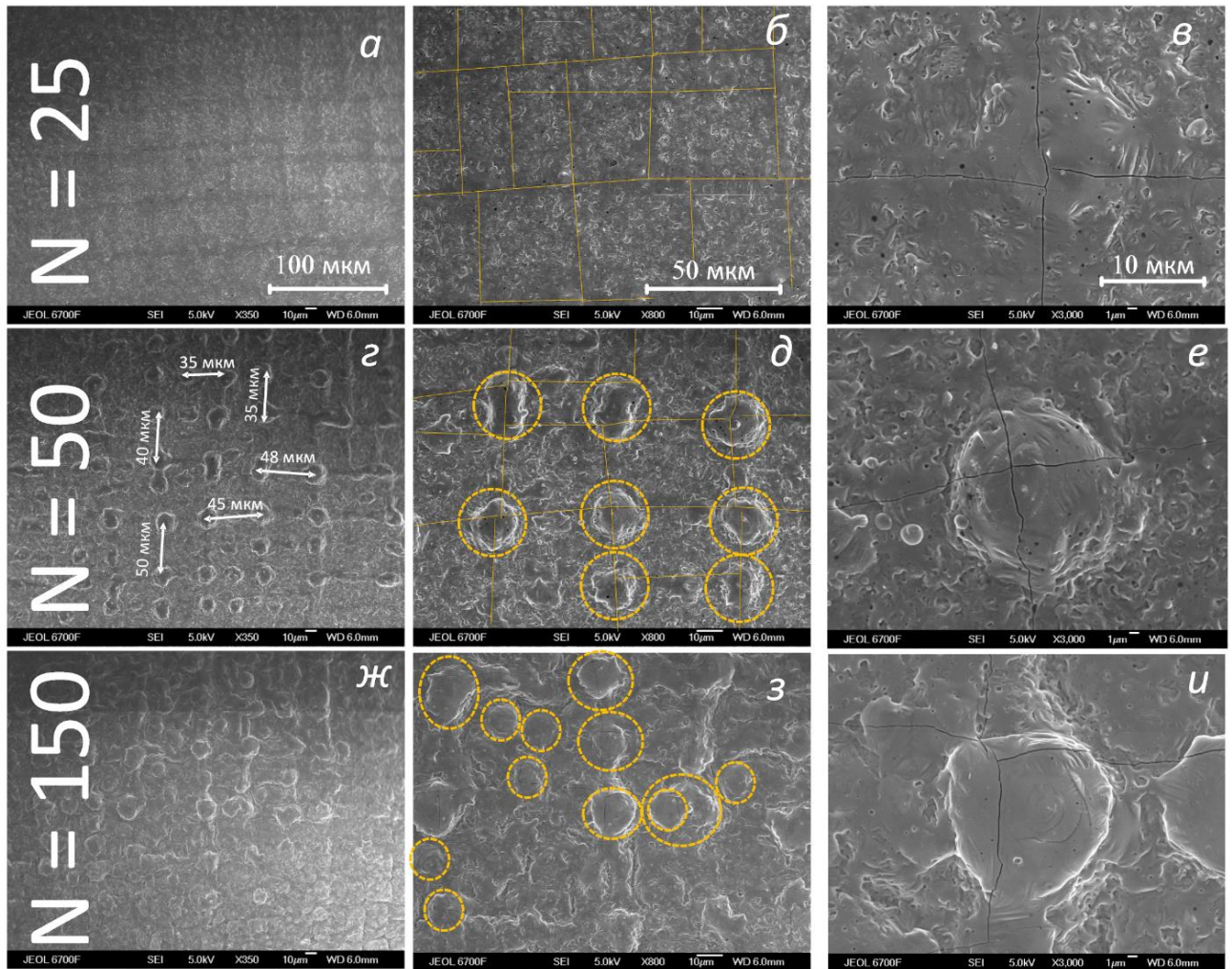


Рисунок 4.5. СЭМ снимки лазерных пятен, полученных при облучении кремния в воздухе пучками с $\langle F \rangle = 3.3 \text{ Дж/см}^2$. Слева на право увеличивается масштаб. Сверху вниз число лазерных импульсов. Оранжевые сплошные линии на (б) и (д) проходят вдоль трещин. Пунктирные круги на (д) и (з) обозначают микрохолмы. Адаптировано из работы автора [153].

На Рисунке 4.6 показано сравнение морфологии пятен на стадии трещинообразования для наносекундных (настоящая работа) и миллисекундных [387] лазерных импульсов. Характер трещин достаточно схож. В работе [387] было показано, что наблюдаемые трещины образуются на границе расплава из-за высоких радиальных напряжений, и распространяются к центру пятна по мере затвердевания остывающего расплава. Выдвинуто предположение, что механизмы образования трещин не зависят от длительности импульса, поскольку они формируются после окончания лазерного воздействия на материал. Процесс охлаждения и затвердевания происходит схожим образом и определяется в первую очередь теплопроводностью кремния.

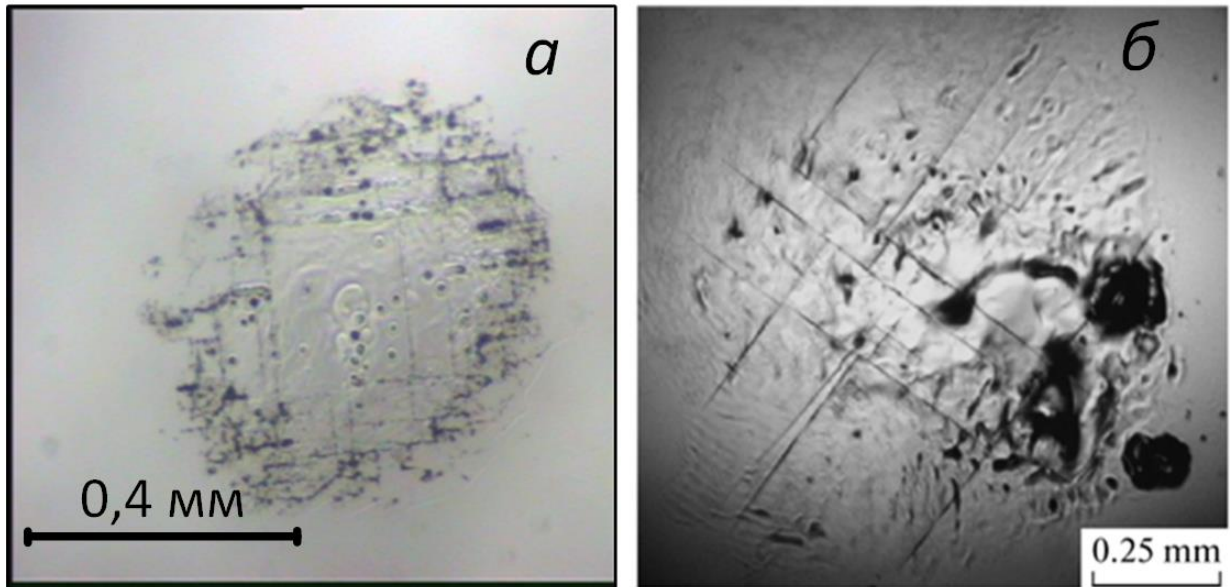


Рисунок 4.6. Снимки лазерных пятен при облучении монокристаллического кремния пучками различной длительностью с длиной волны 1064 нм. а) наносекундный лазер, $\langle F \rangle = 2 \text{ Дж/см}^2$ б) миллисекундный лазер $\langle F \rangle = 192 \text{ Дж/см}^2$ (данные из работы [387]). Адаптировано из работы автора [153].

Также в пользу выдвинутого предположения о том, что трещины в центре пятна, вероятно, образовались на стадии повторного затвердевания, свидетельствуют данные о глубине модификации приповерхностного слоя. СЭМ снимок торцевого скола в центре лазерного пятна представлен на Рисунке 4.7. Глубина трещины в объеме кремния составляет $\sim 10 \text{ мкм}$, что соответствует глубине нагрева (или плавления) для ИК импульсов согласно приведенным выше оценкам. Контрастность модифицированной области на Рисунке 4.7, а обусловлена отличием ее кристаллической структуры от исходной (немодифицированной) монокристаллической мишени. По аналогии с лазерной кристаллизацией аморфного кремния можно предположить, что в результате повторяющихся от импульса к импульсу этапов плавления и затвердевания формируется либо поликристаллическая структура, либо аморфная матрица с кристаллическими включениями [389].

Дальнейшее облучение мишени импульсами в количестве 40 – 70 приводит к образованию круглых структур, расположенных в узлах «сетки» трещин (Рисунок 4.5 г, д, е). Для наглядности они отмечены на Рисунке 4.5, д желтыми пунктирными кругами. Согласно снимкам на Рисунке 4.7, эти структуры обладают формой конуса или «микрохолма». Диаметр их основания составляет $\sim 10 \text{ мкм}$, а высота $\sim 5 \text{ мкм}$. Как и между узлами «сетки» трещин расстояние между центрами микрохолмов варьируется в диапазоне 30 – 50 мкм. Отметим, что на данном этапе обработки микрохолмы привязаны к узлам «сетки» и нарушение ее регулярности может

приводить к слиянию микрохолмов (Рисунок 4.5, з). При дальнейшем увеличении числа лазерных импульсов количество микрохолмов на поверхности увеличивается, а их привязка к узлам сетки ослабевает, тем не менее они преимущественно образуются вдоль трещин (Рисунок 4.5 ж-и). Подобные полуупорядоченные конические структуры наблюдались ранее после облучения кремния на воздухе 5000 лазерными импульсами с плотностью энергии 6 Дж/см^2 , хотя поверхностная плотность структур была значительно выше [388].

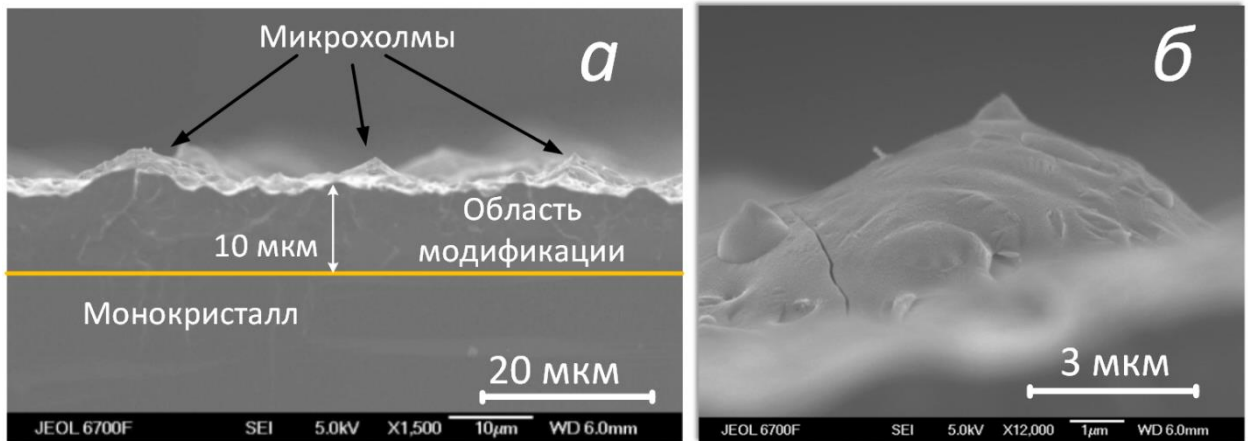


Рисунок 4.7. СЭМ изображения торцевого скола в центре лазерного пятна (а) и детальный снимок микрохолма (б). Условия обработки те же, что и для Рисунка 4.5, д. Сплошная линия – граница между модифицированной и исходной областями кремния. Адаптировано из работы автора [153].

4.2 Влияние фонового газа на морфологию. Механизм формирования структуры

Была проведена серия экспериментов по облучению поверхности кремния в атмосфере различных фоновых газов – воздух, кислород, аргон, при давлениях от 0,001 до 1 атм. Установлено, что для формирования упорядоченных микрохолмов помимо достаточно узкого диапазона условий облучения (длина волны, плотность энергии и число импульсов) необходимо наличие фонового кислорода. На Рисунке 4.8 представлена морфология лазерных пятен, полученных после облучения кремния в воздухе при различных давлениях, а на Рисунке 4.9 в различных фоновых газах при давлении 1 бар. При облучении кремния в безкислородной атмосфере, например, в вакууме при давлении в диапазоне давлений 0,01–1,00 мбар или в аргоне при 1 бар, морфология лазерных пятен практически идентична, за исключением образования кольца из продуктов абляции, возвращающихся на поверхность после столкновения с плотной фоновой атмосферой (Рисунок 4.8, а и 4.9, а). В обоих случаях формируются прямоугольные сетки трещин, аналогичные наблюдаемым в воздухе при малом числе лазерных импульсов

(Рисунок 4.5, а – в). Каких-либо выступающих структур в виде конусов или микрохолмов в этих случаях не наблюдается.

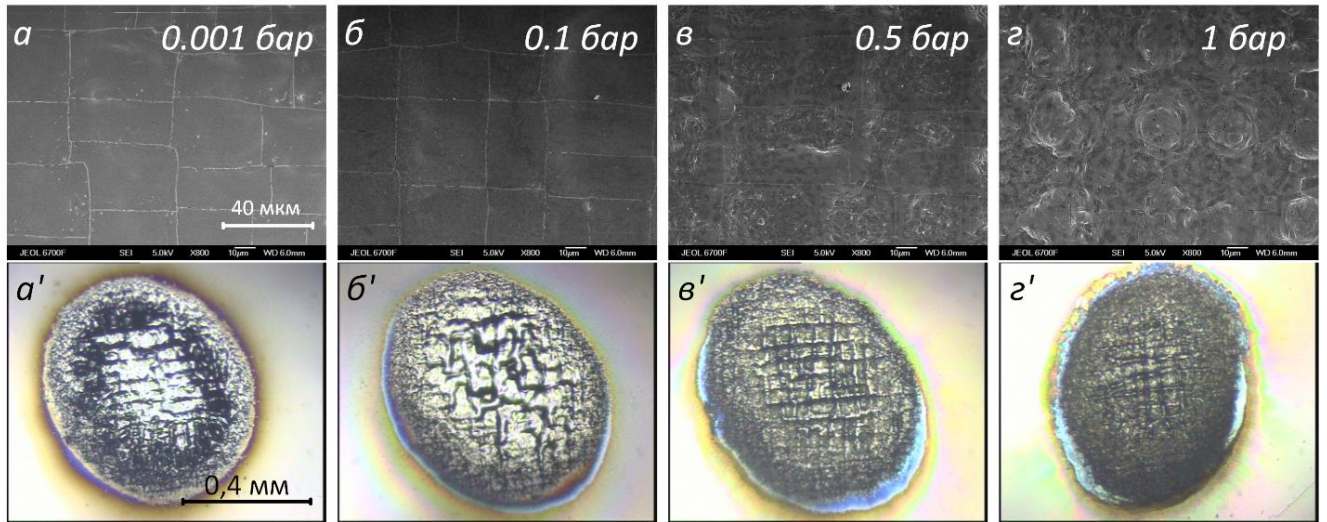


Рисунок 4.8. СЭМ (верхний ряд) и оптические (нижний ряд) изображения лазерного пятна, полученные при различном давлении окружающего воздуха. Длина волны 1064 нм, средняя плотность энергии 3,3 Дж/см², количество импульсов 50. Адаптировано из работы автора [153].

Упорядоченные микрохолмы появляются при давлении воздуха свыше 500 мбар (Рисунок 4.8, в) и хорошо выражены при абляции в чистом кислороде (Рисунок 4.9). Таким образом, процесс формирования микрохолмов определяется не столько полным давлением окружающей среды, сколько парциальным давлением кислорода. Средняя степень окисления поверхности (измерение ЭДС выполнены для площади 400 × 400 мкм² в центре пятна) увеличивается с ростом парциального давления кислорода (Рисунок. 4.9). При этом локальная степень окисления на микрохолмах (Рисунок 4.9, г – е) близка к средней по поверхности.

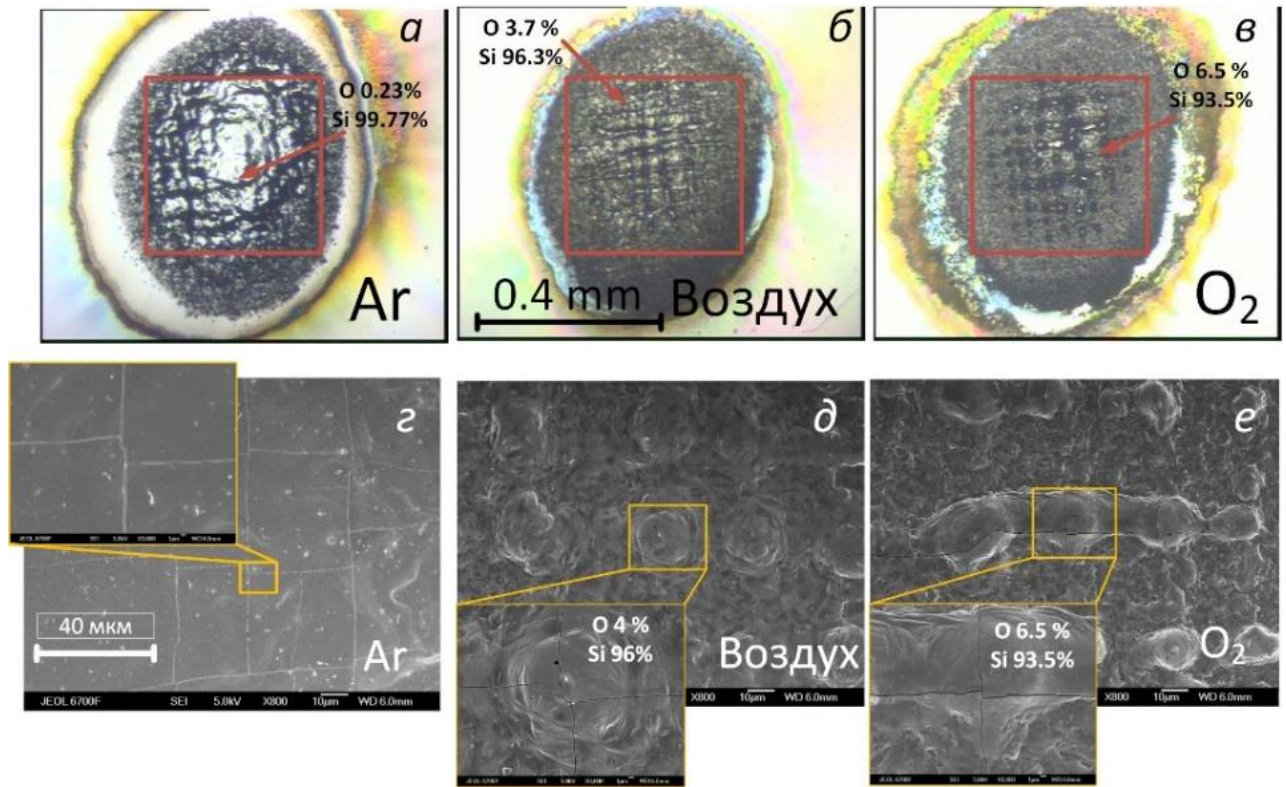


Рисунок 4.9. Оптические (верхний ряд) и СЭМ (нижний ряд) снимки лазерных пятен, полученных в фоновом аргоне (а, б), воздухе (в, г) и кислороде (д, е) при давлении 1 атм. Длина волны 1064 нм, плотность энергии 3,3 Дж/см², количество импульсов 50. Указанные составы определены методом ЭДС внутри соответствующих выделенных областей. Элементный состав необработанного кремния – 0,4 % О и 99,6 % Si. Адаптировано из работы автора [153].

Был проведен анализ влияния параметров фонового газа на окисление продуктов абляции [28]. В ходе исследования с помощью прямого взвешивания до и после лазерного воздействия определялась масса, уносимая с поверхности образца при различном давлении фонового газа. Также продукты абляции собирались на поверхности подложки и были определены, во-первых, толщина покрытия SiO_x, во-вторых, стехиометрический коэффициент x . Осаждение пленок было выполнено при различных давлениях окружающих аргон-воздушных и кислородно-воздушных смесей. Среднее парциальное давление кислорода в экспериментах составляло 0,5 Па. Содержание кислорода в осаждаемых покрытиях оценивали с помощью ИК-Фурье спектроскопии (спектрометр Scimitar FTS 2000). В приближении модели случайных связей в соответствии с оценкой [390] стехиометрический коэффициент x оценивался по положению пика моды TO₁, наблюдаемой в спектральной области 1030–1070 см⁻¹, что соответствует возбуждению асимметричных колебательных растяжений [391]. Содержание кислорода определяли в разных точках по средней линии образца. Установлено, что увеличение давления фонового газа при фиксированном парциальном давлении кислорода приводит к повышению степени окисления

синтезированных пленок (Рисунок 4.10). Отметим, что в ИК спектрах пленок, осажденных в условиях глубокого вакуума ($10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ Па), не было зарегистрировано колебаний, связанных с возбуждением моды TO_1 , что свидетельствует об отсутствии оксидов кремния в сформированном покрытии.

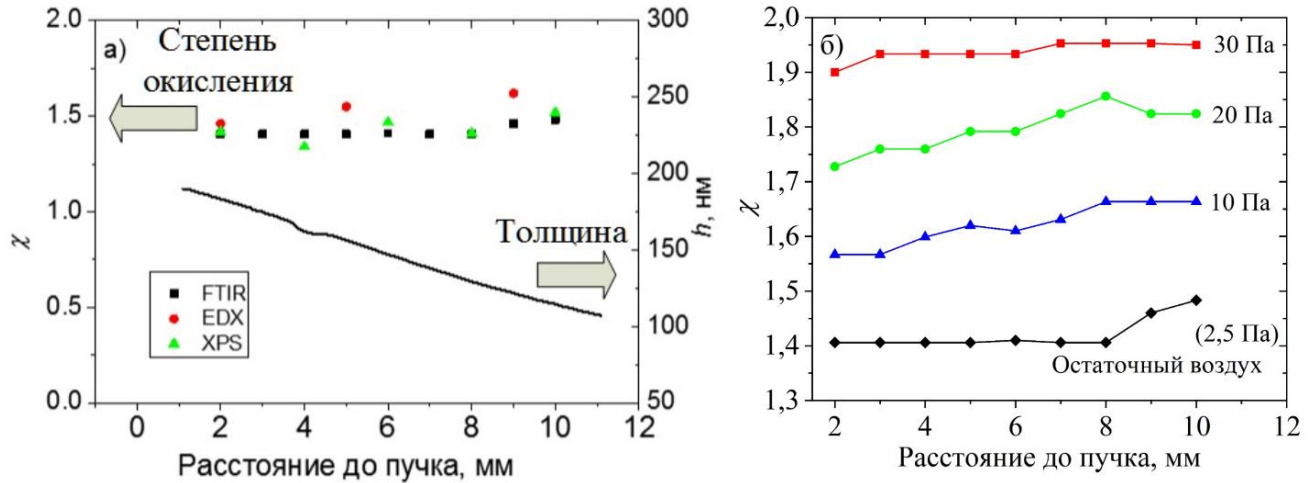


Рисунок 4.10. а) Пространственное распределение толщины пленки и стехиометрического коэффициента, полученного с помощью трех различных методик. б) Зависимость стехиометрического коэффициента от давления фоновой кислород-аргоновой смеси с парциальным давлением O_2 0,5 Па. Адаптировано из работы автора [28].

Обнаружено монотонное увеличение степени окисления пленок при удалении от оси лазерного факела, что может свидетельствовать о более эффективном окислении продуктов абляции на его периферии (Рисунок 4.10). В последнем случае локальное значение стехиометрического коэффициента не зависит от толщины пленки, распределение которой измерялось с помощью лазерного эллипсометра (Рисунок 4.10, а). Зависимость среднего значения стехиометрического коэффициента от фонового давления аргонно-кислородной смеси была практически линейной (Рисунок 4.11, а), в отличие от случая осаждения в чистом кислороде, когда пленки диоксида кремния формируются уже при 10 Па. Схожий результат, но при более низком давлении, был получен и в [392]. Также в [393] отмечено, что при давлении окружающего газа более 10 Па происходит интенсивное взаимопроникновение частиц окружающего газа и лазерной плазмы, что приводит к расщеплению факела, а значительная часть кинетической энергии переходит в тепло [393] (этот процесс обеспечивает благоприятные условия для протекания реакций окисления). Данные ИК-Фурье спектроскопии по содержанию кислорода в образцах, осажденных при 3 Па были верифицированы с использованием более трудоемких методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS, спектрометр SPCS PHOIBOS 100) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX,

Quantax 200). Полученные результаты согласуются друг с другом несмотря на разную проникающую способность методик (~ 10-20 нм для XPS, ~ 100-500 нм для EDX и вся толщина для FTIR), что свидетельствует о равномерном распределении кислорода по всей толщине пленки.

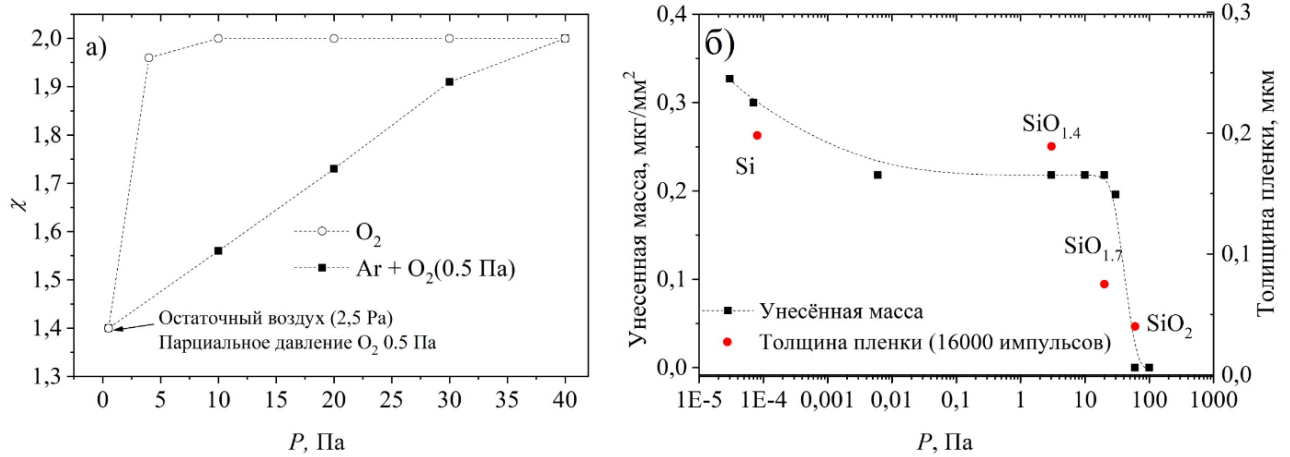


Рисунок 4.11. а) Зависимость стехиометрического коэффициента от давления фонового газа. \circ – осаждение в чистом кислороде, \blacksquare – осаждение в кислород-аргоновой смеси с парциальным давлением O_2 0,5 Па б) Зависимость массы кремния, уносимой за импульс с единицы поверхности, и толщины осажденной пленки от давления фоновой смеси аргона и кислорода, парциальное давление кислорода 0,5 Па. Адаптировано из работы автора [28].

Важно, что наряду с увеличением степени окисления пленки [28], рост фонового давления приводит к уменьшению ее толщины (Рисунок 4.11). Для давлений менее 10 Па толщина покрытия практически идентична. Однако, уже при давлении 20 Па толщина пленки уменьшается почти в два раза, а при давлении более 100 Па продукты абляции не достигают поверхности подложки, расположенной в 20 мм от мишени. Эти данные хорошо согласуются с результатами прямого взвешивания мишени до и после лазерного воздействия (Рисунок 4.11, б). С ростом фонового давления постепенно увеличивается обратный поток вещества на поверхность мишени и в диапазоне 20 – 60 Па, наблюдается резкое уменьшение уносимой массы вплоть до нулевых значений. Эти результаты согласуются с экспериментальными и численными работами, посвященными анализу интенсивности обратного потока вещества на поверхность мишени. Так, из данных работы [394] следует, что масса вещества, возвращаемого на углеродную мишень при увеличении давления от 5 до 50 Па, возрастает до 70 раз. В работе [395] выполнены расчеты методом статистического моделирования и продемонстрировано, что при увеличении фонового давления на порядок от 0,5 до 5 Па доля частиц, возвращаемая на поверхность, увеличивается с 15% до 80%. При этом необходимо учитывать, что часть атомов кремния будет возвращаться на поверхность мишени в окисленном состоянии. Также уменьшение уносимой

массы может быть связано с повышением эффективности плазменной экранировки с ростом фонового давления. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что окисление продуктов абляции кремния протекает на этапе разлета лазерного факела, а не на поверхности подложки. Открытым остается вопрос о корреляции этих результатов с фактом о том, что при физических методах осаждения кремния в присутствии кислорода [396] наиболее стабильным компонентом в газовой фазе выступает молекула монооксида кремния. Таким образом, можно было бы ожидать, что на поверхность поступают именно эти молекулы, а в дальнейшем происходит доокисление материала уже на подложке. Однако, данное предположение не согласуется с тем, что степень окисления пленки зависит от давления инертного газа при сохранении парциального давления кислорода. При этом толщина покрытия, то есть локальный поток массы, изменяющаяся вдоль покрытия до 2 раз, не влияет на степень окисления. Также, равномерность распределения кислорода по толщине пленки позволяет исключить протекание интенсивного окисления уже осажденного материала.

Формирование микроструктуры в результате лазерной обработки кремния в присутствии кислорода или другого окислителя сообщалось ранее [397–399]. Было высказано предположение [397,398], что рост микроструктуры происходит по механизму пар-жидкость-твердое тело. Механизм предполагает, в частности, образование расплавленного кремниевого «острия», играющего роль физического катализатора, подобно металлической частице, при росте кремневых нанопроволок по механизму пар-жидкость-кристалл [400]. В нашем случае этот механизм необходимо исключить, так как вершина бугорка, согласно ЭДС анализу по составу слабо отличается от остальной поверхности, а возвращающиеся продукты абляции в условиях формирования микрохолмов находятся в полностью окисленном состоянии. Поэтому мы можем выдвинуть другую гипотезу, непротиворечащую накопленным экспериментальным данным. Аналогично с результатами Главы 3 можно предположить, что периодические микробугорки образуются при развитии гидродинамической неустойчивости поверхности расплава мишени. Время жизни расплава кремния в рассматриваемых условиях составляет не менее нескольких сотен наносекунд [401], что благоприятно для его окисления. Таким образом, может уменьшиться плотность верхнего слоя расплава из-за реакции окисления, т.к. плотность двуоксида кремния $2,3 \text{ г/см}^3$ [402] меньше плотности расплава чистого кремния $2,6 \text{ г/см}^3$ [403]. При затвердевании расплав ускоряется с типичной величиной около 10^8 м/с^2 [51]. При таких ускорениях можно ожидать развития неустойчивости Рихтмайера-Мешкова слоя двух несмешивающихся жидкостей. В отличие от неустойчивости Рэлея-Тейлора [404] неустойчивость Рихтмайера-Мешкова может развиваться при ускорении как по направлению к объему материала, так и наружу [405,406]. Развитие гидродинамической неустойчивости происходит одновременно с распространением трещин. Скачок плотности в области трещины

(плотность твердого кремния $\sim 2,3 \text{ г/см}^3$ [403]), вероятно, будет связан с усадкой кристалла. Таким образом, область развития неустойчивости будет ограничена ячейкой сетки трещин. В таких условиях менее плотный оксид кремния продвигается вглубь материала в центральной части ячейки, а более плотный кремний поднимается вдоль по трещинам на поверхность, образуя микробугорки. Затвердевание кремния происходит раньше, чем его оксида из-за разницы в температурах фазового перехода. Следовательно, расплавленный оксид может быть равномерно распределен по «ячейке» сетки, что объясняет равномерное распределение кислорода, наблюдаемое в измерениях EDX. Также образование микрохолмов может быть связано с неравномерным поглощением излучения из-за образовавшихся трещин. На начальном этапе многоимпульсного облучения (первые несколько импульсов) трещины (и особенно узлы сетки трещин) служат центрами поглощения из-за накопленных в трещинах дефектов и меньшей отражательной способности. В результате при определенной плотности лазерного излучения поверхность кремния локально нагревается и плавится вблизи узлов сетки, в то время как окружающие области остаются твердыми. Эти области твердого кремния расширяются за счет лазерного нагрева и выталкивают расплав, образуя периодические выступы (микрохолмы). Если кислород присутствует в окружающей атмосфере, расплав частично окисляется с образованием твердого остова. В противном случае, без окисления, микрохолмы растекались бы по всему пятну до того, как произойдет затвердевание. По мере накопления поступивших лазерных импульсов и обогащения поверхности диоксидом кремния характер поглощения должен измениться на противоположный. Окисленные микроструктуры становятся прозрачными для падающего излучения в силу своих оптических свойств, а кремний внутри «ячейки» из-за накопившихся дефектов эффективно поглощает энергию лазера. Это обеспечивает развитую абляцию кремния из центра каждой «ячейки», что приводит к росту микрохолмов относительно испаряемой плоскости. Схожие процессы описаны в [407], где на тонких пленках кремния были созданы острые конические иглы при воздействии импульса УФ нс-лазера с эффективной фокусировкой $\sim 10 \text{ мкм}$. Авторы [407] объяснили образование иглы выталкиванием расплавленного кремния к центру пятна во время затвердевания периферии. В нашем случае сетку трещин в пределах пятна можно рассматривать как массив локальных участков поглощения. Однако, в отличие от [407] из-за большего размера лазерного пятна, можно ожидать намного меньшие градиенты температуры, а фронт затвердевания будет двигаться преимущественно не от периферии к центру, а от дна расплава к поверхности [290]. Поэтому в нашем случае требуется окисление для стабилизации микроструктур, тогда как в экспериментах [407] конусы наблюдались в окружающей атмосфере без кислорода.

4.3 Обработка поверхности для достижения супергидрофильных свойств

Для исследования свойств смачивания лазерно-структурированной поверхности Si область размером $14 \times 5 \text{ мм}^2$ на пластине монокристаллического кремния была обработана излучением Nd:YAG лазера в режиме сканирования. Характеристики излучения соответствовали условиям формирования микрохолмов (Рисунок 4.3). При обработке больших площадей поверхности необходимо оптимизировать режим сканирования пучка, так как наложение пятен может привести к сильному изменению морфологии поверхности по сравнению с морфологией отдельного пятна. Мы проанализировали, как развивается морфология поверхности при сближении двух лазерных пятен (Рисунок 4.12). Видно, что при перекрытии пятен менее 50%, периферийная часть второго пятна разрушает периодическую структуру первого. Граница зоны разрушения определяется локальной плотностью энергии излучения 3.3 Дж/см^2 , как показано на Рисунке 4.3, в. Чтобы свести к минимуму разрушающий эффект, мы использовали высокую степень перекрытия более 60% для всех экспериментов со сканированием. Общее количество применяемых лазерных импульсов N_{tot} выбиралось из условия формирования периодической структуры микрохолмов на отдельном пятне, т.е. не менее 50 накопленных лазерных импульсов. Например, для пятна площадью $0,4 \text{ мм}^2$ число лазерных импульсов составляло 10000, а соответствующее среднее число импульсов на пятно составляло $10000 \times 0,4 \text{ мм}^2 / 70 \text{ мм}^2 = 57$ импульсов.

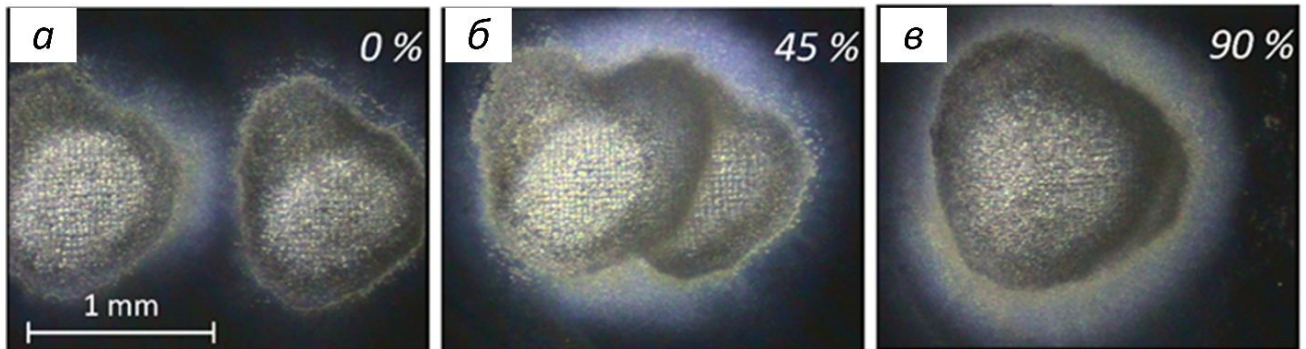


Рисунок 4.12. Изображение двух лазерных пятен с перекрытием 0% (а), 45% (б) и 90% (в) после 50 лазерных импульсов для каждого пятна. Длина волны 1064 нм, $\langle F \rangle = 3,3 \text{ Дж/см}^2$.

Адаптировано из работы автора [153].

Была исследована эволюция смачиваемости поверхности кремния при увеличении числа накопленных лазерных импульсов. Поверхность исходно гладкой кремниевой пластины имела слой естественного окисла толщиной 2 – 3 нм с характерным размером шероховатости менее 1 нм. Измеренный КУС θ воды на пластине составляет 55° , что характерно для кремния с естественным оксидным слоем [193,408]. Уже после накопления $N_{\text{tot}} \sim 1000$, что соответствует ~ 6

импульсам на пятно, поверхность становится гидрофильной ($\theta \approx 10^\circ$). Дальнейшая лазерная обработка делает поверхность супергидрофильной, и для режима образования периодических микрохолмов ($N_{\text{tot}} = 10000$) КУС водой составляет менее 5° (используемый прибор DSA-KRUZZ 100 не позволяет достоверно определять меньшие краевые углы). Если обработку продолжить до условий, когда структура поверхности теряет периодичность ($N_{\text{tot}} = 30000$, Рисунок 4.5), супергидрофильные свойства сохраняются. Необходимы более точные измерения для сравнения смачивающих свойств обработанной лазером поверхности кремния с периодическими и случайно распределенными микроструктурами. Рисунок 4.13 иллюстрирует взаимодействие капли воды с поверхностью обработанного кремния в режимах формирования микрохолмов. Длительность формирования капли объемом 2 мкл при выдавливании из иглы шприцевым насосом составляет ~ 14 с. При нанесении всего объемам жидкости на поверхность необработанного кремния требуется ~ 12 с. Однако, если заменить необработанную пластину на супергидрофильный кремний, расположив его вблизи иглы на расстоянии меньшем размера капли, динамика взаимодействия жидкости с твердой стенкой резко изменяется. Сила притяжения со стороны поверхности настолько велика, что капля дробится на мелкие капельки, которые сразу же растекаются по поверхности. В результате весь объем жидкости высасывается из иглы менее чем за 3 с (Рисунок 4.13).

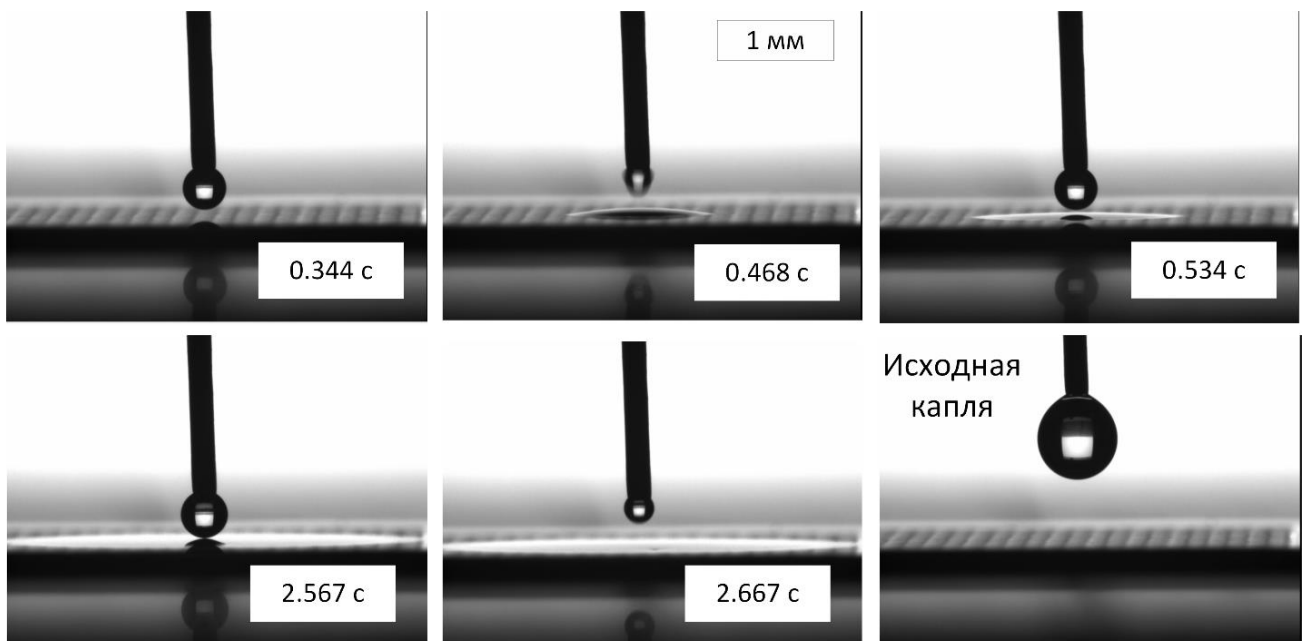


Рисунок 4.13. Покадровые фотоизображения процесса измерения смачиваемости водой поверхности кремния, обработанной ИК лазерными импульсами в воздухе. Показаны моменты времени после начала формирования капли. Адаптировано из работы автора [153].

Подчеркнем, что такие супергидрофильные свойства кремния достижимы только в режиме формирования микрохолмов. Сетчатая структура трещин, создаваемая импульсами ИК лазера в

вакууме, практически не влияет на смачиваемость кремния, и измеренный КУС составляет около 60° . Поверхность Si, обработанная лазерными импульсами с длиной волны 532 нм на воздухе, проявляет гидрофильные свойства (КУС $\sim 10^\circ$), но не супергидрофильность. Для корректного сравнения обработки импульсами с длинами волн 1064 и 532 нм были использованы одинаковые размер пятна и их перекрытие. На Рисунке 4.14 показано сравнение свойств смачиваемости образцов, полученных при обработке в различных условиях. Видно, что площадь покрытия водой при ИК лазерной обработке в воздухе почти вдвое больше, чем при обработке с длиной волны 532 нм. Образец, полученный в вакууме, несупергидрофильный, а капля не растекается по поверхности (Рисунок 4.14). Супергидрофильные образцы демонстрируют хорошую стабильность во времени – их смачивающие свойства сохранялись после хранения на воздухе в течение года. Кроме того, их смачиваемость не изменилась после пребывания образцов в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

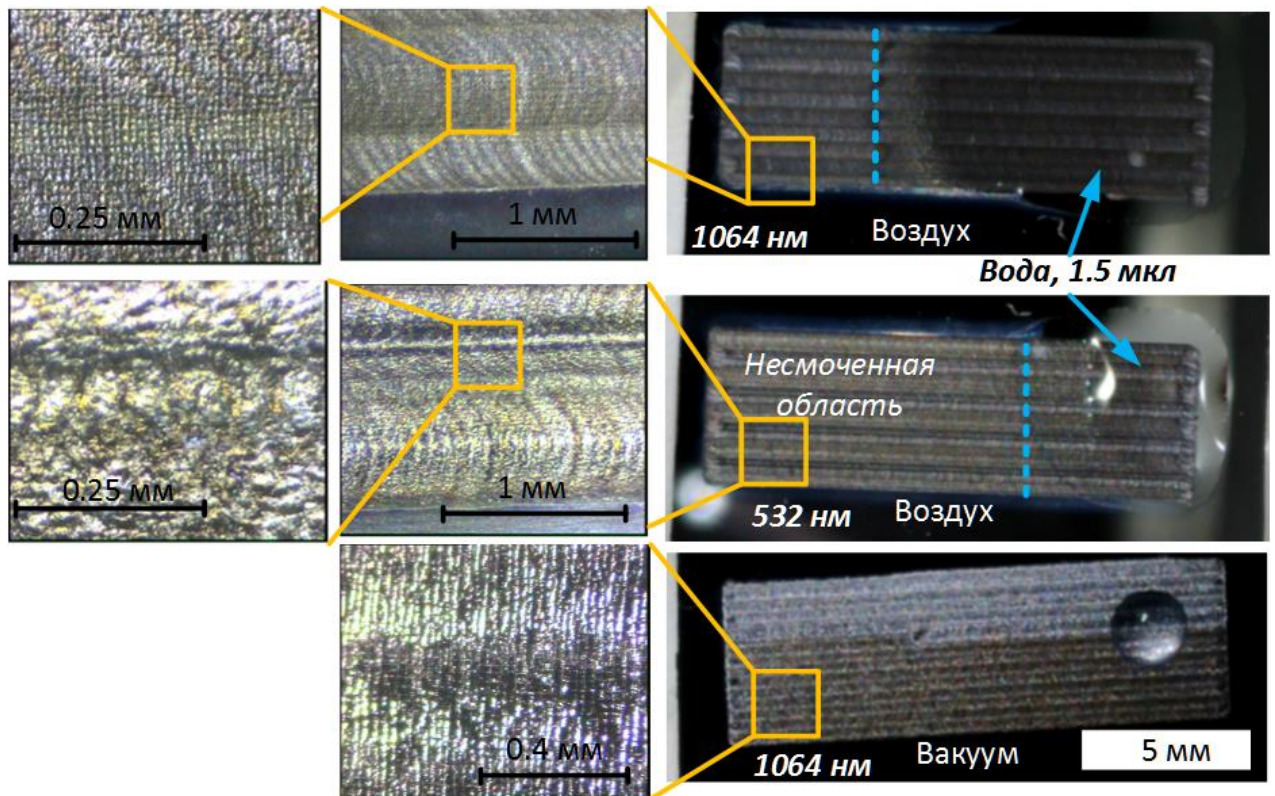


Рисунок 4.14. Сравнение свойств смачиваемости образцов, полученных лазерной обработкой кремния импульсами ИК лазера в воздухе (верхний ряд), импульсами видимого света в воздухе (средний горизонтальный ряд) и импульсами ИК излучения в вакууме (нижний ряд).

Идентичные капли воды были нанесены на правый край каждого образца. Штриховыми линиями показана граница между влажной и сухой областями для образца, полученного на воздухе. Изображения слева показывают морфологию поверхности при большем увеличении.

Адаптировано из работы автора [153].

Стабильность свойств смачивания супергидрофильного кремния обеспечивает его перспективность в задачах интенсификации теплообмена, например, при кипении. Так, было исследовано влияние лазерной обработки кремния, используемого в качестве нагревателя, на кипение в большом объеме. Схема нагревательных элементов представлена на Рисунке 4.15. На одну стороны кремниевой пластины наносилась тонкая пленка оксида индия-олова с серебряными электродами. С обратной стороны поверхность кремния обрабатывалась лазером для достижения супергидрофильного состояния. Площадь обработки составила $21 \times 21 \text{ мм}^2$. Лазерное излучение фокусировалось линзой в пятно диаметром около 0,5 мм (критерий $1/e^2$) для получения плотности энергии 3 Дж/см^2 . Обработанный образец перемещали во время облучения, формируя «змеевидный» рисунок со скоростью сканирования по оси X $0,5 \text{ мм/с}$ и шагом Y $0,3 \text{ мм}$ при частоте 5 Гц. Сканирование повторялось шесть раз, таким образом, полное число лазерных импульсов составило 130 000.

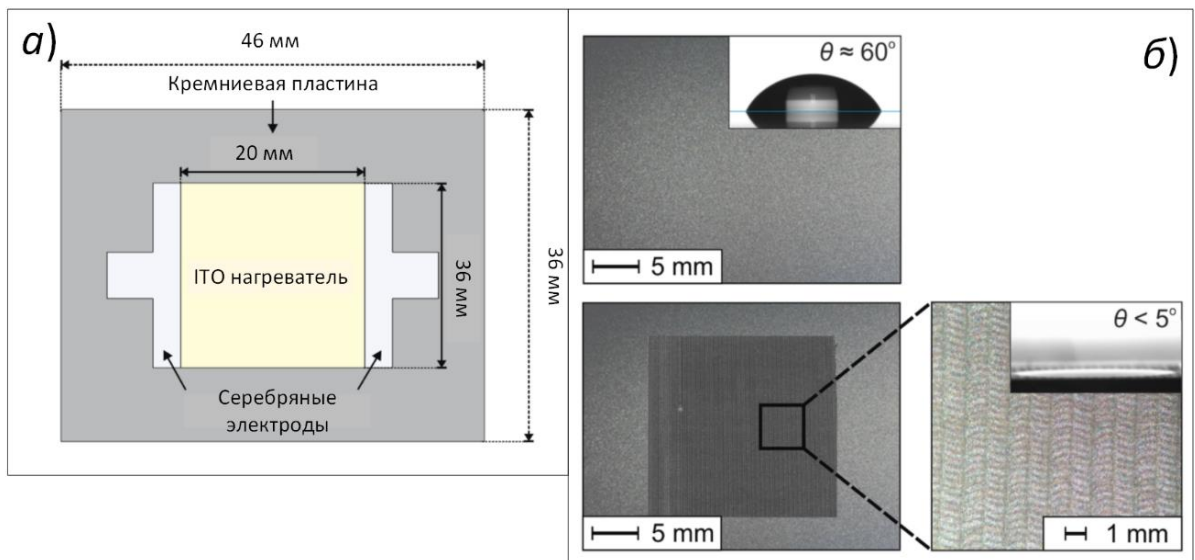


Рисунок 4.15. а) Схема нагревателя, используемая в экспериментах по кипению в большом объеме. б) Снимки поверхности кремния до (сверху) и после лазерной обработки (снизу). На вставках представлено растекание капли воды. Адаптировано из работы автора [187].

На Рисунке 4.15, б представлены изображения поверхности кремния до и после лазерной обработки. Исходная (необработанная) поверхность имеет равномерную матовую текстуру. На обработанной поверхности можно наблюдать линии, связанные с ходом лазерного луча, шириной $\sim 1 \text{ мм}$. Детали морфологии поверхностей изучены методами СЭМ и сканирующей зондовой микроскопии (Рисунок 4.16). Поверхность неполированного кремния до лазерной обработки представляет собой достаточно слоистую структуру с кавернами размером от 10×10 до $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ и глубиной около $1,5 \text{ мкм}$ (Рисунок 4.16, а). Шероховатость поверхности (RMS) составляет $0,68 \text{ мкм}$ по данным анализа 3D-профилей, полученных с помощью сканирующего

зондового микроскопа. В результате лазерной обработки образуются микро- и наноструктуры. Микроструктуры представляют собой микрохолмы пирамидальной формы с размером основания около 10×10 мкм и высотой 3–4 мкм. Эти микрохолмы покрыты пористым слоем наноструктур размером от 10 до 100 нм. Толщина этого слоя составляет около $\sim 0,5$ мкм у основания холмов и около ~ 1 мкм у их вершины. Средняя концентрация атомов кислорода на поверхности при лазерной обработке увеличивается с 0,2 до 16,4 атомных процента. Это свидетельствует о том, что нанопористый слой состоит из оксида кремния.

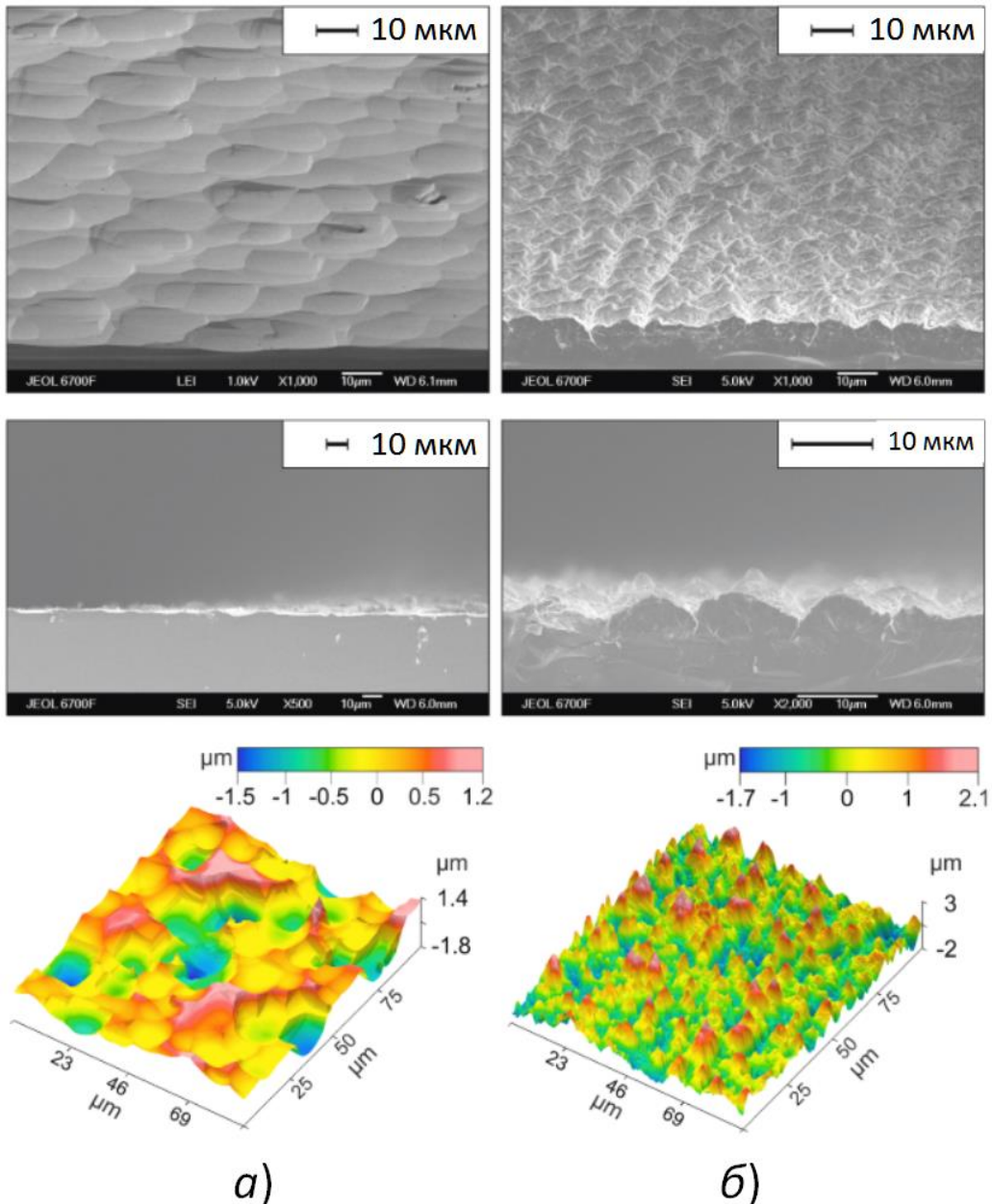


Рисунок 4.16. СЭМ снимки (под углом 45° к поверхности и торцевого среза) и топология кремниевых нагревателей до (а) и после (б) лазерной обработки. Адаптировано из работы автора [187].

Детали экспериментального стенда по исследованию процесса кипения, а также методика определения коэффициента теплоотдачи описаны в работе [187]. Типичные кадры процесса кипения, заснятые на высокоскоростную камеру представлены на Рисунке 4.17. Видно, что в результате лазерной обработки увеличивается количество центров парообразования и уменьшается отрывной диаметр пузырей. В результате изменения динамики кипения в исследованном диапазоне тепловых потоков $11 - 686 \text{ кВт/м}^2$ благодаря лазерной обработке было достигнуто увеличение коэффициента теплоотдачи на $30 - 40\%$ по сравнению с кипением на необработанной поверхности и 234% по сравнению с ультрагладкой поверхностью по данным из работы [409].

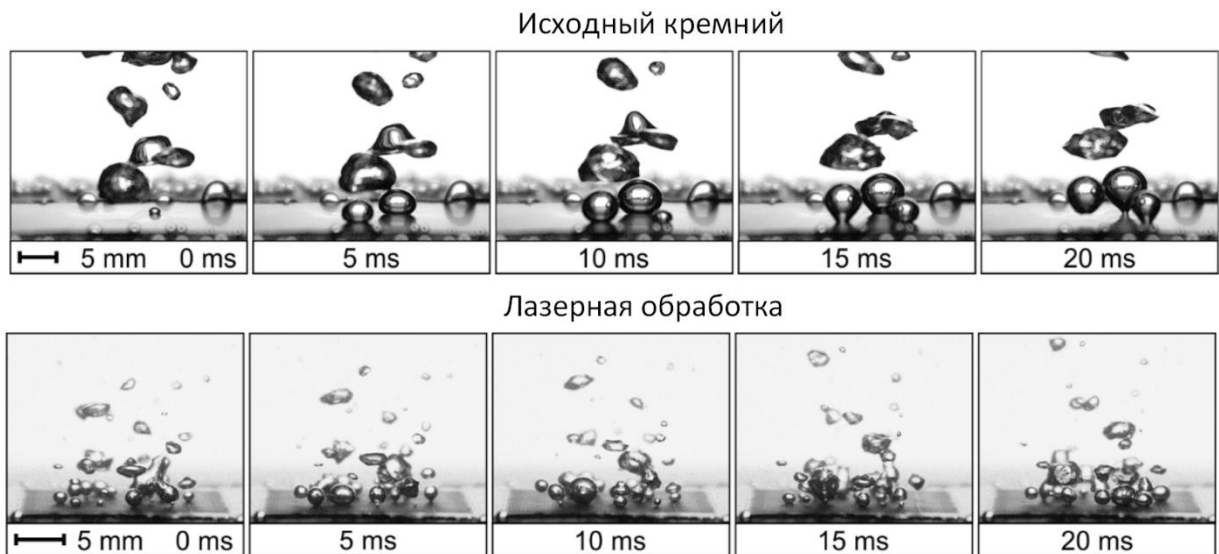


Рисунок 4.17. Кипение воды при плотности теплового потока 67 кВт/м^2 на необработанной (а) и текстурированной лазером (б) поверхности кремния. Адаптировано из работы автора [187].

4.4 Супергидрофилизация металлов. Механизм гидрофилизации

Гидрофилизация поверхности с помощью лазерного воздействия может быть достигнута не только на кремнии, рассмотренном выше, но и на других материалах, в частности металлах. Так, с использованием излучения Nd:YAG лазера была выполнена обработка медной поверхности для достижения супергидрофильных свойств. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 300 мм в пятна с эффективной площадью по критерию $1/e^2 \underline{S}_{\text{eff}} = 0,1 - 0,4 \text{ мм}^2$. Пороговая плотность энергии для медной поверхности при многоимпульсном воздействии была определена экспериментально и составила $\langle F_{\text{th}} \rangle = 0,4 \text{ Дж/см}^2$ для числа импульсов $N = 10$. Эксперименты проведены для $\langle F \rangle = 2 - 10 \text{ Дж/см}^2$, что заведомо в несколько раз превышает порог модификации. Лазер смещался по вертикали и горизонтали, совершая фиксированное

количество импульсов $N = 10$ в одну точку. Область перекрытия пятен K (отношение площади пересечения двух пятен к площади лазерного пятна) задавалась смещением между их центрами по горизонтали Δx и вертикали Δy (далее в работе принято $\Delta x = \Delta y$). Размер облучаемой площади составлял $3 \times 3 \text{ мм}^2$ (Рисунок 4.18). После лазерного текстурирования, поверхности выдерживались в воздухе при атмосферном давлении [410]. Смачиваемость образцов оценивалась путем измерения статического КУС методом сидячей капли в атмосфере. На модифицированную поверхность наносилась капля объемом 2 мкл бидистиллированной воды. Аппроксимация формы капли и соответствующий расчет краевого угла производился круговым и тангенциальным методами, когда лежащая капля достигала равновесного состояния на поверхности. В первом случае в качестве результирующего значения была взята средняя величина между измеренными краевыми углами «слева» и «справа». Отличие между ними составляло около $\sim 5\%$. Измеренные различными подходами значения КУС были в хорошем согласии друг с другом (отличие не более 5%). Для обеспечения надежности и воспроизводимости результатов каждый образец был продублирован не менее 2 – 3 раз, а значения КУС усреднялись по 3 – 4 измерениям. Свойства смачивания поверхностей, модифицированных при одинаковых параметрах обработки, были практически идентичны.

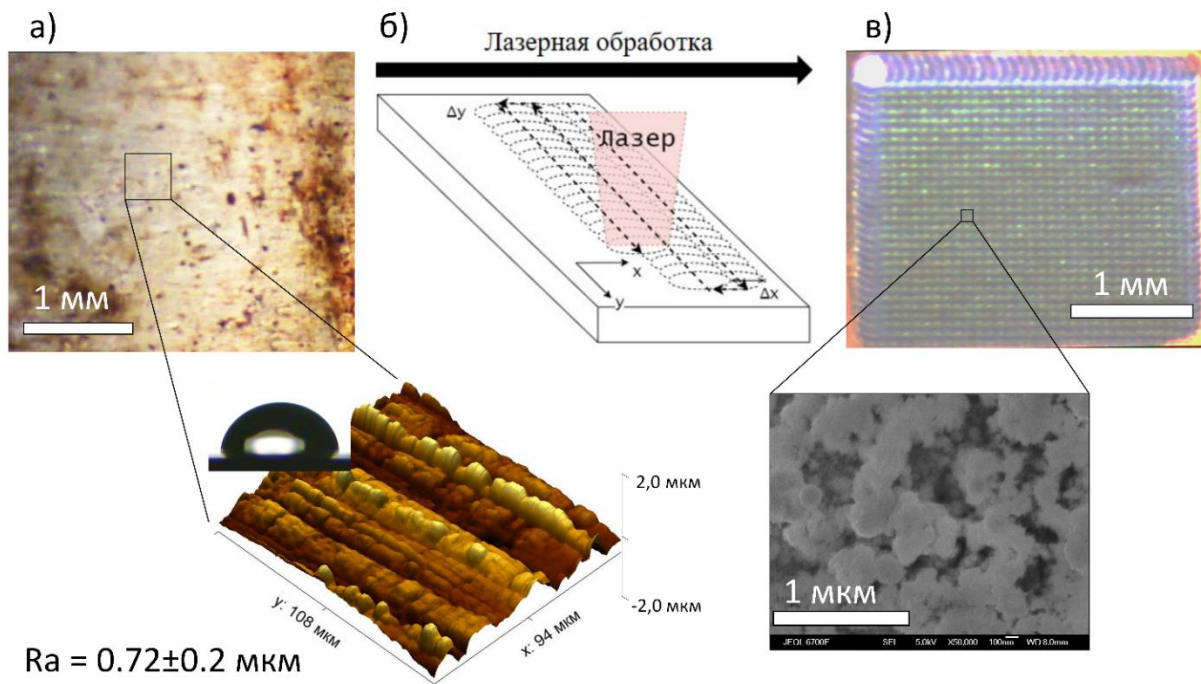


Рисунок 4.18. а) Чистая медная поверхность. На вставке результаты исследования микроструктуры поверхности. б) Схема лазерной обработки меди. в) Медная поверхность после обработки. На вставке СЭМ снимок поверхности. Адаптировано из работы автора [410].

В ходе работы анализировалось влияние параметров лазерного воздействия на свойства смачивания меди. Особое внимание уделялось анализу эволюции КУС при хранении обработанных образцов на воздухе. Значение КУС сразу после лазерного воздействия резко снижалось, и все образцы приобретали гидрофильные или супергидрофильные свойства. Подобное изменение свойств смачивания при облучении меди импульсами с плотностью энергии заметно выше пороговой наблюдали и другие авторы [411]. В отличие от кремниевых пластин после обработки у всех медных образцов с течением времени наблюдалось увеличение КУС. На Рисунке 4.19 представлена зависимость значения КУС от времени хранения образцов, обработанных с двумя различными плотностями энергии лазерного излучения. Для описания динамики гидрофобизации (изменения КУС θ поверхности использовалось выражения [412] $\theta = \theta_{eq}(1 - \exp(-t/\beta))$, где θ_{eq} – предельное значение краевого угла, β – временная константа, соответствующая достижению значения краевого угла $\sim 67\%$ от максимума.

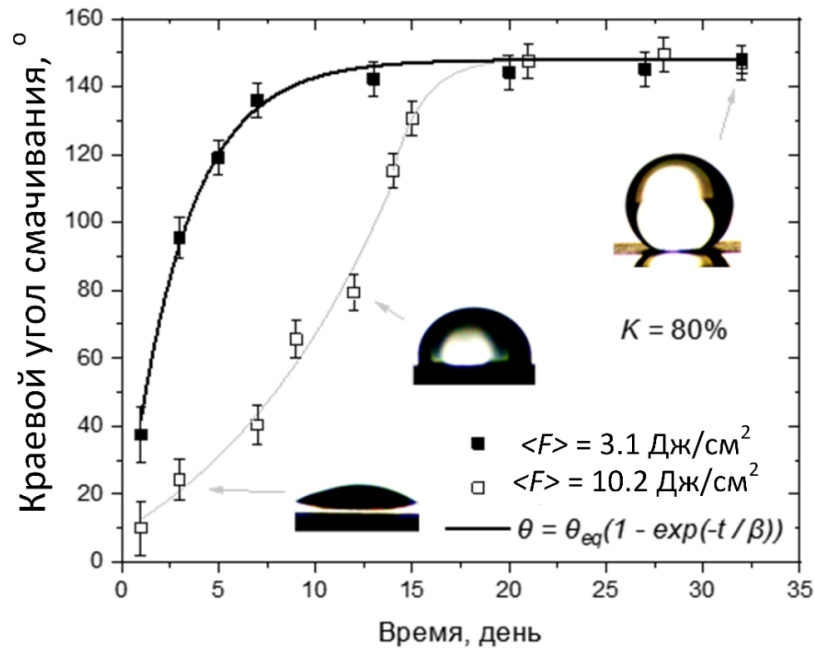


Рисунок 4.19 График эволюции КУС водой медной поверхности после лазерной обработки.

Адаптировано из работы автора [410].

Образец, облученный импульсами с плотностью энергии $\langle F \rangle = 3,1 \text{ Дж/см}^2$, уже через 5 дней демонстрирует выраженные гидрофобные свойства. Для $\langle F \rangle = 10,2 \text{ Дж/см}^2$ гидрофильные свойства сохраняются заметно дольше, а форма кривой не описывается экспоненциальной зависимостью, представленной выше. Однако, итоговое значение $\theta_{eq} \sim 150^\circ$ не зависит от плотности энергии излучения во всем диапазоне рассмотренных значений (Рисунок 4.20, а). Схожие тенденции наблюдали и другие авторы [411,412]. В литературе представлено несколько механизмов, описывающих изменение свойств смачивания обработанной лазером поверхности

со временем. Согласно работам [411,413] исходная гидрофилизация при лазерном воздействии обусловлена образованием CuO , гидрофильные свойства которого усиливаются из-за развития шероховатости согласно соотношению Вензеля. При хранении образцов авторы [411] наблюдали уменьшение содержания кислорода в образцах, что в рамках предложенной авторами физической модели свидетельствует о протекании реакции раскисления с формированием гидрофобного соединения Cu_2O [414]. Нами был проведен элементный анализ образцов методом ЭДС непосредственно после лазерной обработки и спустя неделю хранения в комнатных условиях. В отличие от работы [411] был зарегистрирован рост содержания кислорода на обработанных лазером участках (Таблица 4.2). Вместе с тем, зарегистрировано увеличение процентного содержания углерода. Это согласуется с данными [413] по увеличению числа функциональных групп С-Н и С-С на поверхности меди, обработанной лазером, что приводит к гидрофобизации поверхности [415]. Таким образом, изменение смачиваемости поверхности протекает из-за двух конкурирующих процессов: гидрофилизующего окисления меди и гидрофобизирующего накопления функциональных групп С-Н и С-С. На наноуровне морфология поверхности представляет собой пористую структуру (Рисунок 4.18, в), которая, вероятно, образуется в результате возвращения продуктов абляции на поверхность облучаемого материала [28]. На наш взгляд, именно пористая структура, образованная при обработке в воздухе, обеспечивает хорошее растекания вплоть до супергидрофильных свойств сразу после лазерной обработки. При этом, толщина слоя осаждаемой пористой структуры зависит от плотности энергии лазерного излучения, поскольку для исследуемого диапазона $\langle F \rangle$ число монослоев уносимых за один импульс увеличивается до 10 раз [323]. Чем толще слой переосажденных продуктов абляции тем большее количество органических соединений должно быть накоплено на поверхности для ее гидрофобизации.

Таблица 4.2. Химический состав медной поверхности сразу после лазерной обработки и через неделю.

| Элемент | Масса, % (1 день) | Масса % (7 день) |
|----------|-------------------|------------------|
| Медь | 91.81 | 84.74 |
| Углерод | 3.28 | 5.92 |
| Кислород | 4.74 | 9.23 |
| Примеси | 0.17 | 0.11 |

Была изучена зависимость установившегося через месяц стабильного значения КУС от области перекрытия K (Рисунок 4.20, б). Выявлено, что в отличии от плотности энергии, область перекрытия в значительной мере влияет на достигаемые КУС. При пересечении пятен менее чем на 30%, спустя длительное хранение на воздухе, смачиваемость поверхности возвращается к

исходному состоянию с КУС 87°. Увеличение доли перекрытия пятен приводит к постепенному росту КУС, что согласуется с данными [411].

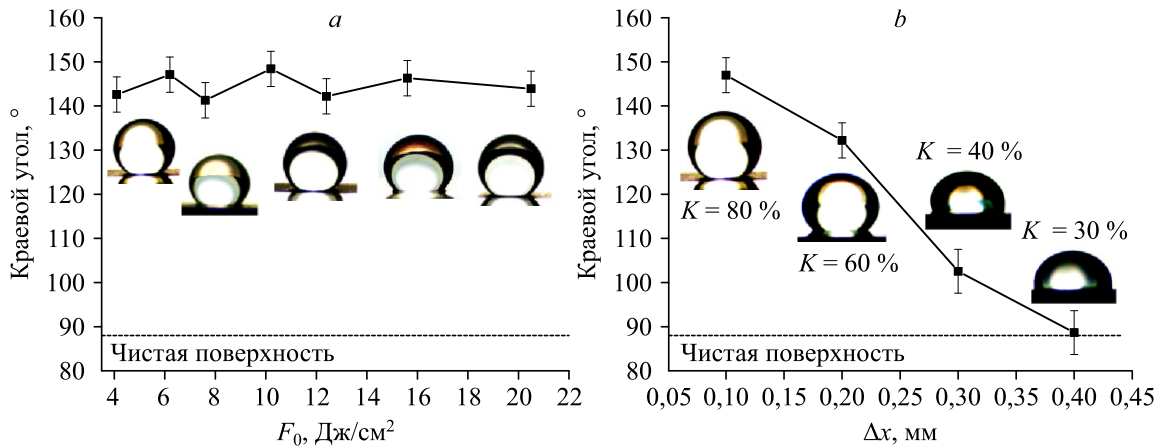


Рисунок 4.20. КУС поверхности меди спустя месяц хранения после лазерной обработки в зависимости от а) плотности энергии лазера, б) шага смещения пучка. Адаптировано из работы автора [410].

Морфология и шероховатость поверхностей, обработанных в различных условиях, представлена на Рисунке 4.21. Изображения представляют собой топографию поверхностей с полем измерения 94×108 мкм, полученную методом наноиндентирования. В результате многоимпульсного лазерного воздействия на поверхности сформировалась достаточно развитая морфология. Увеличение плотности энергии лазерного излучения ожидается приводит к формированию более пологой структуры (см. Рисунок 4.21, а, в). Это согласуется с хорошо известными представлениями о развитии гидродинамических процессов на поверхности расплава, образовавшегося под действием наносекундного лазерного импульса, обсуждаемые в Главе 3 [39,416]. Аналогично объясняется рост характерного размера неоднородностей при уменьшении интервалов Δx и Δy – возрастает общая длительность обработки и полное число лазерных импульсов. Известно, что по мере облучения, из-за накопления дефектов и неоднородностей, уменьшается коэффициент отражения. Другими словами, доля поглощенной энергии каждого последующего импульса возрастает, а, следовательно, увеличивается характерный размер микроструктуры [39,51]. Отметим, что не смотря на отличие в общем виде представленных структур, параметр шероховатости, рассчитываемый как $Ra = \frac{1}{S} \iint z(x, y) dx dy$, где $z(x, y)$ – профиль поверхности, S – площадь измерения, отличается не более чем на 15%. При этом наблюдается уменьшение гидрофобных свойств с увеличением Ra . Тем не менее, полученная топография благоприятна для смачивания материала в режиме Касси-Бакстера [156,417], когда вода не может вытеснить воздух из микрокаверн из-за отталкивающих свойств стенок.

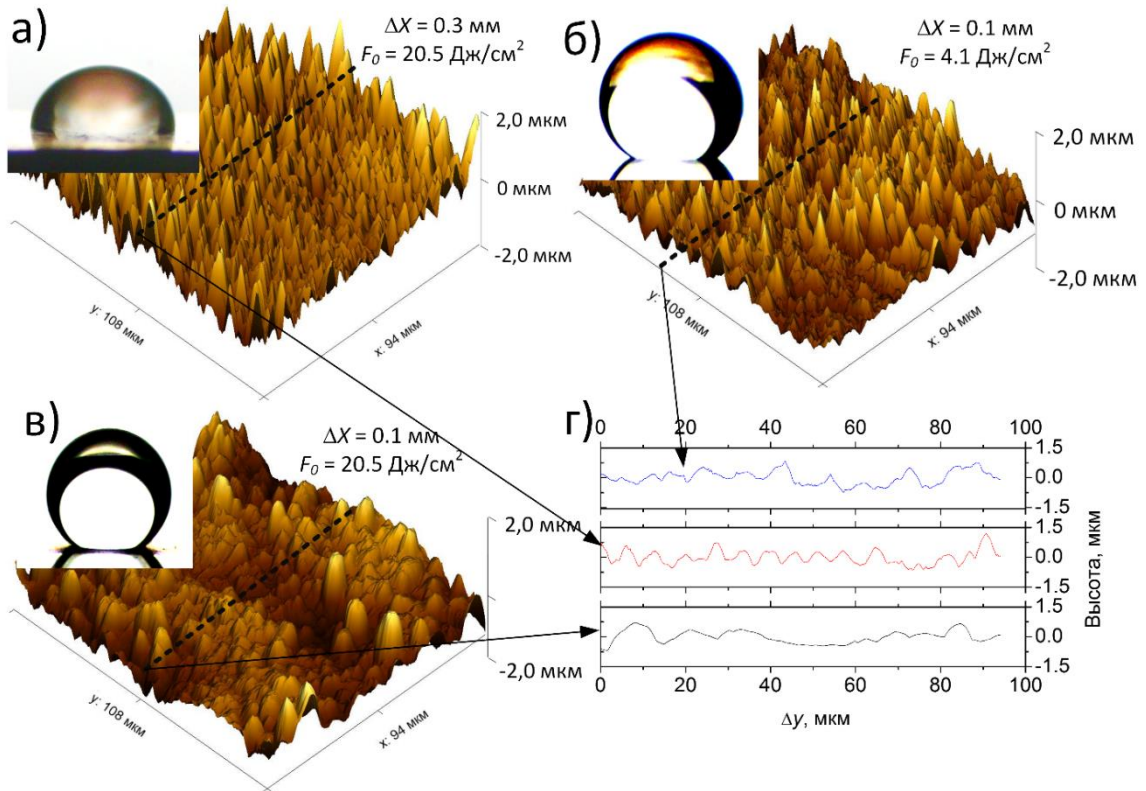


Рисунок 4.21. Топология поверхности после лазерной обработки для различных $\langle F \rangle$ и Δx . а) $\langle F \rangle = 10,2 \text{ Дж/см}^2$, $\Delta x = 0,3 \text{ мм}$, б) $\langle F \rangle = 2 \text{ Дж/см}^2$, $\Delta x = 0,1 \text{ мм}$, в) $\langle F \rangle = 10,2 \text{ Дж/см}^2$, $\Delta x = 0,1 \text{ мм}$. На вставках приведены капли воды на поверхности объемом 2 мкл спустя месяц хранения. На (г) изображены профили поверхностей вдоль пунктирных линий, соответствующих $y = 108 \text{ мкм}$. Адаптировано из работы автора [410].

Зависимости на Рисунке 4.20 могут быть объяснены с точки зрения формирования нанопористого слоя продуктами абляции, возвращающимися на поверхность металла. Кроме плотности энергии, на толщину нанопористого слоя также влияют общее число импульсов и локальное удаление осажденных продуктов следующими друг за другом лазерными импульсами. Оба этих фактора для выбранного режима обработки фактически определяются интервалами смещения $\Delta x = \Delta y$. Действительно, с уменьшением интервалов, возрастает полное число импульсов, поступающих на мишень, поскольку возрастает общее число облучаемых «точек». Важно отметить, что после импульса лазера продукты абляции осаждаются в некоторую область, превышающую по площади область модификации. Каждый последующий импульс *полностью* удаляет осажденные продукты абляции в области, чуть большей, чем область модификации поверхности (так как порог абляции наноструктур ниже, чем для массивного материала), однако, меньшей, чем область их переосаждения. Таким образом, после 10 импульса вокруг первой обработанной точки будет формироваться кольцо из нанопористого слоя (Рисунок 4.22), образованного продуктами абляции, вернувшимися на поверхность (Рисунок 4.18, в).

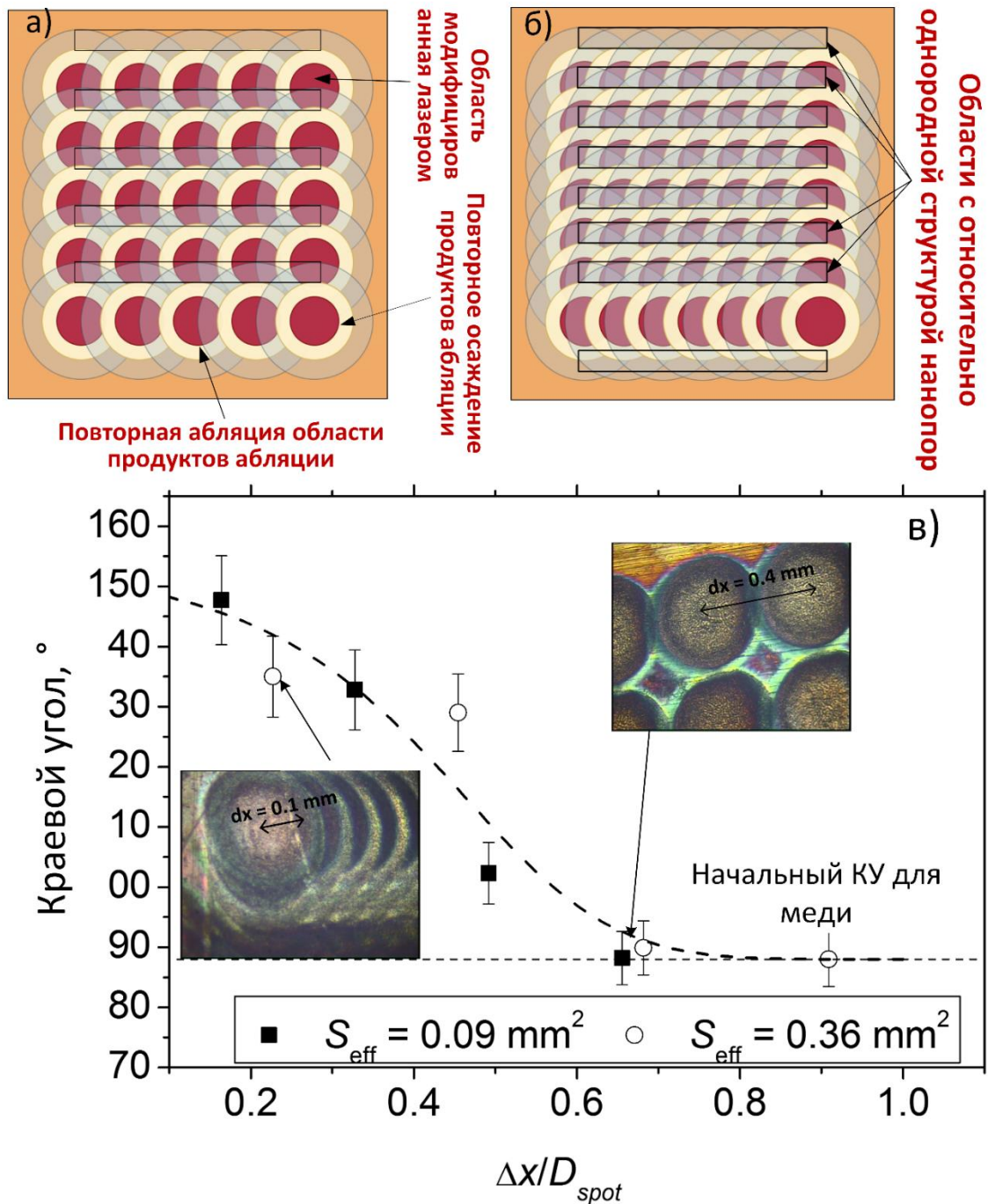


Рисунок 4.22. Схема перекрытия лазерных пятен при обработке с большим (а) и малым (б) интервалами. Красные круги – область модифицированной поверхности меди, для которой $F > F_{th}$; желтые кольца – область, с которой удаляются продукты абляции; полупрозрачные кольца – область накопления продуктов абляции, их наложение вне желтых колец соответствует увеличению толщины нанопористого слоя. в) Зависимость КУС медных поверхностей спустя месяц хранения после обработки лазерными импульсами с различной фокусировкой от относительного интервала смещения пучка $\Delta x/D_{spot}$: ■ – $S_{eff} = 0.09 \text{ мм}^2$, ○ – $S_{eff} = 0.36 \text{ мм}^2$. На вставках представлены снимки поверхности меди после обработки с различным интервалом.

Адаптировано из работы автора [410].

Смещение пучка лазера вдоль одной из координат (для определенности X) приводит, с одной стороны, к локальному удалению части материала, осажденного на предыдущем шаге, с другой – к формированию кольца из продуктов абляции вокруг новой позиции. Процесс будет повторяться шаг за шагом, пока сканирование не остановится в крайнем положении и не произойдет смещение пучка по второй координате (схема наложения пятен представлена на Рисунке 4.22). Лазерная обработка следующего ряда будет, с одной стороны, приводить к частичному удалению продуктов абляции, осажденных, при обработке предыдущего ряда, а с другой – к их накоплению в соседних областях. Итоговая геометрия нанопористой структуры будет сложна (Рисунок 4.22, а) и сильно неоднородна по толщине, однако, выбор достаточно малых интервалов сканирования позволяет формироваться сплошному почти равномерному покрытию (Рисунок 4.22, б). Из представленных выше рассуждений следует, что ключевым параметром с точки зрения формирования равномерной нанопористой структуры является отношение диаметра обрабатываемой области к интервалу смещения пучка $\Delta x/D_{spot}$. Для случая одномодового пучка с гауссовым распределением интенсивности по пространству D_{spot} может быть оценен из соотношения $\frac{\pi D_{spot}}{4} = -\frac{S_{eff}}{2} \ln \frac{F_{th}}{F_0}$. Это подтверждается обобщением данных для различного эффективного лазерного пятна, представленным на Рисунке 4.22, в. Также эти результаты согласуются с анализом состава нанопористого слоя на поверхности лазернотекстурированного кремния, обсуждаемого в предыдущем разделе.

Для проверки выдвинутой гипотезы о ключевой роли переосаждаемых продуктов абляции при гидрофилизации металла был проведен эксперимент по лазерной обработке оловянных мишеней. Поверхность олова обрабатывалась в режиме сканирования, как это было описано выше для меди. Принципиальное отличие заключалась в выборе плотности энергии воздействия на материал – обработка осуществлялась пучками с плотностью энергии 0,5 и 5 Дж/см², что заведомо выше, чем порог модификации материала. Детально тепломассоперенос при лазерном воздействии на олово обсуждается в Главе 5, отметим лишь, что порог абляции, обусловленный испарением олова, составляет $\langle F \rangle \sim 1,5$ Дж/см² (в Главе 5 приведены пиковые значения). Установлено, что в результате лазерного воздействия с малой плотностью энергии (ниже порога абляции) поверхность олова заметно модифицируется, однако, КУС остается неизменным (Рисунок 4.23, а и б). Переход к супергидрофильному состоянию наблюдается исключительно в условиях развитого испарения с поверхности мишени (Рисунок 4.23, в), когда продукты абляции возвращаются на поверхность металла, что подтверждает рассуждения выше, относящиеся к Рисунку 4.22.

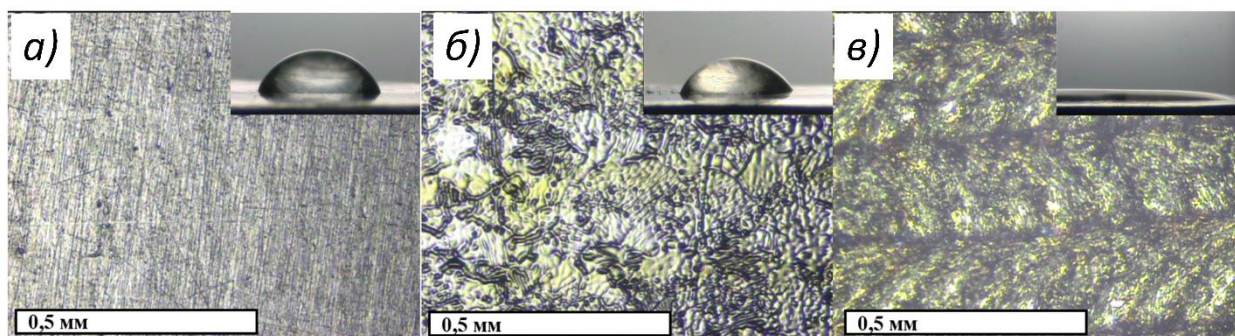


Рисунок 4.23. Снимки поверхности олова а) до лазерной обработки; б) обработка пучками $\langle F \rangle = 0,5 \text{ Дж/см}^2$ в) $\langle F \rangle = 5 \text{ Дж/см}^2$. На вставках представлены снимки 2 мкл воды нанесенный на обработанную поверхность.

4.5 Функционализация супергидрофильных материалов для изменения свойств смачивания

Для изменения свойств смачивания на поверхность наносилось политетрафторэтиленовое покрытие (ПТФЭ) методом HW CVD [418]. Скорость осаждения покрытия составила $0,21 \text{ нм/с}$ [193]. Морфология поверхности до и после нанесения гидрофобизирующих слоев представлена на Рисунке 4.24. Хорошо видно, что пленка ПТФЭ близко повторяет морфологию модифицированного кремния как на микро-, так и на наноуровне. Такое поведение наблюдается для всех толщин пленок в диапазоне $2 - 50 \text{ нм}$. В случае необработанного кремния фторполимерное покрытие было гладким без полостей, пустот и пузырей.

Зависимость КУС смачивания водой от времени осаждения фторполимера для гладких и обработанных лазером кремниевых подложек представлены на Рисунке 4.25. В случае исходно гладкого кремния наблюдается нелинейный рост КУС воды с толщиной фторполимера. Эта зависимость выходит на плато при КУС $\sim 118^\circ$, когда время осаждения больше $\sim 150 \text{ с}$, что соответствует толщине пленки $h \approx 30 \text{ нм}$. Мы считаем, что это критическое значение обусловлено ограничением действия Ван-дер-Ваальсовых сил между молекулами воды и кремнием, экранируемых фторполимерным покрытием. Подобные зависимости наблюдались ранее при послойном нанесении гидрофобных слоев графена на различные материалы [419] и при выращивание гидрофильного слоя оксида на поверхности кремниевой подложке [420]. В этих работах критическая толщина покрытия, при которой достигается полная экранировка (т.е. КУС полностью определяется свойствами покрытия) составляет $\sim 10 \text{ нм}$. При нанесении ПТФЭ покрытия, согласно результатам [421], требуются на порядок более толстые покрытия для достижения полной экранировки.

Кремний, текстурированный лазером

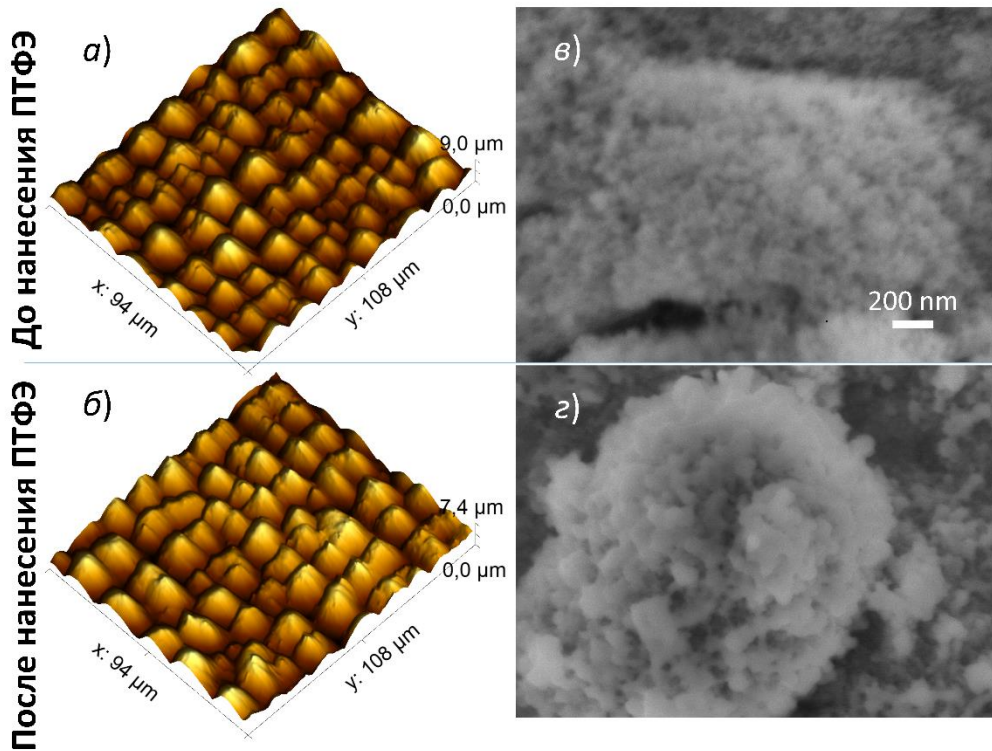


Рисунок 4.24. Морфология поверхности кремния, обработанного лазерным излучением, на микро- (а,б) и наноуровне (в,г) до и после нанесения фторполимерного покрытия.

Лазерная обработка кремния позволила расширить диапазон КУС водой с $55^\circ - 118^\circ$ для исходно гладкого кремния до $\sim 0^\circ - 170^\circ$ (Рисунок 4.25, а). Было проведено сравнение зависимости значений $\cos(\theta)$, где θ – КУС от толщины для обработанной и необработанной поверхностей кремния (Рисунок 4.25, б). Для этого было учтено, что одна и та же масса фторполимера, наносимого на гладкую и текстурированную поверхность, имеет различную толщину. При фиксированной скорости осаждения ПТФЭ соотношение толщин покрытий на обработанной и гладкой поверхностях кремния определяется отношением их площадей r (т.е. величиной шероховатости). В результате лазерной обработки площадь поверхности увеличивается, так как изначально плоская гладкая поверхность кремния становится микроструктурированной и представляет собой массив чередующихся бугорков и впадин. Согласно результатам анализа морфологии поверхности, представленным в [193], значение $r \sim 2$. Таким образом, нанесение фторполимера той же толщины на обработанную поверхность кремния требует вдвое большего времени, чем на гладкий кремний (при условии однородности покрытий по поверхности в обоих случаях). Это объясняет выход на плато КУС водой при вдвое больших временах осаждения ~ 300 с для текстурированного кремния вместо ~ 150 с для исходной подложки (Рисунок 4.25, а). Соответствующая поправка для h была введена при построение

кривых на Рисунке 4.25, б. Полученные экспериментальные данные были описаны соотношением Вензеля [151]:

$$\cos(\theta_r) = r \cdot \cos(\theta), \quad (4.2)$$

где θ_r – КУС текстурированной поверхности, r – ее шероховатость. Наши экспериментальные результаты находятся не только в качественном, как обсуждалось в работах [154,155], но и в количественном согласии с аналитической зависимостью (4.2) (Рисунок 4.25, б). Отметим, что при определении r учитывалась только микрометровая шероховатость поверхности. Полученное хорошее согласие свидетельствует о том, что смачивание в режиме Касси-Бакстера не реализуется, другими словами, обеспечивается гомогенный контакт между твердой стенкой и жидкой фазой, несмотря на достаточно высокие достигаемые значения КУС. Подобные состояния в литературе именуется эффектом лепестка розы, когда на микро/наноструктурированной поверхности реализуется супергидрофобное состояние с высокой адгезионной силой [157]. Морфология поверхности кремния на Рисунке 4.24, весьма схожа с топологией лепестка розы [157].

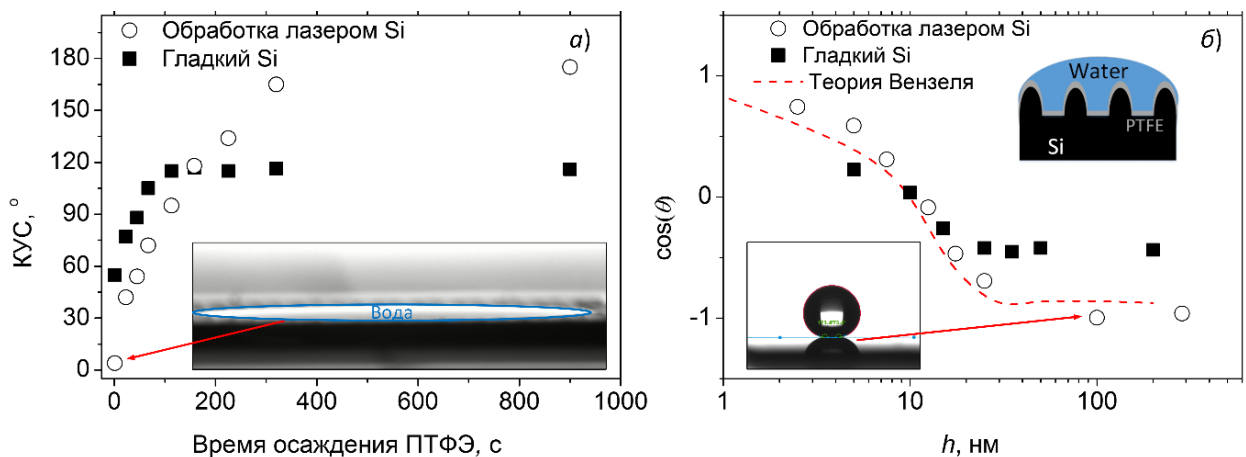


Рисунок 4.25. а) Зависимость КУС воды от времени осаждения фторполимера. (б) Зависимость косинуса КУС водой от толщины фторполимера. На вставках представлены изображения капли на супергидрофильной (а) и супергидрофобной (б) поверхностях. Штриховая линия на (б) представляет собой зависимость $\cos(\theta)$ для обработанной лазером поверхности, рассчитанную по теории Вензеля из соотношения (4.2). Адаптировано из работы автора [193].

На Рисунке 4.26 приведено сопоставление экспериментальных значений краевого угла смачивания с результатами моделирования, представленными в работе [422]. Авторы [422] варьировали в модели потенциал взаимодействия воды с твердой поверхностью A_{ws} и Roughness Factor (RF), который соответствует r в аналитической модели (4.2). Послойное напыление ПТФЭ постепенно ослабляет потенциал взаимодействия воды с молекулами подложки, другими словами, толщина ПТФЭ коррелирует с потенциалом взаимодействия A_{ws} из [422]. В результате

такого подхода наблюдается отличное согласие между экспериментальными значениями КУС для гладкого кремния (Рисунок 4.26, синие точки) и расчетом из [422] для $RF = 1$. Отметим, что при достижении толщины покрытия ~ 30 нм достигается полная экранировка поверхности, а КУС становится равен значению для массивного фторполимера $\sim 120^\circ$ [142,423]. В данных условиях на гладком кремнии формируется стабильное покрытие с гидрофобными свойствами [418,424]. Дальнейшее увеличение толщины покрытия не приводит к изменению свойств смачивания, чем и объясняется расхождение с расчетами в области $A_{ws} > -15$. Экспериментальные данные для кремния, обработанного лазерным излучением, попадают в область, ограниченную расчетными кривыми для $RF = 1,82$ и $2,64$ из [422]. Таким образом, из полученного согласия следует, что практически во всем диапазоне рассматриваемых КУС материал смачивается в режиме Вензеля. Исключением является только поверхность с $КУС > 155^\circ$. Необходимо отметить, что недавние исследования показали, что на режим смачивания влияет не только RF , но и тип морфологии поверхности. В частности, согласно [425] переход к смачиванию в режиме Вензеля легче достигается на пирамидальной поверхности (как в нашем случае), нежели на прямоугольной (принято в расчетах [422]).

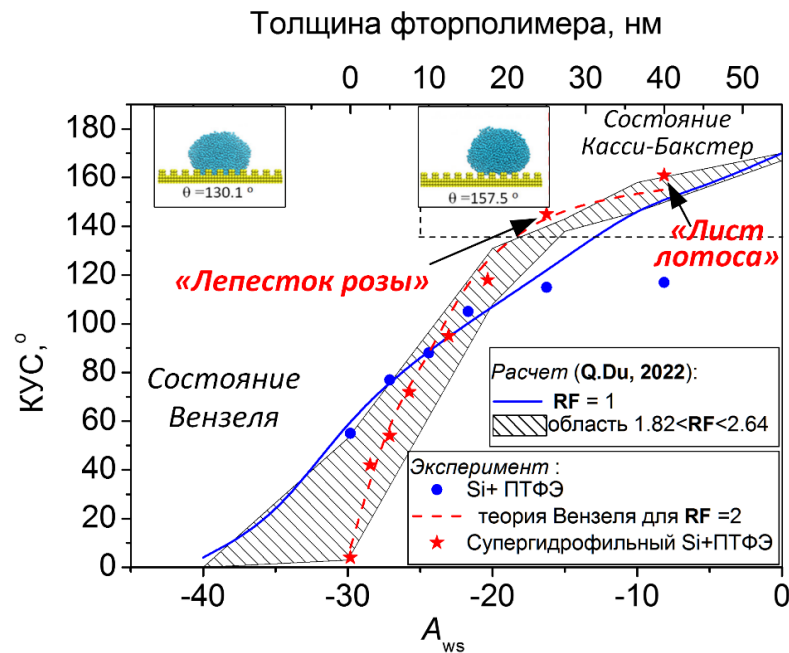


Рисунок 4.26. Зависимость КУС от толщины фторполимерного покрытия и потенциала взаимодействия с поверхностью – сравнение наших экспериментальных данных и результатов расчетов из [422]. Кружки и звездочки – экспериментальные данные зависимости КУС от толщины фторполимера, нанесенного на гладкий и лазернотекстурированный кремний, соответственно. Пунктирная линия – уравнение Вензеля (4.2) для $r = 2$. Сплошная линия – результаты расчета из [422] для гладкой поверхности (коэффициент шероховатости $RF = 1$). Штрихованная область – площадь, ограниченная расчетными кривыми для $RF = 1,82$ и $2,64$ из [422].

4.6 Взаимодействия капель воды с поверхностью с различной смачиваемостью

Вопрос влияния топологических характеристик поверхности на процесс растекания капли продолжает интенсивно изучаться, поскольку сегодня существуют надежные способы контролировать шероховатость поверхности [137,426] или создавать периодические структуры с различным пространственным распределением [427–431]. Заметно меньше работ посвящено исследованию динамики растекания жидкости по поверхности с различной смачиваемостью, но постоянной морфологией, за исключением результатов, полученных с использованием разных жидкостей [426,432–434]. В работе [435] было рассмотрено влияние смачиваемости поверхности на растекание капель воды в широком диапазоне чисел Вебера $We = 0-3000$ (хотя данные в работе начинаются со значения $We = 80$). Рассматривались гидрофильные, гидрофобные и супергидрофобная поверхности для КУС $30 - 150^\circ$. В работе [436] рассмотрено падение капель на поверхности в диапазоне КУС $5 - 134^\circ$, причем изменение смачивания достигалось при УФ воздействии на оксид титана, что предполагает сохранение морфологии поверхности. Показано, что для супергидрофильных поверхностей динамика растекания также зависит от текстуры материала, которая определяет скорость растекания, в частности, отрыв вторичных капель возможен только для случая, когда скорость растекания выше скорости падения капли. Таким образом, в литературе практически нет работ, в которых рассмотрено взаимодействие капли воды с поверхностями, обладающими идентичной морфологией, но различным КУС в диапазоне от супергидрофильности до супергидрофобности. Описанный выше подход позволяет решить эту задачу. Так, были проведены эксперименты по изучению растекания воды по поверхности с различным краевым углом смачивания (схема установки описана в Главе 2, пп. 2.2.6). Было синтезировано 6 поверхностей с различными свойствами смачивания (Таблица 4.3). На Рисунке 4.27, а представлены снимки растекания капли воды диаметром 2,3 мм, падающей на поверхности с различным КУС со скоростью 0,3 м/с в момент контакта, что соответствует безразмерным критериям $We = 3$, $Re = 775$, $Bo = 0,73$.

Таблица 4.3. Смачиваемость образцов от толщины фторполимера. АСА – натекающий КУС, RCA – оттекающий КУС.

| Образец | АСА,° | RCA,° | Толщин ПТФЭ, нм |
|---------------|-------|-------|-----------------|
| Поверхность 1 | <5 | <5 | 0 |
| Поверхность 2 | 22 | 5 | 2 |
| Поверхность 3 | 50 | 17 | 5 |
| Поверхность 4 | 90 | 20 | 12 |
| Поверхность 5 | 145 | 22 | 25 |
| Поверхность 6 | 161 | 159 | 40 |

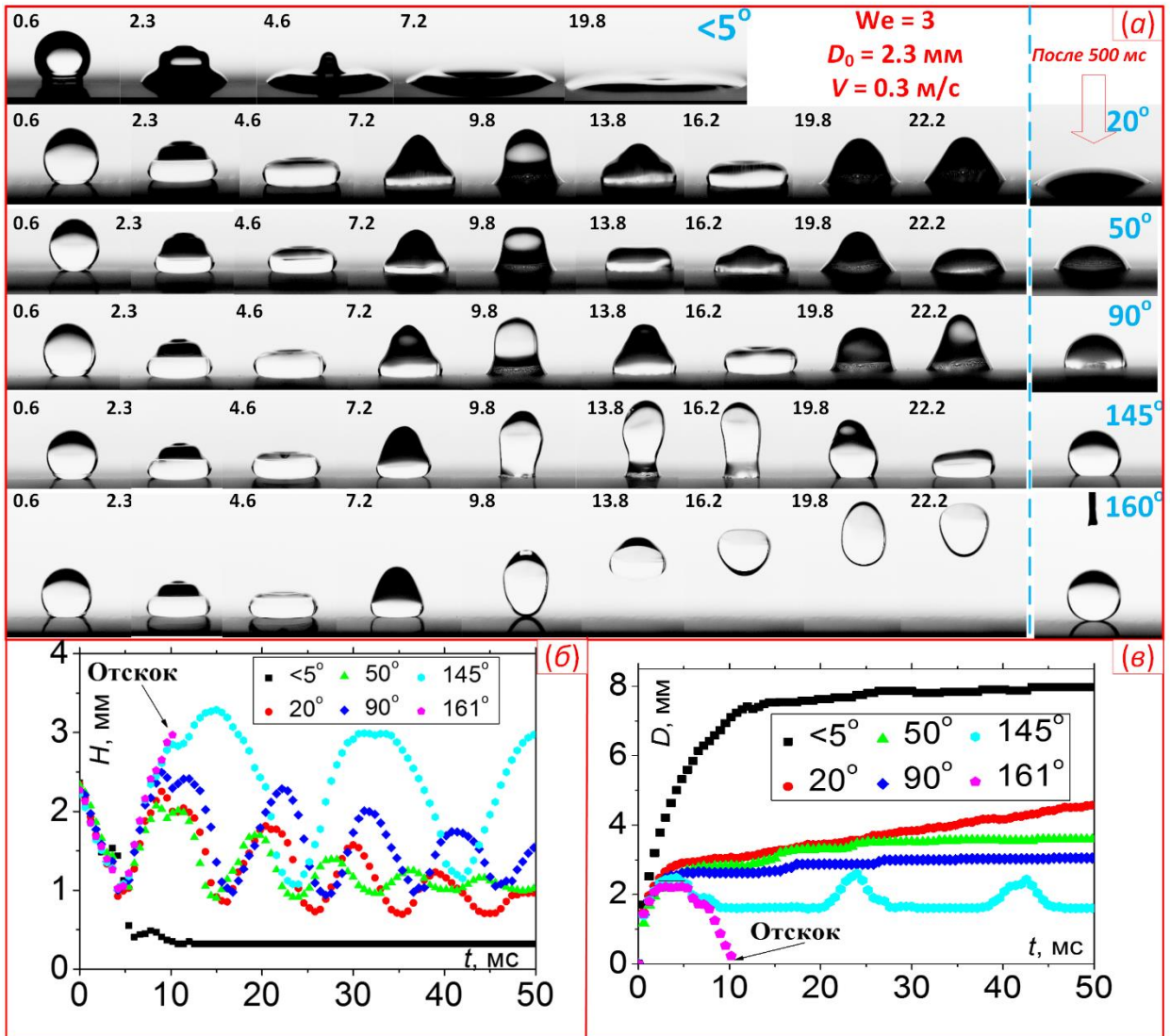


Рисунок 4.27 (а) Снимки падения капли $D_0 = 2,3$ мм на поверхности с различным КУС для $We = 3$, числа черным цветом – момент времени в мс. (б) Изменение высоты капли жидкости и (в) диаметра контактной линии со временем. Краевые углы $<5^\circ$ (■), 20° (●), 50° (▲), 90° (◆), 145° (●), 161° (◆)

На основании развертки динамики падения капли, в ней можно выделить несколько этапов. Первый – инерциальный, продолжительностью < 3 мс. При контакте с подложкой формируется капиллярная волна, которая распространяется по поверхности жидкости и деформирует каплю в пирамидальную структуру [437]. На этом этапе форма капли определяется только числом Вебера (скоростью падения) и слабо зависит от типа используемой подложки. Исключение составляет лишь супергидрофильная поверхность, для которой при малых $We < 3$ скорость движения контактной линии превышает скорость латерального растекания капли. Однако, это слабо влияет на динамику изменения высоты капли H . За инерциальным этапом следует вязкое растекание, вплоть до момента достижения максимального латерального размера капли. Для всех

исследуемых образцов, кроме супергидрофильного, поведение капли качественно схоже. Для супергидрофильности мы видим постепенное растекание жидкости, а для остальных случаев наблюдается формирование торообразной структуры, т.е. центральная часть капли погружается относительно ее боков. При этом, некоторое влияние характеристик смачивания подложки проявляется в динамическом КУС (Рисунок 4.27, $t = 4.6$ мс).

Для супергидрофильного случая в начале вязкого режима течения наблюдается достижение локального максимума на зависимости $H(t)$. В основе этого процесса лежит тот же механизм, что и при отрыве капельки при ультрабыстром растекании, описанном в работе [436]. При малых $We < 0,1$ мы также наблюдали эмиссию капель с поверхности супергидрофильного материала. Вязкостный этап заканчивается, когда капля на подложке достигает своего максимального латерального размера, что определяется областью, на которой происходит пиннинг капли к поверхности. Далее реализуется стадия обратного течения или ретракции (в иностранной литературе retraction stage). Для гидрофильных поверхностей динамика движения жидкости на этом этапе качественно схожа, хотя отличие в динамическом КУС уже более выражено (Рисунок 4.27, $t = 7,2$ мс). Для гидрофобной поверхности возвратное течение некоторое время совпадает с супергидрофобным материалом. Однако, если для последнего наблюдается уменьшение контактной линии вплоть до отрыва, то у гидрофобных происходит пиннинг капли к поверхности. Для гидрофильных материалов диаметр контактной линии меняется слабо на этапе ретракции. Для значения высоты капли можно видеть постепенно затухающие колебания. Частота колебаний определяется КУС, хотя динамика капель практически идентична. Медленнее всего происходит затухание на гидрофобной поверхности с высокими адгезионными свойствами, после затухания КУС становится близок к 145° , как и регистрировалось при измерениях на KRUSS DSA 100.

Принципиального отличия в поведении капель в зависимости от ее начального диаметра не наблюдалось, что видно из Рисунка 4.28, а, на котором сопоставлена динамика изменения высоты капли от времени для трех размеров. Установлены времена t^* , на которых реализуется инерциальное течение – для этого этапа характерно совпадение изменения высоты капли от времени для супергидрофильного и супергидрофобного материалов (так и для промежуточных углов). Причем эти времена (Рисунок 4.28, б) не зависят от скорости падения капли и определяются только ее размером (по крайней мере для $We < 30$). Этот момент времени удобен для сопоставления данных из различных источников и верификации расчетных результатов. Ожидаемо, что зависимость t^* от D_0 имеет степень $3/2$ как инерциально-капиллярное число [438]

$t_c = \sqrt{\frac{\rho R_0^3}{\sigma}}$ (Рисунок 4.29, а). Данное выражение получено в задаче Герца о деформации шара о поверхность, решение которой определяет характерное время растекания капли [439]. Этому

моменту времени соответствует достижение максимального растекания капли или минимальная высота. В эксперименте мы не можем регистрировать точно момент достижения минимума высоты центра капли, поскольку он закрывается ламелью (см. Рисунок 4.27, $t = 4,6$ мс), поэтому на Рисунке 4.28,а наблюдается плато в области перехода от вязкого растекания к возвратному течению на этапе 4 – 5 мс (для $D_0 = 2,3$ мм). Также степени $3/2$ подчиняется и зависимость от D_0 момента времени t_b отскока капле от супергидрофобной поверхности [439].

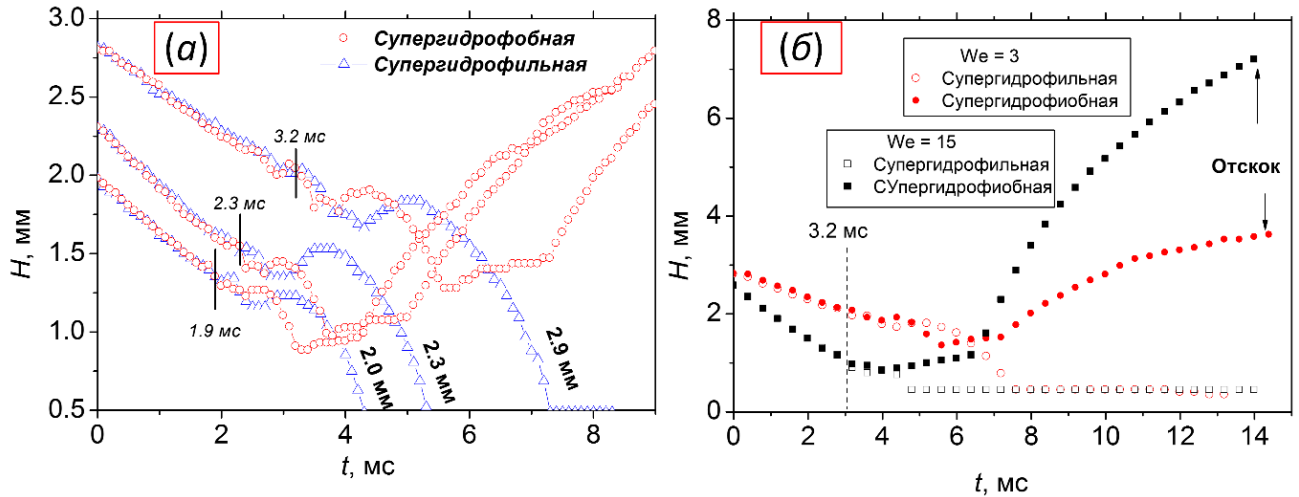


Рисунок 4.28. а) Изменение высоты капле разного диаметра при воздействии на супергидрофобные и супергидрофильные поверхности, $We = 3$. б) Эволюция высоты капле для $We = 3$ и 15 , диаметр капле $D_0 = 2,9$ мм.

Значения t^* использованы для обобщения полученных данных и сопоставления с работами других авторов. Так, на Рисунке 4.29, б продемонстрировано, что в приведенных координатах динамика растекания капле различных размеров идентична как при падении на супергидрофильную, так и на супергидрофобную поверхность. Схожий подход предложен в работе [440]. Для супергидрофильных материалов в этот момент времени фиксируется локальный минимум (для $We < 10$) или выход на плато ($We > 10$), в то время как времена t_c и t_b слабо применимы. В частности, для малых чисел $We < 3$ при достаточно больших скоростях растекания (превышающих скорость падения) в области $t < t_c$ наблюдается локальный рост высоты капле [441], который может приводить к отрыву вторичных капле, зарегистрированный в [436] при $We \sim 0,1$. Сопоставление динамики растекания капле, падающих на различные поверхности, с имеющимися в литературе данными представлено на Рисунке 4.30, список источников и условия проведения эксперимента приведены в Таблице 4.4.

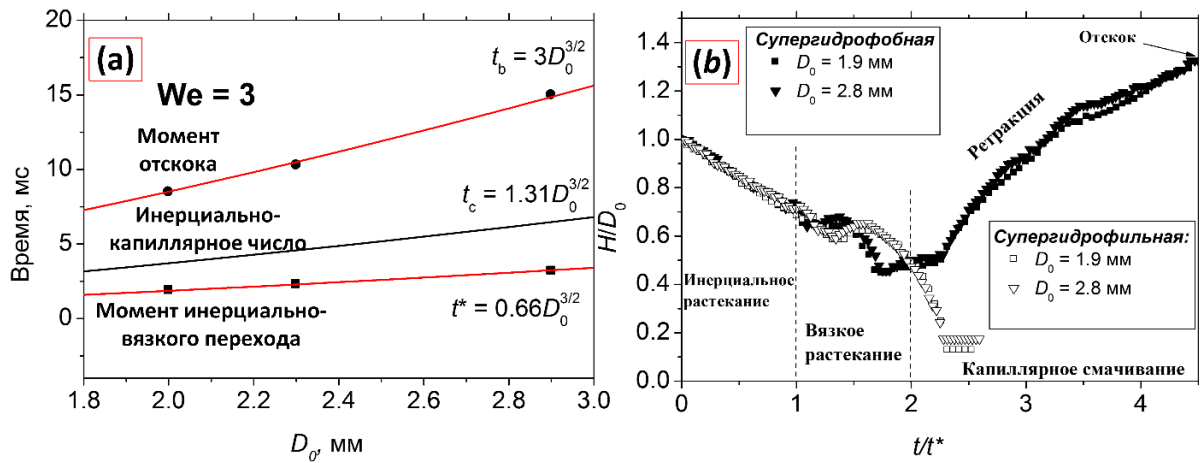


Рисунок 4.29. а) Зависимость момента времени инерционно-вязкого перехода t^* , инерционно-капиллярного числа t_c и момента времени отскока капли t_b от диаметра. б) Сопоставление экспериментальных результатов для $D_0 = 2$ и 2,9 мм в обобщенных координатах, $We = 3$.

В литературе отсутствуют данные о динамике растекания капель воды на супергидрофильных поверхностях при $We = 3$, однако, сопоставления с данными из [442] демонстрируют хорошее согласие при $We \sim 17$ (Рисунок 4.30, а). На Рисунке 4.30, б представлено сопоставление динамики контактной линии для капель, падающих при $We = 1,5 - 3$ на текстурированную лазером поверхность с КУС 20° , поверхность с лесом из углеродных нанотрубок с КУС 29° [443] и гладкие поверхности из работ [438,444]. Растекание на текстурированных поверхностях имеет идентичный характер, отличие в максимальном растекании может быть объяснено небольшой разницей в КУС и We . При этом в движении контактной линии по гладким и текстурированным поверхностям наблюдается существенное отличие на этапе вязкого растекания ($t/t^* > 1$): во-первых, из-за затекания жидкости в текстуру колебания контактной линии отсутствуют, во-вторых, выход к равновесному значению требует значительного времени, что может быть связано с ограниченной скоростью проникновения воды в структуру материала. При больших КУС (т.е. при больших толщинах фторполимерного покрытия) латеральное движение капли по текстурированным поверхностям ограничивается областью пиннинга, достигаемого к концу инерциального этапа (Рисунок 4.30, в), в то время как на гладких поверхностях происходят колебания. Хотя уже при $t/t^* > 6$ диаметры контактных линий близки для всех рассмотренных поверхностей. Данные для падения капель на супергидрофобные поверхности качественно близки (Рисунок 4.30, г). Примерно в одно и тоже время достигается максимум растекания и отрыв капель от поверхности при условиях, что она смачивается в режиме Касси-Бакстера. В работе [444] было показано, что переход между режимами смачивания Касси-Бакстера и Вензеля изменяет динамику движения жидкости на стадии ретракции (STeFlon Рисунок 4.30, г), что приводит к более позднему отрыву капли и частичному прилипанию жидкости к поверхности.

Таблица 4.4. Источники экспериментальных данных для сравнения динамики растекания капель воды по поверхностям с различным смачиванием. АСА – натекающий угол смачивания в °, RCA – оттекающий угол смачивания в °, SCA – равновесный угол смачивания в °.

| Источник | We | D_0 , мм | Тип поверхности | АСА | RCA | SCA |
|--------------------------------|-------------|------------|---|-----|-----|-----|
| S. Dash, et. al. (2011), [428] | 2,8 | 2.2 | Поверхность с одномасштабной шероховатостью (SR3) | 155 | 122 | 144 |
| S. Dash, et. al. (2011), [428] | 2,8 | 2.2 | Поверхность с двухмасштабной шероховатостью (DR3) | 165 | 155 | 166 |
| S. Lin 2018, et.al. [438] | 2 | 2,3 | Фрактальная сеть гидрофобизированных частиц кварца на чистых предметных стеклах (surface 5) | 163 | 159 | 161 |
| F. Wang, et.al. 2020, [444] | 4 | 2.5 | Шлифованный тефлон (STeflon) | 146 | 137 | |
| F. Wang, et.al. 2020, [444] | 4 | 2.5 | Супергидрофобный раствор NeverWet на чистом стекле (SGlass) | 158 | 153 | |
| S. Lin 2018, et.al. [438] | 2 | 2,3 | Силанизированные кремниевые пластины (surface 4) | 111 | 100 | 106 |
| F. Wang, et.al. 2020, [444] | 4 17 | 2.5 | Кремний | 92 | 74 | - |
| F. Wang, et.al. 2020, [444] | 4 | 2.5 | Стекло | 46 | 21 | - |
| S. Lin 2018, et.al. [438] | 4 | 2.5 | Кремний | 31 | - | 27 |
| B. Farshchian [442]* | 19 | 2.3 | Наночастицы, обработанные плазмой, на ПММА | - | - | 9 |
| W. Ding, et.al. 2022 [431]** | 10,5 | 2 | Силанизированные гладкие микроконусы на поверхности кремния (SP8H20) | - | - | 93 |
| W. Ding, et.al. 2022 [431]** | 10,5 | 2 | Силанизированные гладкие микроконусы на поверхности кремния (SP8H20) | - | - | 134 |
| W. Ding, et.al. 2022 [431]** | 10,5 | 2 | Силанизированные шероховатые микроконусы на поверхности кремния (RP8H27) | - | - | 159 |
| M. Zhou, et.al. 2021[443] | 1,5 17,7 | 2 | Лес из углеродных нанотрубок, обработанный плазмой (Substrate 1) | - | - | 29 |
| M. Zhou, et.al. 2021[443] | 1,5 17,7 | 2 | Лес из углеродных нанотрубок, обработанный плазмой (Substrate 2) | - | - | 84 |
| M. Zhou, et.al. 2021[443] | 1,5 17,7 | 2 | Лес из углеродных нанотрубок, обработанный плазмой (Substrate 3) | - | - | 147 |

* Нам не удалось найти данных о падении капли на супергидрофильных поверхностях для $We = 3$, поэтому приводим сопоставление для $We = 19$.

** В работе W. Ding, et.al. 2022 [431] изменение смачиваемости достигалось либо изменением текстуры, либо составом жидкости. Углы 134° и 159° получены для объемной смеси вода-этанол 35 %, угол 93° – для смеси 67 %.

Особое внимание уделено контакту капли с Поверхностью 5 (Рисунок 4.31) с высокими адгезионными характеристиками. Капля значительное время ведет себя также как на супергидрофобной поверхности вплоть до $t/t^* \sim 3,5$, пока не произойдет пиннинг контактной линии, что препятствует отскоку. Сложно точно определить в какой момент происходит пиннинг капли к поверхности, однако, в отличие от $\text{KUC} \sim 90^\circ$ область прилипания чуть меньше диаметра капли, т.е. он может реализоваться как на инерциальном этапе, так и позднее. Например, в работе [429] авторы сообщают о двух типах перехода в зависимости от We между режимами смачивания Касси-Бакстера и Вензеля на различных этапах растекания. В первом случае пиннинг жидкости реализуется на инерциальном этапе, во-втором – (при меньших числах Вебера) на этапе ретракции.

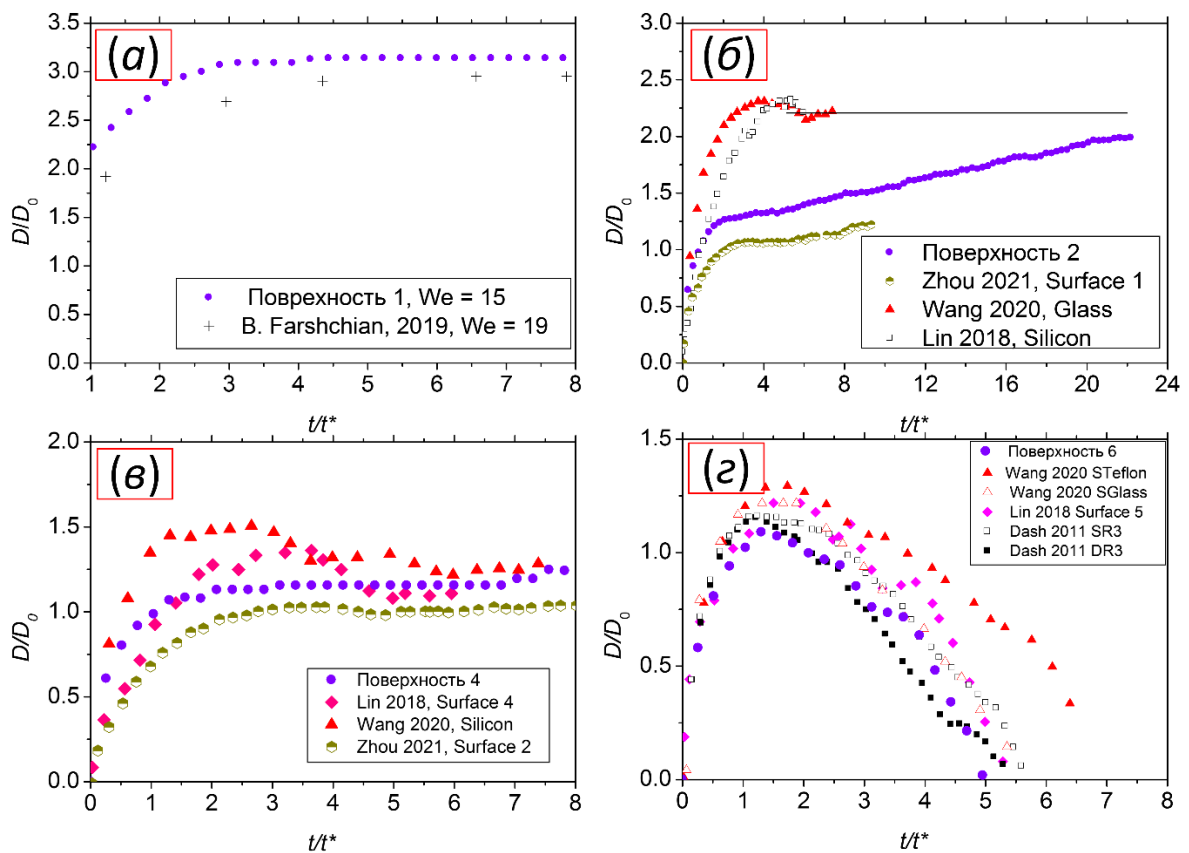


Рисунок 4.30. Сопоставление экспериментальных данных о динамике растекания капель воды, падающих на поверхность (а) Супергидрофильные поверхности при $We = 15 - 19$ (б) с $\text{KUC} = 20^\circ - 40^\circ$ при $We = 1,5 - 4$, (в) $\text{KUC} = 84^\circ - 110^\circ$, $We = 1,5 - 4$, (г) Супергидрофобные поверхности $\text{KUC} = 140^\circ - 160^\circ$, $We = 2 - 4$.

На Рисунке 4.31 приведено сопоставление динамики контактной линии для $We = 11$ при контакте капель с Поверхностями 4, 5, 6. Отметим, что в отличие от Рисунке 4.30, на Рисунке 4.31, а данные по оси ординат приведены к максимальному растеканию капли D_m , а по оси абсцисс к моменту отскока капли от супергидрофобной поверхности $t_b = 10,2$ мс. Это сделано

для прямого сопоставления с результатами работы [431], в которой исследовалось растекание жидкости при падении на поверхность кремния с наноструктурированными микроконусами. Авторы отмечают, что затекание жидкости в структуру приводит к принципиальному отличию в поведении капли на этапе ретракции в сравнении с гладкой поверхностью, что наблюдается и в наших экспериментах. В [431] изменение КУС достигалось либо при изменении текстуры поверхности (создавалась нанопористая структура на микроконусах), либо при смешении воды с этанолом. Показано, чем выше статический КУС, тем раньше произойдет отскок с супергидрофобной поверхности, что согласуется с результатами сопоставления на Рисунке 4.30, г. Также, несмотря на отличие в жидкостях и типах структур (Рисунке 4.31, а), динамика растекания капель воды по нашим поверхностям с различным КУС (но не морфологией) идентична результатам из [431] для близких значений КУС.

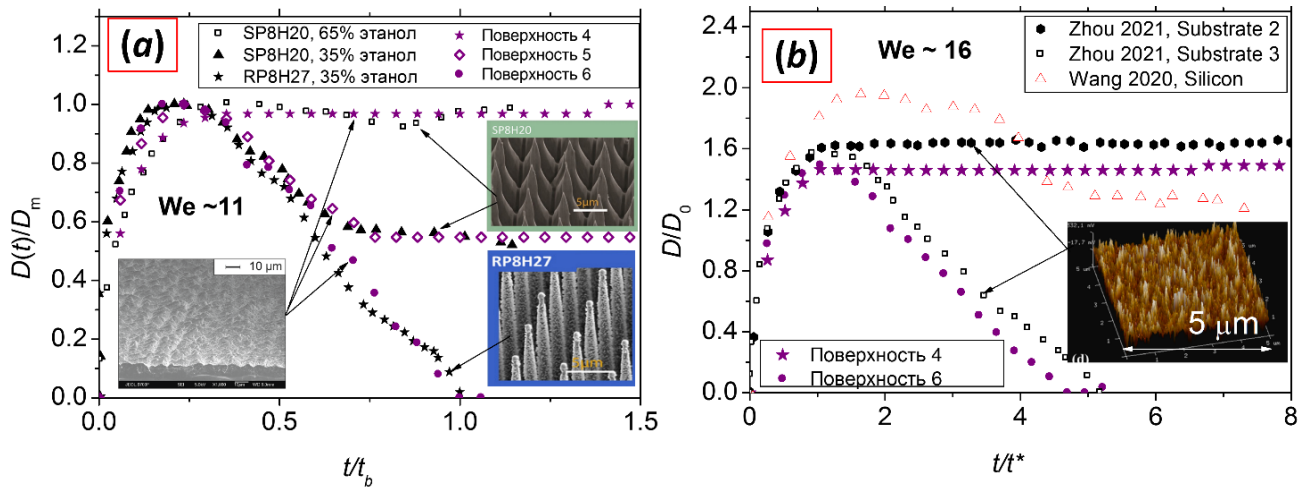


Рисунок 4.31. (а) Сопоставление с данными W. Ding, et.al. 2022 [431] для $We = 11$, по оси абсцисс нормировка на момент отскока t_b , по оси ординат нормировка на максимальное растекания. (б) Сопоставление наших результатов для $We = 15$ с данными M. Zhou, et.al. 2021 [443], $We = 17,7$ и F. Wang, et.al. 2020, [444] $We = 17$. Нормировка осей как на Рисунке 4.30. На вставках приведены микроструктуры нашей поверхности и поверхностей из работ [444] и [443].

Также полученные результаты для $We = 1,5 - 33$ очень хорошо совпадают с работой Zhou [443] (Рисунок 4.31, б), в которой рассматривалось падение капель $D_0 = 2$ мм на лес из углеродных нанотрубок, а КУС поверхностей варьировался с помощью плазменной обработки (Рисунок 4.31, б). Отметим, что данные из этой работы хорошо обобщаются, используя зависимость на Рисунке 4.29, а, что позволяет определить $t^* = 1,9$ мс. На Рисунке 4.31, б видно, что для $t/t^* > 1$ динамика контактной линии на гидрофильных и супергидрофобных поверхностях начинают отличаться. Для сравнения также нанесены данные по растеканию капли воды на гладком кремнии с естественным оксидом. Видно, что динамика контактной линии совершенно отлична от случая

падения капли на текстурированную поверхность. Аналогичный результат получается и для $We \sim 33$. Таким образом, можно сделать вывод, что такой фактор, как тип структуры, сам по себе слабо влияет на растекание капель, падающих на поверхности с высокими адгезионными характеристиками в исследованном диапазоне чисел $We = 0,3 - 33$, по крайней мере, если характерный масштаб структуры менее 10 мкм. Однако, с другой стороны, согласно работе [445] изменение в шероховатости текстур сохраняло характерную динамику как при растекании на гладкой поверхности – т.е. наблюдались колебания контактной линии аналогично Wang 2020 Silicon на Рисунке 4.31, б. Важно отметить, что в недавно опубликованной работе [446] была рассмотрена динамика падения капель воды на химически функционализированные поверхности с очень маленьким гистерезисом КУС. Качественно растекание жидкости также совпадет с динамикой течения на гладких поверхностях..

4.7 Создание бифильных структур

Как было отмечено выше, особый интерес проявляется к созданию материалов с так называемой контрастной смачиваемостью или бифильностью [447–449]. Такие поверхности характеризуются резкими пространственными переходами на масштабах не более нескольких десятков микрометров между областями с различными КУС. Схема бифильной поверхности представлена на Рисунке 4.32, а.

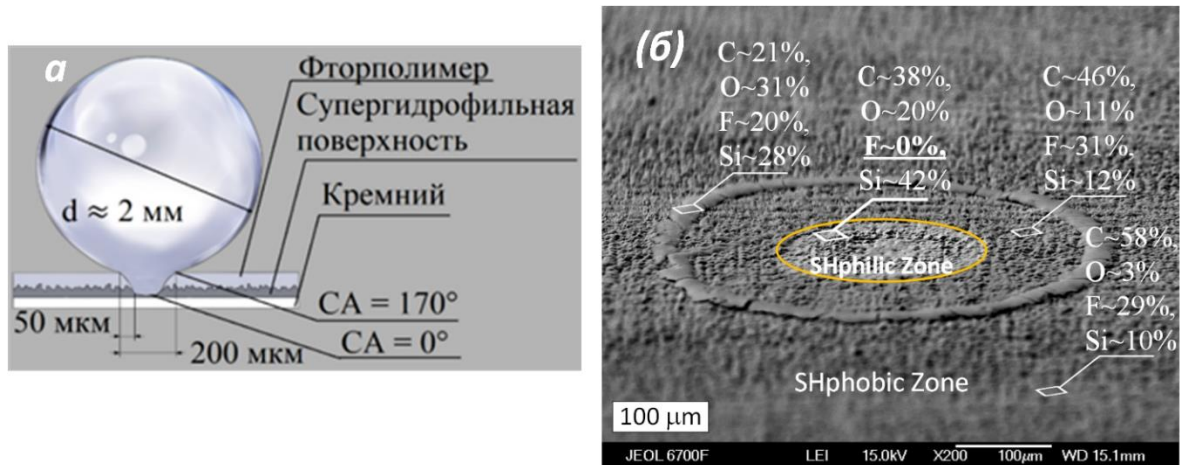


Рисунок 4.32. а) Схема бифильной поверхности. б) СЭМ снимок бифильной поверхности, выполненный под 45°. Супергидрофильная зона обозначена эллипсом. Состав поверхности, определен методом ЭДС. Прерывистое кольцо сформировалось при испарении капли раствора наночастиц оксида кремния в воде.

Контролируемое лазерное воздействие позволяет реализовать обработку материала с требуемым пространственным разрешением. Для этого были найдены режимы лазерного

воздействия, обеспечивающие унос гидрофобизирующего ПТФЭ покрытия без деструкции материала подложки. Так, соответствующая плотность энергии для лазерного воздействия пучками с длиной волны 1064 нм при многоимпульсном воздействии ($N = 10$) составила $\langle F \rangle \sim 0,1 \text{ Дж/см}^2$, что почти на порядок ниже, чем необходимо для повреждения кремния. В результате такого воздействия образуется резкий переход между супергидрофильной и супергидрофобной областями, соответствующий СЭМ представлен на Рисунке 4.32, б. О полном уносе ПТФЭ покрытия свидетельствует результаты ЭДС исследования. В супергидрофильной области, обозначенной эллипсом, атомарное содержание фтора не превышает погрешность методики измерения. При этом на всей остальной поверхности содержание фтора $\sim 30\%$. Наблюдаемое на снимке прерывистое кольцо с чуть меньшим содержанием F, образовалось при испарении капли раствора наночастиц оксида кремния. Процедура нанесения капли наножидкости была необходима, чтобы локализовать супергидрофильную область для последующего ее поиска при микроскопии. Область удаления фторполимерного покрытия без нарушения характеристик опорного материала в наших экспериментах была минимизирована до 8 мкм.

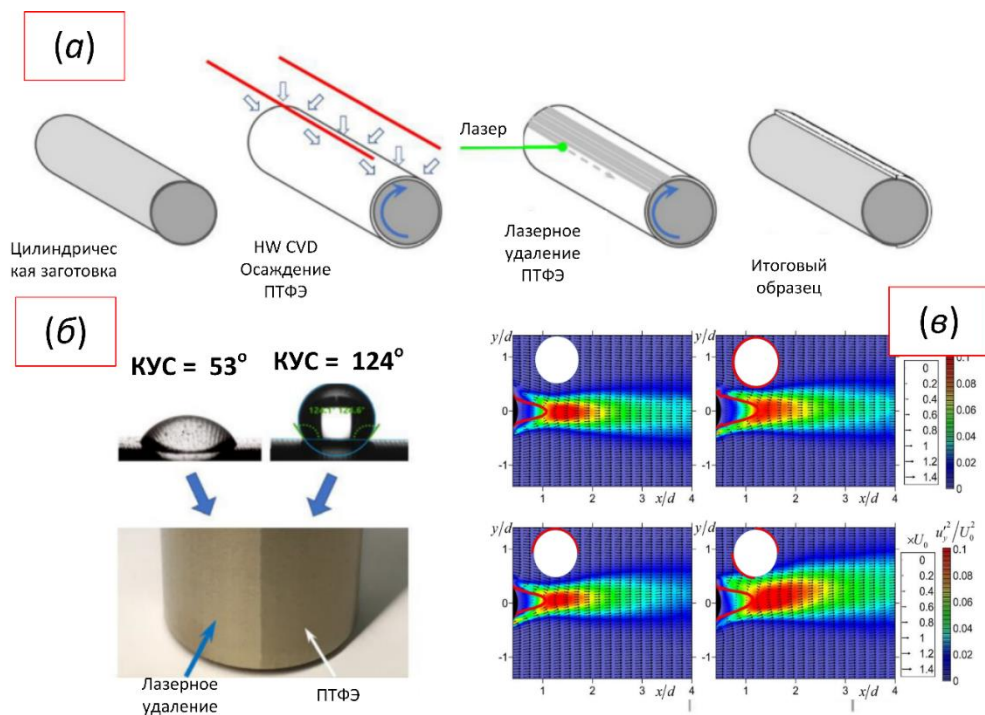


Рисунок 4.33. Создание бифильных образцов для управления турбулентным следом за круговым цилиндром. а) Этапы подготовки образцов б) Смачиваемость областей, покрытых ПТФЭ до и после лазерного удаления. в) Средняя скорость жидкости за цилиндром, данные получены с помощью PIV методики. Адаптировано из работы автора [450].

Подобный подход позволяет создавать бифильные структуры различной конфигурации и геометрии. Так, нами были подготовлены бифильные образцы для исследования процесса

обтекания цилиндрических объектов (Рисунок 4.33). Было показано, что секторальное покрытие гидрофобным фторполимером является эффективным методом управления отрывом потока и турбулентным следом за цилиндром в течениях с высокими числами Рейнольдса ($Re = 2,2 \times 10^5$). Удалось провести достоверные наблюдения поскольку свойства полученных покрытий не ухудшились даже после многочасовой непрерывной работы установки.

4.8 Заключение к Главе 4

1. Проведены систематические исследования наносекундой лазерной модификации кремния в различных фоновых газах. Установлено, что модификация материала при многоимпульсном режиме воздействия происходит в результате плавления поверхности при плотностях энергии $1,7 \text{ Дж/см}^2$ с использованием длины волны 1064 нм и 1 Дж/см^2 с использованием длины волны 532 нм . Установлено, что характерная глубина модификации для 1064 нм составляет $\sim 10 \text{ мкм}$, а на этапе затвердевания происходит растрескивание поверхности вдоль кристаллической ориентации монокристалла.

2. Впервые обнаружено формирование периодической микроструктуры при облучении монокристаллического кремния $50 - 70$ лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм в воздухе при плотностях энергии $3 - 6 \text{ Дж/см}^2$. Микроструктура не может быть получена при абляции материала в вакууме или инертном фоновом газе. Поверхность микроструктуры покрыта нанопористым слоем диоксида кремния, в результате возвращения продуктов абляции прореагировавших с фоновым кислородом. Предложен механизм образования микроструктур. Обработка поверхности материала заданной площади в найденном режиме обеспечивает достижение супергидрофильного состояния поверхности, сохраняющегося в течение длительного времени.

3. Исследована наносекундная лазерная гидрофилизация 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 при абляции в вакууме. Показано, что образование развитой структуры на поверхности олова в условиях лазерного нагрева в воздухе без испарения, не меняет свойств смачивания, что связано с отсутствием обратного потока вещества. Показано, что ключевым параметром при выборе режима обработки является $\Delta x/D_{\text{spot}}$, где Δx – смещение пучка, D_{spot} – диаметр области модификации. При $\Delta x/D_{\text{spot}} < 0,2$ обрабатываемая медь достигает супергидрофобных свойств, а при $\Delta x/D_{\text{spot}} > 0,8$ восстанавливаются исходные свойства смачивания.

4. Предложен подход для постепенного изменения свойств смачивания супергидрофильного кремния вплоть до достижения краевого угла в 170° при его послойной

функционализации ПТФЭ методом HW CVD. Морфология функционализированных поверхностей идентична исходному кремнию как на микронном, так и на субмикронном пространственном масштабе. Полученные образцы с КУС в диапазоне $< 5^\circ - 161^\circ$ были использованы для исследования влияния смачиваемости поверхности на растекание капель воды для $We = 0,1 - 33$. Предложен критерий $t^* = 0,66D_0^{3/2}$ для обобщения данных о динамике растекания воды по поверхностям с различным смачиванием.

5. С использованием лазерной модификации были созданы и успешно применены материалы в задачах интенсификации теплообмена при кипении, испарении капель наножидкостей, управления турбулентными потоками.

Глава 5. Тепломассообмен при наносекундном лазерном воздействии на металл, погруженный в воду

Одной из ключевых задач лазерной абляции материалов, погруженных в воду, является синтез наночастиц. Привлекательность данного подхода обусловлена простотой экспериментальной реализации, чистотой синтеза и широким выбором материала мишени и типа используемой жидкости, что открывает возможность управлять составом частиц. Помимо различного состава могут быть получены частицы со сложной структурой, например, типа ядро-оболочка или частицы Януса. В ряде случаев синтезируемые коллоидные системы стабилизированы во времени и не требуют добавления ПАВ, что особенно важно для задач, требующих прецизионную чистоту частиц. Все эти достоинства с учетом развития и удешевления лазерных систем, уже позволяют лазерному синтезу конкурировать с традиционными химическими методами в реальном производстве. Технологической простоте сопутствует довольно сложная цепочка физико-химических процессов. Исследования в области лазерного синтеза существенно затруднены в связи с невозможностью прямого наблюдения за протекающими процессами ввиду их высокой скорости, а традиционные методы анализа лазерного факела, такие как времяпролетная масс-спектрометрия, не могут быть применены из-за жидкого окружения. Моделирование также сталкивается с необходимостью решать сопряженную задачу, включающую теплообмен, гидродинамику, процессы в плазме и т.д.

5.1 Лазерный синтез коллоидных растворов. Анализ оптических свойств

Наиболее часто исследователи прибегают к *post-mortem* анализу наночастиц, сформировавшихся в растворе при лазерной абляции. Так, на Рисунке 5.1 представлено типичное ПЭМ изображение коллоидного золота. Для проведения микроскопического исследования на поверхности медных сеток, функционализированных углеродом, последовательно испарялось несколько капель коллоидного раствора. Несмотря на протекающую коаллиценцию частиц, что характерно для используемого метода переноса на твердую поверхность, их границы достаточно хорошо различимы. Отчетливо видно, что частицы имеют сферическую форму, при этом их распределение по размерам носит бимодальный характер. Распределение по размерам мелкой популяция частиц с хорошей точностью описывается логнормальным распределением (2.30). Как для серебра, так и для золота во всех экспериментах (плотность энергии до 20 Дж/см^2 , число лазерных импульсов 1000 – 10000) средний размер малой популяции частиц составил $\sim 10 \text{ нм}$. Характерные диаметры крупной фракции лежат в диапазоне от нескольких десятков до сотен нанометров. При

анализе полученных изображений установлено, что доля крупных частиц уменьшается по мере увеличения плотности энергии лазера. Разброс частиц крупной популяции по размерам достаточно высок (см. Вставка на Рисунке 5.1, а) и подобрать аппроксимирующую зависимость затруднительно. На ряде изображений частицы с диаметрами в несколько сотен нанометров не были зарегистрированы, следовательно, концентрация крупных частиц в растворе мала. Вместе с тем частицы микронного и субмикронного размеров были зарегистрированы на СЭМ снимках лазерного кратера (Рисунок 5.1,б), которые остались на поверхности после высыхания мишени.

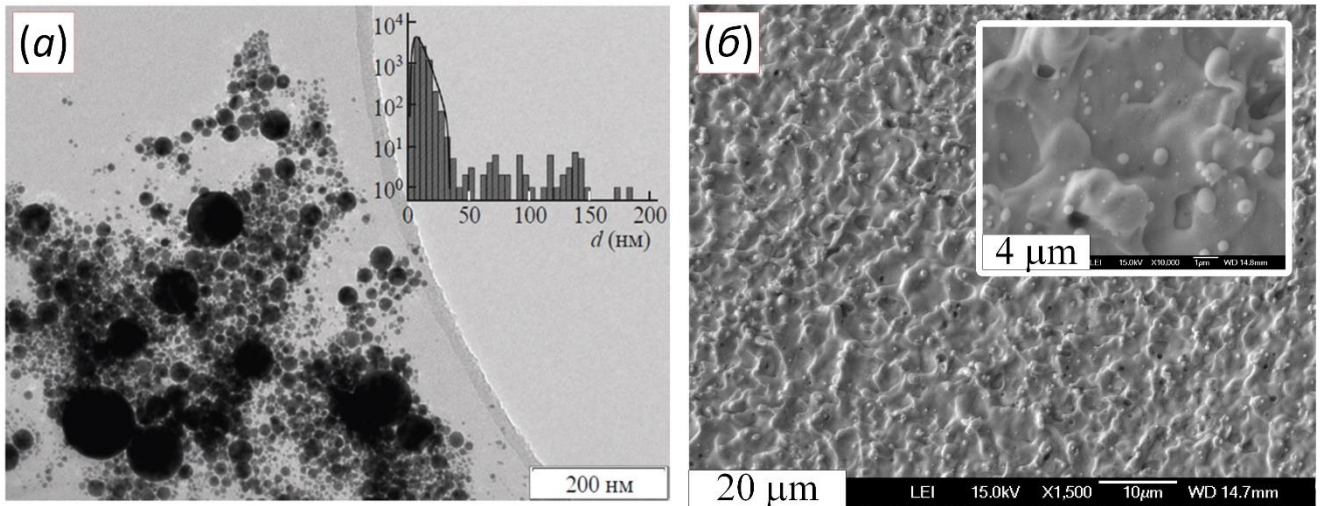


Рисунок 5.1. Коллоидные частицы, образующиеся при лазерной абляции золота в воде импульсами с плотностью энергии 17 Дж/см². а) ПЭМ снимок частиц, перенесенных на поверхность медной сетки. На вставке показана гистограмма распределения частиц по размерам (по оси ординат масштаб логарифмический), построенная на основе анализа восьми снимков. б) СЭМ снимок частиц на поверхности золотой мишени после серии лазерных импульсов. На вставке увеличен масштаб. Адаптировано из работы автора [451].

На Рисунке 5.2 представлена спектральная зависимость коэффициента экстинкции у растворов серебра и золота. Измерения проводились методом абсорбционной спектрофотометрии. Максимум ослабления света достигается на длинах волн ~530 нм и 410 нм, что характерно для сферических частиц золота и серебра, погруженных в воду [221]. Установлено, что положение пика плазмонного резонанса слабо зависит от F_0 , это свидетельствует о неизменности функции распределения малых частиц, вносящих основной вклад в ослабление света. Из-за увеличения доли крупных частиц в растворе при уменьшении F_0 резонансный пик становится шире, а коэффициент экстинкции падает менее резко в длинноволновой части спектра. Эти наблюдения согласуются с результатами ПЭМ анализа. Изменение числа импульсов лазера в диапазоне 3000 – 10000 ведет к линейному увеличению амплитуды спектра экстинкции раствора, что связано с повышением концентрации частиц без

изменения их геометрии. При облучении поверхности менее чем 3000 импульсов возможно проявление эффектов, обусловленных изменением свойств поверхности мишени, которые могут приводить к генерации частиц со случайными параметрами. При большем числе импульсов морфология поверхности стабилизируется и ее свойства не изменяются. Не исключено, что длительная лазерная обработка (более 10000 импульсов) будет приводить к образованию глубокой канавки, способной повлиять на процесс формирования наночастиц [230].

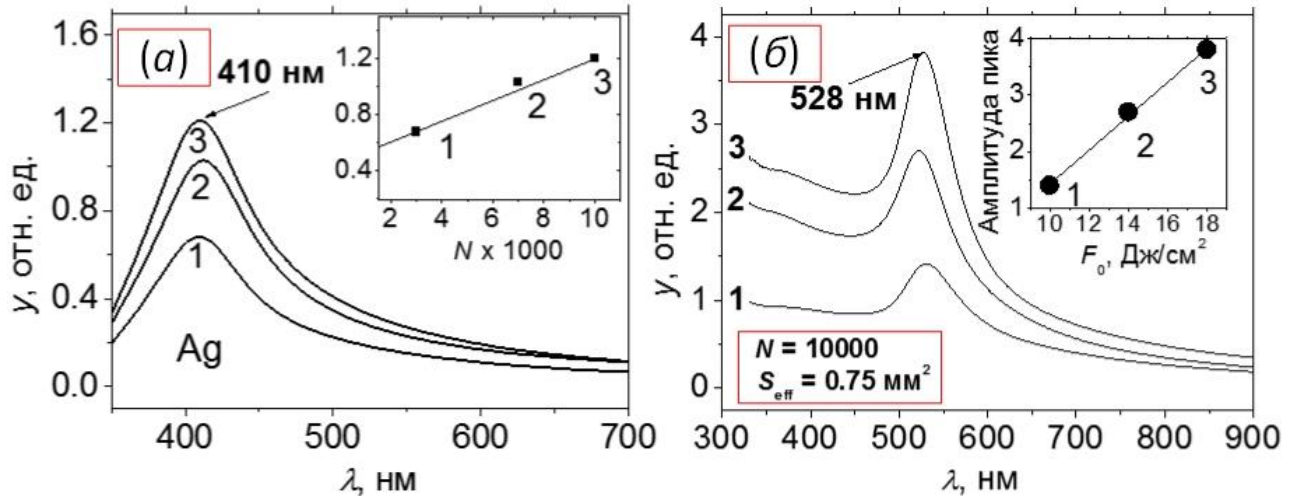


Рисунок 5.2. Спектры пропускания коллоидных растворов: а) наночастицы серебра для различного числа лазерных импульсов; б) наночастицы золота для различной плотности энергии. На вставках зависимости амплитуды пика от числа импульсов и плотности энергии излучения.

Хотя доля крупных частиц согласно результатам микроскопии невысока, их вклад в оптические свойства раствора значителен. Для получения количественных данных о функции распределения частиц каждой из популяций было проведено моделирование спектров экстинкции с использованием теории Ми [451]. Детали расчета представлены в пункте 2.3.2. Расчетный спектр экстинкции, определяется как сумма промоделированных спектров частиц различного размера [451]. Полученный расчетный спектр сопоставлялся с результатами спектрофотометрического измерения. Для малой популяции функция распределения по размерам была выбрана на основании результатов ПЭМ микроскопии (Рисунок 5.1, а). Однако, расчетный спектр экстинкции плохо согласуется с результатами измерений в области $\lambda > 600$ нм (Рисунок 5.3, а, кривая 1). Компенсировать расхождение возможно если учесть вклад крупной фракции, поскольку для частиц со средним размером в несколько десятков нанометров, плазмонные пики более широкие и смещены в длинноволновую область спектра. Отметим, что в отличие от мелкой популяции крупные частицы в большей мере рассеивают, а не поглощают падающее излучение. Для описания распределения по размерам крупной популяции частиц

также было выбрано логнормальное распределение, при этом средний размер d_c и дисперсия w определялись по лучшему согласию с экспериментом. Так, для плотностей энергии 11 и 17 Дж/см² были выбраны параметры $d_c = 140$ нм (в обои случаях) и $w = 0,5$ и $0,2$ соответственно. Итоговый спектр экстинкции хорошо согласуется с результатами измерения (Рисунок 5.3). Важно учесть, что дисперсия мелкой популяции также важна для описания экспериментальных данных. Об этом свидетельствует явное расхождение с измерениями расчетных данных в коротковолновой области спектра для фиксированного размера малой популяции 9 нм, что невозможно устранить, варьируя свободные параметры (Рисунок 5.3, а, кривая 1).

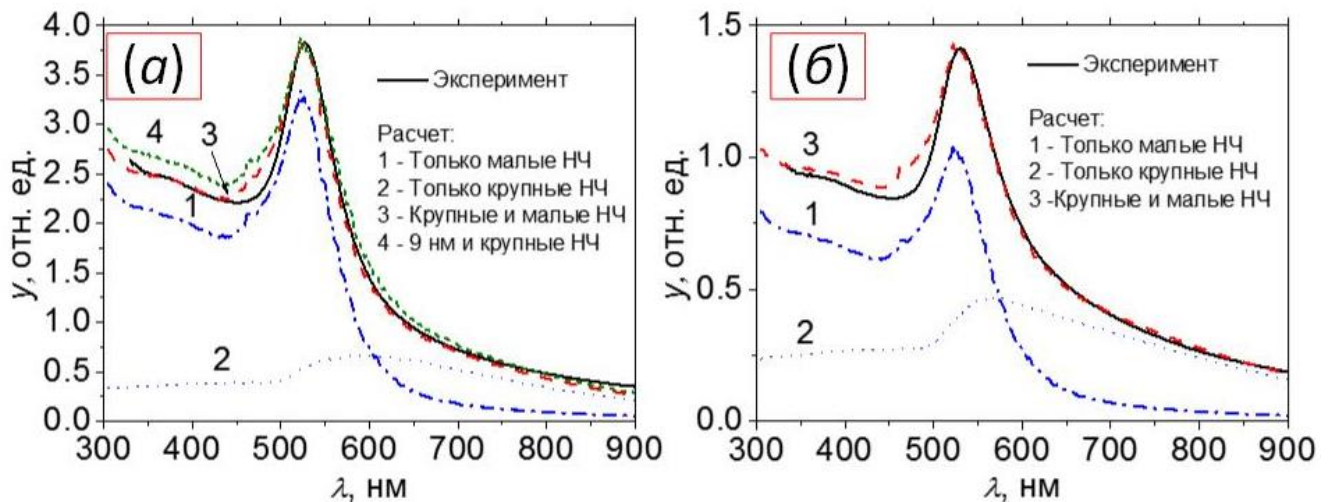


Рисунок 5.3. Спектры экстинкции коллоидных растворов золота для $F_0 = 17$ Дж/см² (а) и 11 Дж/см² (б). Сплошная линия – эксперимент; цифрами показаны расчетные спектры: 1 – вклад малых частиц, 2 – вклад крупных частиц, 3 – суммарный спектр, 4 – суммарный спектр при фиксированном размере малых частиц 9 нм. Расчеты проведены для $n_s = 9,3 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 8 \times 10^8$ см⁻³ (а) и $n_s = 4,8 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 5,5 \times 10^8$ см⁻³ (б). Адаптировано из работы автора [451].

Параметры аппроксимации наиболее удобно выбирать для экспериментального спектра, нормированного на максимальное значение, соответствующее плазмонному резонансу. Вместе с тем, обратный переход к абсолютным величинам, позволяет рассчитать объемную концентрацию наночастиц каждого размера (в формуле (2.29) объемная концентрация в каждый член входит линейно). Так [451], для $F_0 = 17$ Дж/см² и $N = 10000$ (Рисунок. 5.3, а) объемная концентрация крупных частиц (суммарная для $d = 30 - 300$ нм) $n_l = 8 \times 10^8$ см⁻³, а для мелких ($d = 1 - 30$ нм) – $n_s = 9,3 \times 10^{12}$ см⁻³, т.е. выше в 10^4 раз. На основании полученных данных о концентрации, в предположении, что плотность золота не зависит от размера частиц и равна 19300 кг/м³, была рассчитана масса металла в растворе 2,4 мг (1,8 мг – малые частицы и 0,6 мг – крупные). Эти данные находятся в согласии с результатами весовых измерений ($2,7 \pm 0,1$ мг) металлического остатка после испарения жидкости. Отметим, что с увеличением F_0 уменьшается не только

характерный размер крупной фракции частиц, но и их общая масса. Схожие наблюдения были получены при анализе абляции благородных металлов (Глава 3) и олова в разреженной атмосфере (пп. 5.5).

Без использования данных о функции распределения по размерам мелкой популяции, полученных из микроскопии, измеренные спектры экстинкции на Рисунке 5.3 могут быть описаны для среднего диаметра частиц в диапазоне 6 – 12 нм с небольшим изменением параметров d_c и w крупной популяции. Таким образом, можно оценить точность определения размеров с помощью предлагаемого подхода ~30%. Выполнена дополнительная верификация методики путем определения параметров эталонного коллоидного раствора диэлектрических частиц оксида кремния [452]. Была использована традиционная методика приготовления раствора коллоидных частиц [453]. Коммерческие частицы (AEROSIL 200) известного среднего размера 12 нм добавлялись в дистиллированную воду с массовой концентрацией 0,1 %. После раствор перемешивался сначала вручную, а затем с помощью ультразвукового воздействия. Спектры экстинкции полученных растворов представлены на Рисунке 5.4. Наилучшее согласие расчета с экспериментом достигнуто для среднего размера наночастиц $d_c = 12$ нм, что соответствует массовой концентрации частиц в растворе 0,13%. Мы предполагаем, что в дальнейшем, методика может быть развита с использованием генетических алгоритмов или нейросетей. Это позволит не только повысить точность измерений размера частиц, но также определять состав коллоидных растворов.

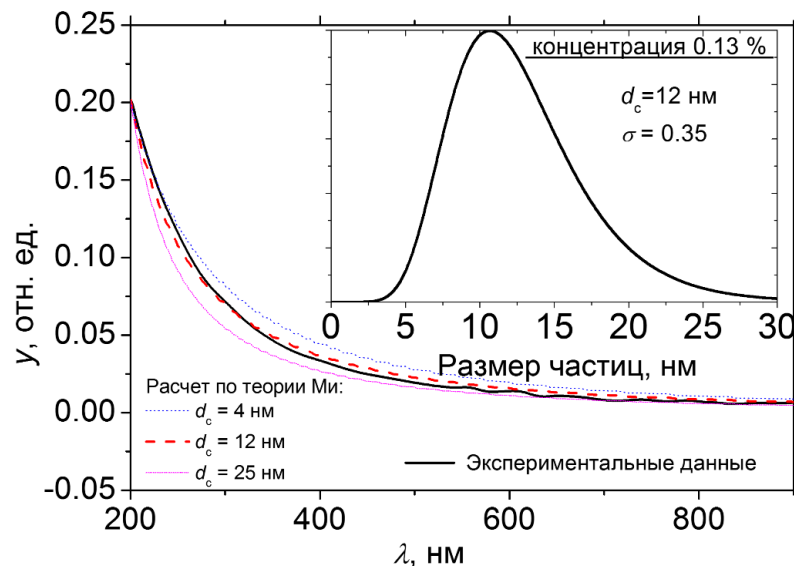


Рисунок 5.4. Сравнение расчетного и экспериментального спектров экстинкции коллоидного раствора частиц диоксида кремния. На вставке функция распределения, принятая в расчете для среднего размера частиц 12 нм. Адаптировано из работы автора [452].

Методика была применена для определения параметров коллоидных растворов, синтезированных при абляции сплавов $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$. Сопоставление спектров экстинкции для простых металлов Ag, Au и сплавов AgAu и AgAu_4 представлено на Рисунке 5.5, а. С увеличением содержания золота в исходной мишени происходит пропорциональное смещение положения плазмонного пика от 400 нм до 532 нм. Это свидетельствует о переносе стехиометрии мишени в наночастицы. Сохранение стехиометрии частиц подтверждается результатами моделирования спектров экстинкции с помощью теории Ми. В расчете спектров экстинкции частиц, результаты которого представлены на Рисунке 5.5, б, были приняты табличные значения диэлектрической проницаемости сплава AgAu [298]. Хорошее согласие с экспериментом также достигается при учете вклада крупных частиц. Однако, совершенно не удается описать экспериментальные данные при варьировании состава коллоидного раствора. Добавление частиц иной стехиометрии приводит либо к появлению двух плазмонных пиков, либо к уширению плазмонного пика из-за их наложения.

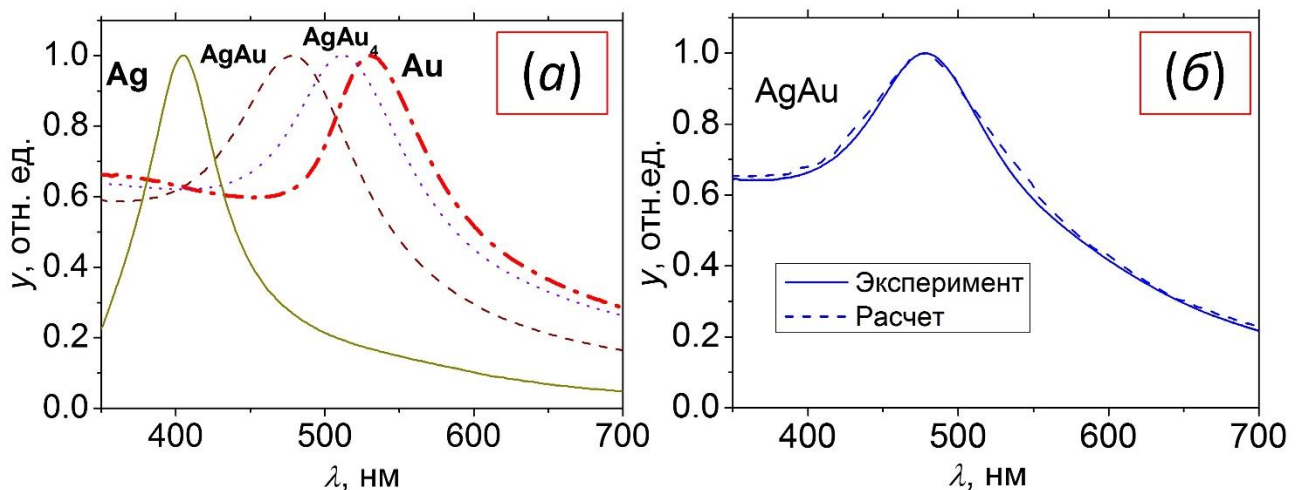


Рисунок 5.5. а) Нормированные спектры экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции чистых металлов и сплавов в воде. б) Спектр пропускания наночастиц AgAu: сравнение расчета и эксперимента.

Также не описывают экспериментальные данные различные комбинации частиц в оболочке (core-shell particles), у которых ядро составляет один металл, а другой – его оболочку. Хотя для других систем нам удалось применить именно этот подход. Так, с помощью используемой модели было проанализировано изменение оптических свойств наночастиц меди во времени [353]. Данные об оптических свойствах металла и его оксида взяты из [42,454]. Наночастицы были получены методом газоструйного термовакуумного осаждения на поверхность плавленого кварца. Было показано, что ослабление плазмонного резонанса со временем (Рисунок 5.6, а) обусловлено полным окислением наночастиц (штрих пунктирная линия на Рисунке 5.6, б). Для

предотвращения окислительного процесса наночастицы были инкапсулированы в матрицу фторполимера. Расчет показал, что для выбранных режимов синтеза материала, появление наблюдаемого выраженного плазмонного пика возможно исключительно в случае формирования оксидного слоя толщиной ~ 5 нм. При этом использование фторполимера как защитного слоя не только позволяет сохранить оптические характеристики материала, но и усилить плазмонный отклик.

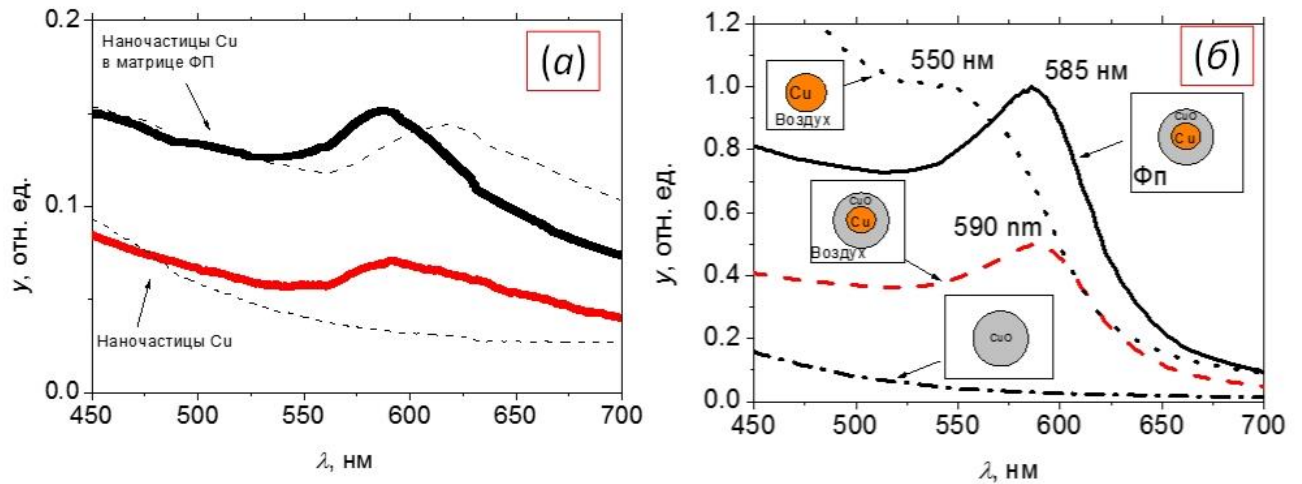


Рисунок 5.6. Влияние нанесения фторполимерной матрицы на оптические свойства наночастиц меди, осажденных на плавленный кварц. а) Сопоставление экспериментальных данных, полученных сразу после синтеза (сплошные линии) и спустя три месяца (пунктирные линии). б) Результаты расчета по теории Ми, на вставках представлены геометрии расчетов.

Адаптировано их работы автора [353].

Описанные выше подходы были применены к анализу коллоидных растворов, синтезированных при лазерной абляции олова в воде. В отличие от благородных металлов оптические свойства полученных растворов не так однозначно зависят от плотности энергии лазерного излучения. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции качественно согласуется с данными, представленными в работе [455]. Как и авторы данной работы мы полагаем, что достаточно быстро происходит полное окисление наночастиц, и в растворе присутствуют исключительно частицы SnO_2 . В [455] указывается, что с увеличением плотности энергии оптическая плотность раствора уменьшается, что обусловлено образованием более крупных частиц в лазерном факеле. Наши результаты расходятся с данными [455], мы не можем однозначно определить зависимость оптической плотности среды от F_0 . В одних и тех же экспериментальных условиях спектры демонстрировали различную интенсивность. Типичные результаты спектрофотометрических измерений представлены на Рисунок 5.7, а. Согласно расчету по теории Ми (Вставка на Рисунок 5.7, б) более выраженные немоности в УФ

области спектра могут быть объяснены увеличением характерного размера частиц. Растворы достаточно быстро деградируют (Рисунок 5.7, б). Известно, что стабилизация металлических частиц в растворах обусловлена высоким поверхностным зарядом [232]. Вероятно, при окислении олова этот эффект теряется и без ПАВ частицы быстро агломерируются. Агломерация частиц также наблюдается при ПЭМ анализе (Рисунок 5.7, в). В «сгустках» оксида олова на поверхности подложки ПЭМ можно выделить отдельные частицы размером от 10 до 50 нм, которые соединены «мостиками» по-видимому, сформировавшимися из частиц более мелкой фракции. Наши результаты ПЭМ согласуются с ранее полученными данными других авторов [219,226]. Однако нам не удалось зарегистрировать крупные микрометровые частицы, полученные в других работах. Мы полагаем, что крупные частицы присутствовали в наших растворах, но не попали в анализируемую область ПЭМ.

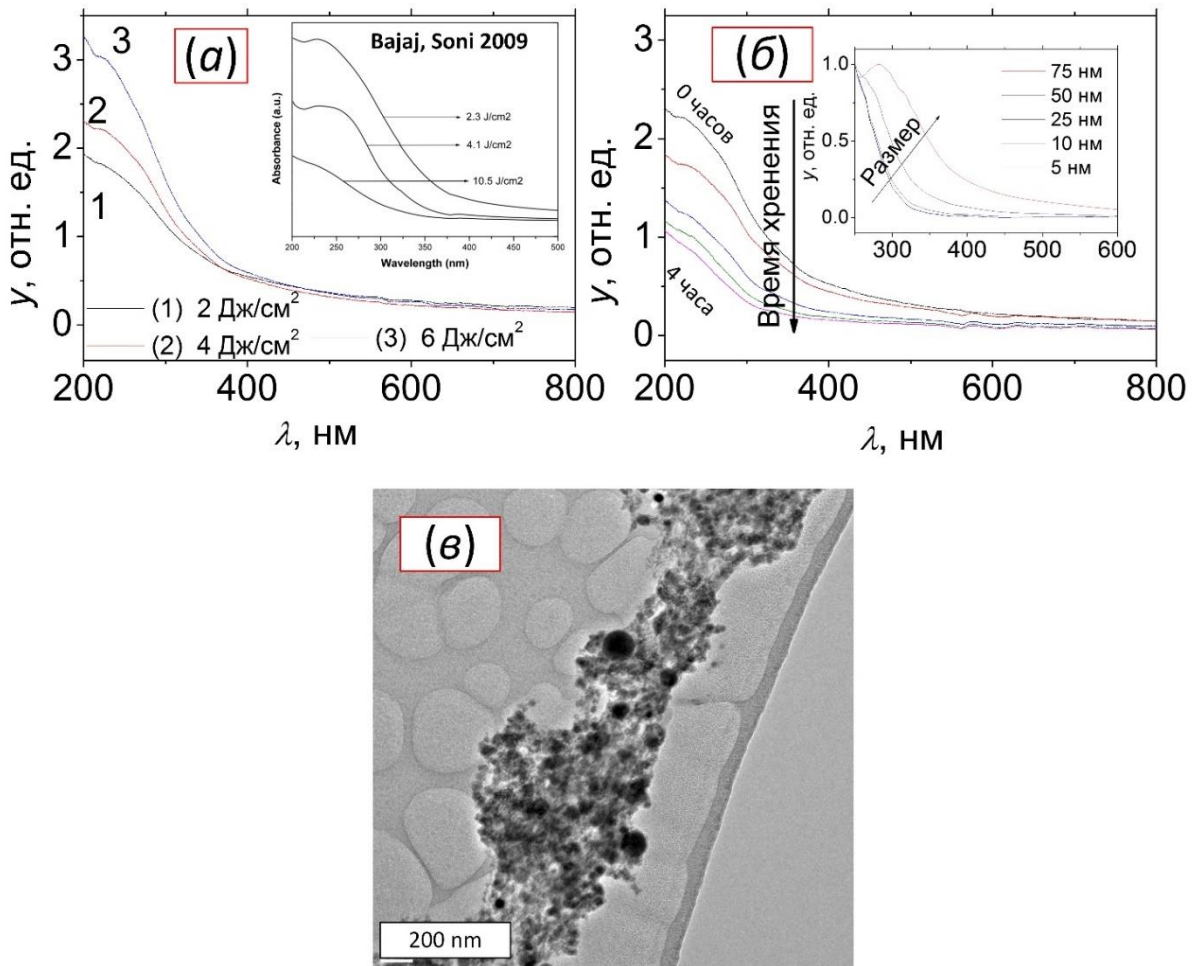


Рисунок 5.7. Лазерный синтез коллоидов олова. а) Типичные спектры пропускания. На вставке данные из работы [455]. б) Изменение оптических свойства при хранении раствора в течение 4 часов при комнатных условиях в закрытом объеме. Раствор синтезирован при $F_0 = 4$ Дж/см². На вставке расчет спектров пропускания частиц оксида олова различного размера. в) ПЭМ снимок наночастиц.

5.2 Пороги модификации металлов в воздухе и воде

Плотность энергии излучения F_{th} , необходимая для модификации материала – один из ключевых параметров, дающих представление о том, как лазерное излучение аккумулируется в материале мишеней. В данном разделе приведены результаты измерения порогов модификации для исследуемых металлов в различных средах. На Рисунке 5.8 представлены лазерные пятна, на поверхности полированной золотой мишени при облучении в двух различных средах – в воздухе и в воде. Отчетливо видно, что при одной и той же плотности энергии в пучке площадь лазерного кратера при облучении в воздухе заметно больше (с учетом ослабления излучения в толще воды). Такая тенденция сохраняется и для ряда других исследуемых мишеней – Ag, AgAu, AgAu₄ [277].

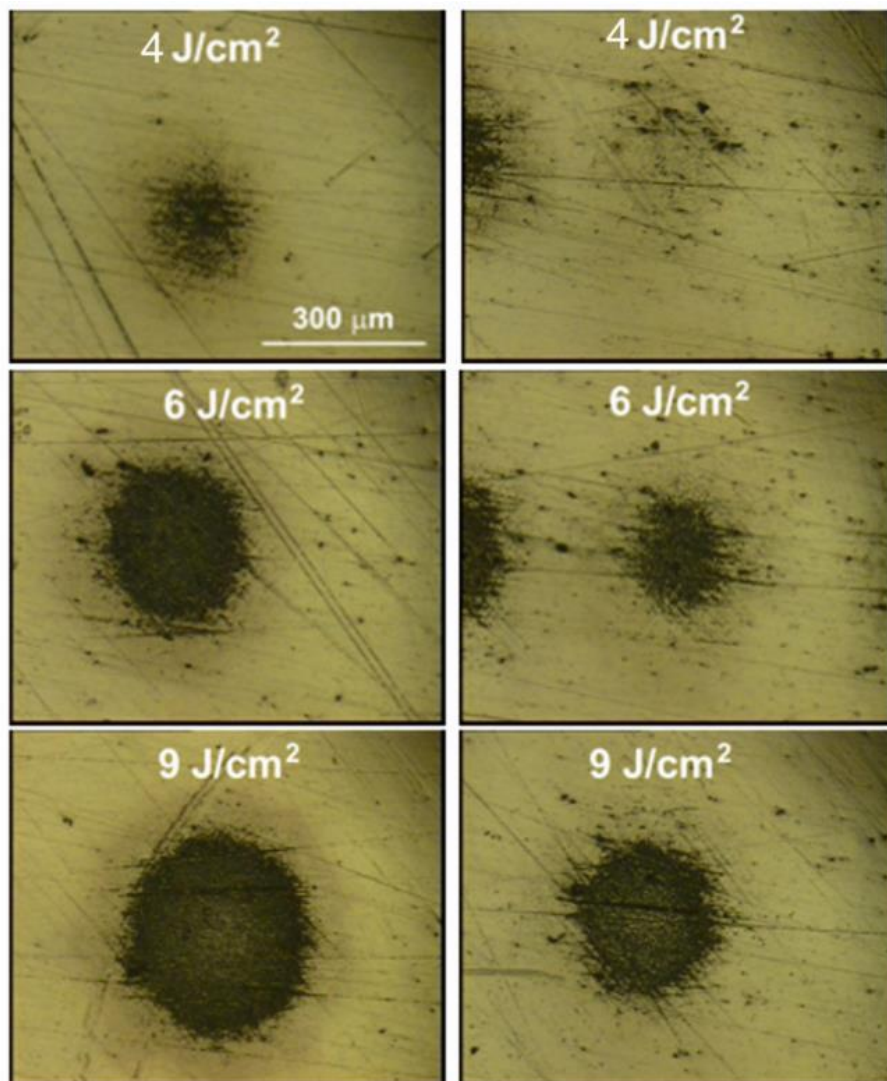


Рисунок 5.8. Лазерный след на поверхности золота в воздухе (слева) и в воде (справа) для трех плотностей энергии облучения (указаны пиковые значения F_0). Адаптировано из работы автора [277].

Используя зависимость площади лазерного следа S от энергии в пучке, могут быть определены значения F_{th} . Поскольку во всех экспериментах облучение поверхности осуществлялось пучками ТЕМ₀₀ моды, то зависимость $S(E_t)$ в полулогарифмических координатах близка к прямой линии и аппроксимируется соотношением (2.3). Пересечение аппроксимирующей линии с осью абсцисс определяет пороговую энергию E_{th} , необходимую для модификации поверхности, а ее наклон – эффективную площадь фокусировки лазерного излучения S_{eff} (Рисунок 5.9). Откуда, очевидно, следует, $F_{th} = 2E_{th}/S_{eff}$.

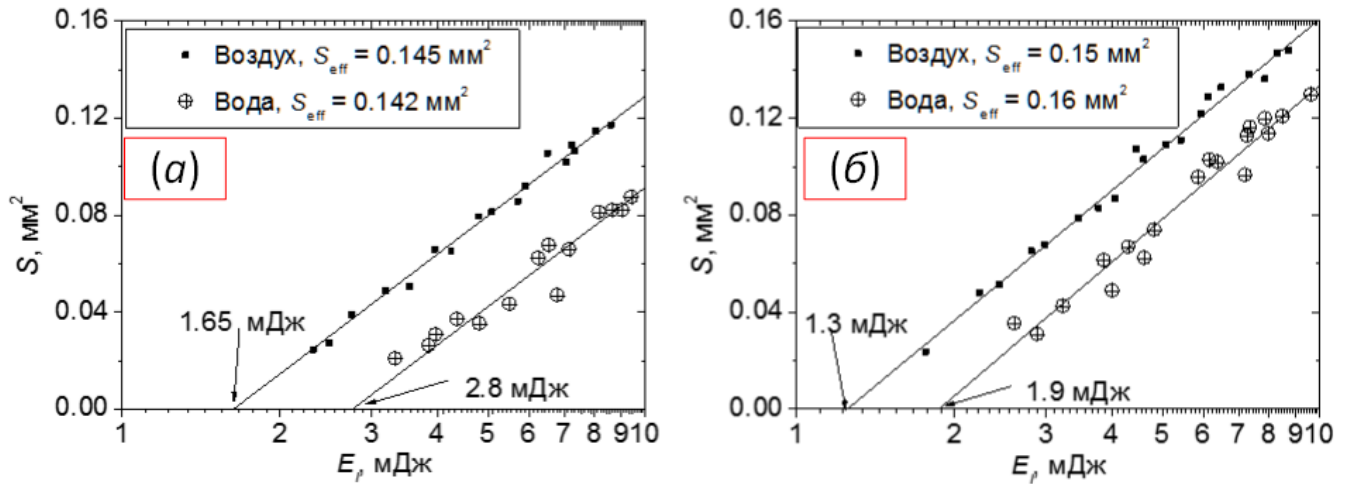


Рисунок 5.9. Зависимость площади модифицированной поверхности от энергии лазерного импульса. а) Au, б) AgAu₄. Оси абсцисс даны в логарифмическом масштабе. Адаптировано из работы автора [277].

Зависимость параметра F_{th} от содержания золота в мишени представлена на Рисунке 5.10. Независимо от окружающей среды сплавы модифицируются при меньших потоках энергии, чем простые металлы. Эти результаты согласуются с зависимостью коэффициента теплопроводности от содержания металла в мишени (сплошная линия на Рисунке 5.10, а). Вероятно, для материалов с меньшей теплопроводностью характерна аккумуляция поступающей энергии в более тонком слое, что позволяет достигать более высоких температур при тех же значения F_0 . Как было отмечено в Главе 1, данные о порогах модификации в различных средах неоднозначны. Увеличение F_{th} для Ag и Au в воде соответствует данным других исследователей, которые связывают этот эффект либо с отводом энергии в жидкость [239,240], либо с высоким давлением паров над расплавом [238,242]. Вместе с тем, другие авторы сообщают, что изменение оптических свойств или воздействие давления отдачи может приводить к уменьшению порога модификации при погружении мишени в жидкость [244,245].

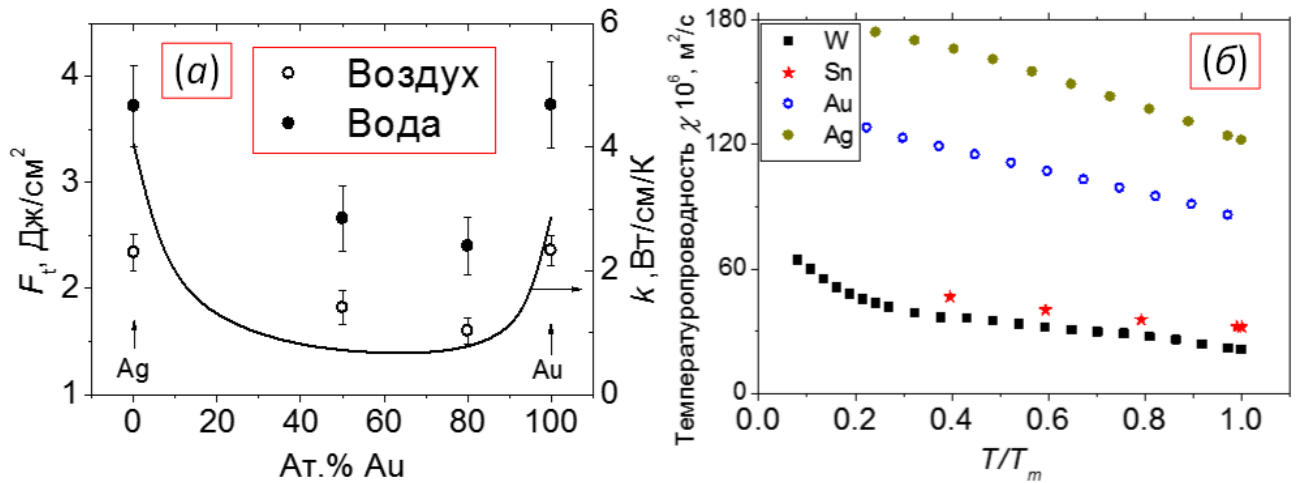


Рисунок 5.10. (а) Зависимость порога модификации мишени от процентного содержания в ней золота. Кривая – коэффициент теплопроводности системы «золото-серебро» при 300 К [304]. Адаптировано из работы автора [277]. (б) Зависимость температуропроводности металлов от температуры, приведенной к температурам плавления. Данные из работы [302].

Как было показано в Главах 3 и 4 основной причинной модификации поверхности материала при наносекундном лазерном воздействии является плавление вещества. Поэтому было предложено сопоставить пороги модификации олова и вольфрама – металлов с близкими значениями температуропроводности $\chi = \frac{\lambda}{c\rho}$ (Рисунок 5.10, б), но сильно отличными температурами плавления 505 и 2896 К, соответственно. Установлено, что порог модификации вольфрама, как и для благородных металлов, в воде выше чем в воздухе, а именно $3,5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ и $2,4 \text{ Дж}/\text{см}^2$, соответственно. Отличный результаты был получен для оловянной мишени. Зависимость площади лазерного следа в воздухе и в воде на поверхности мишени из олова представлена на Рисунке 5.11. Установлено, что плотность порога модификации олова в воде на 10% **ниже**, чем в воздухе. Для того, чтобы исключить возможное влияние дефокусировки излучения и окисления поверхности, дополнительно были сопоставлены пороги модификации в вакууме и воздухе (Рисунок 5.11, в). Было получено идентичное значение $\sim 0,11 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Этот результат чуть меньше, чем $F_{th} = 0,4 \text{ Дж}/\text{см}^2$, указанный в [456] для той же длины волны лазерного излучения. Отметим, что фактически в [456] указано значение $0,2 \text{ Дж}/\text{см}^2$, однако, это среднее значение плотности энергии в пучке, вдвое меньшее для TEM00 моды, чем пиковое значение F_0 , используемое в данной Главе. Различие в пороговых значениях может быть объяснено значительно большей длительностью импульса 50 нс в работе [456].

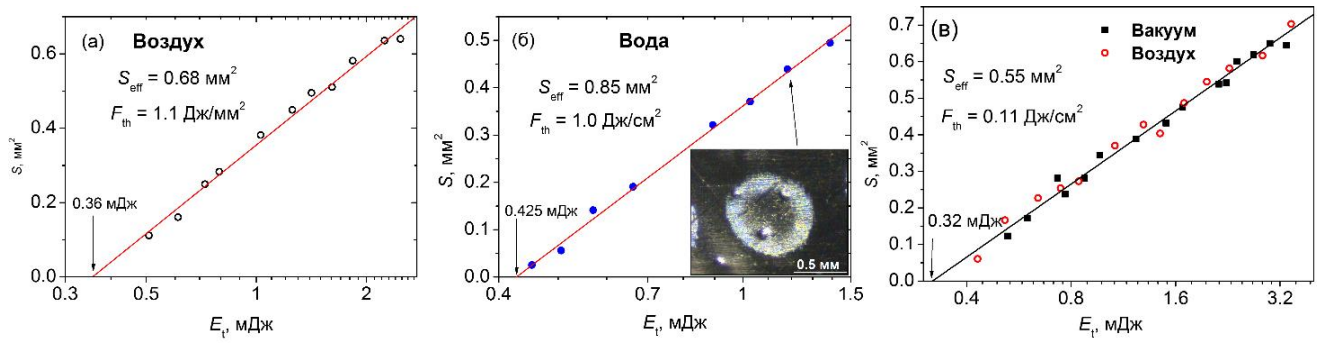


Рисунок 5.11. Зависимость площади лазерного следа на поверхности олова от энергии в импульсе в различных средах: (а) в воздухе; (б) в воде; (в) вакууме и воздухе. Прямые линии – аппроксимация зависимостью (2.3). На вставке к (б) представлен снимок лазерного следа.

Адаптировано из работы автора [274].

На Рисунке 5.12 представлен СЭМ снимок поверхности лазерного кратера после воздействия пучком на олово с плотностью энергии $0,8 \text{ Дж/см}^2$ в воздухе. Красной линией указана граница между модифицированной и немодифицированной областями. Методом энергодисперсионной спектроскопии проанализировано количество концентрации кислорода в различных областях поверхности спустя 2 часа после лазерного воздействия. Установлено, что концентрация кислорода увеличивается по мере удаления от центра лазерного кратера, что связано с лазерной абляцией естественного окисла. Вблизи границы модификации концентрация кислорода близка к естественному значению. Это свидетельствует, во-первых, о том, что в данной области не было уноса материала, во-вторых, что модификация поверхности не связана с процессами окисления.

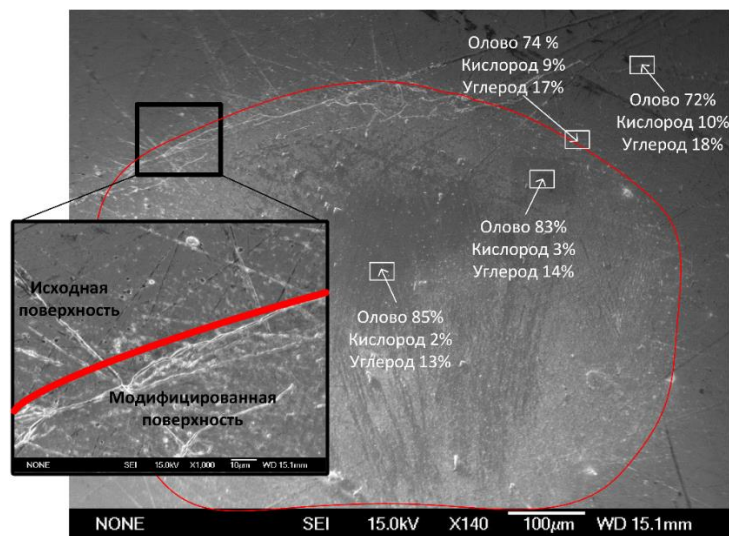


Рисунок 5.12. СЭМ снимок лазерного кратера на поверхности олова при облучении в воздухе, $F_0 = 0,8 \text{ Дж/см}^2$. Состав поверхности определен методом ЭДС. Адаптировано из работы автора [274].

Для повышения достоверности данных о пороге модификации оловянной мишени в воздухе были проведены дополнительные измерения с использованием оптической методики (Глава 2, пп. 2.1.5). Угловое распределение коэффициента отражения, измеренное с помощью фотодиода представлено на Рисунке 5.13, а. Основная доля излучения отражается от полированной поверхности в зеркальном направлении. После лазерного воздействия на материал излучением с плотностью энергии заведомо выше пороговой, диффузная составляющая в распределении отраженного излучения увеличивается. Тем не менее, основная доля излучения по-прежнему концентрируется в небольшом телесном углу вблизи зеркального направления.

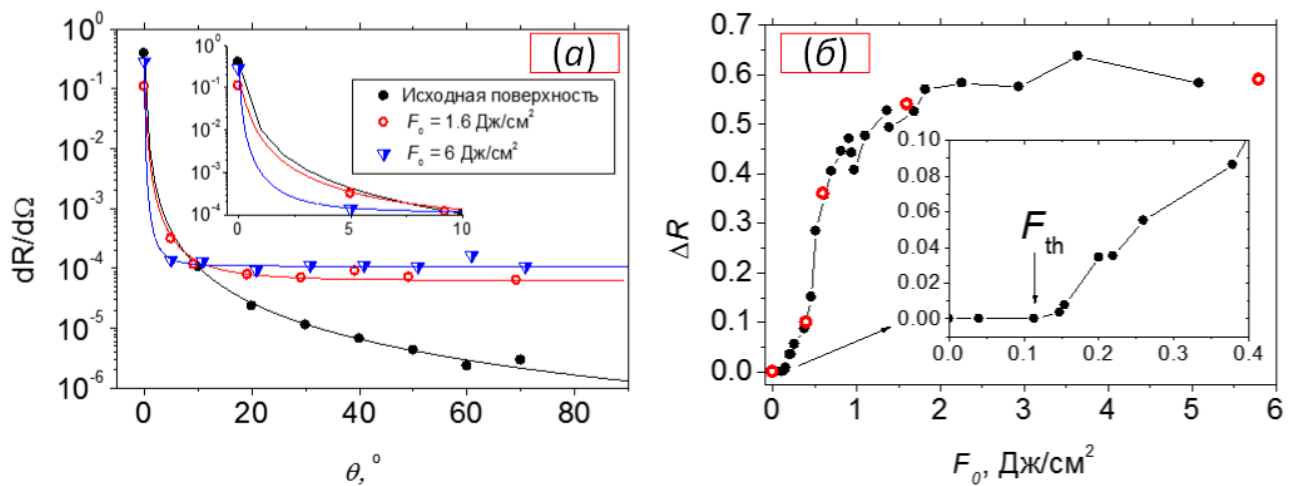


Рисунок 5.13. а) Угловое распределение коэффициента отражения от поверхности олова. б) Изменение полного коэффициента отражения поверхности в зависимости от плотности энергии воздействующего излучения. Черные точки – измерения пирозлектрическим датчиком, красные кружки – измерения фотодиодом. На вставках увеличен масштаб, стрелкой указана пороговая плотность энергии. Адаптировано из работы автора [274].

Угловые распределения, представленные на Рисунке 5.13, а были аппроксимированы функцией Лоренца $\frac{dR}{d\Omega}(\theta) = G(\theta) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(\theta - \theta_c)^2 + w^2}$, где y_0, A, w, θ_c – параметры аппроксимации. Численное интегрирование для определения площади фигуры вращения, образованной найденной аппроксимацией, позволяет рассчитать полный коэффициент отражения $R = \int_0^{\pi/2} G(\theta) |\sin \theta| \sqrt{G(\theta)^2 + G'(\theta)^2} d\theta$. Коэффициент отражения мишени R_0 до лазерного воздействия в различных точках поверхности варьируется в диапазоне 76 – 79%, что близко к значению 81%, приводимому в [457]. Узкая угловая функция распределения отраженной энергии позволяет использовать пирозлектрический датчик, собирающий излучения в диапазоне углов $0^\circ - 10^\circ$. После лазерного воздействия коэффициент отражения R_m от модифицированной поверхности заметно уменьшается. Результаты измерения скачка коэффициента отражения $\Delta R = R_0 - R_1$ представлены на Рисунке 5.13, б. Данные, полученные с помощью фотодиода и

пирозлектрического детектора, хорошо согласуются друг с другом. Установлено, что облучение поверхности пучками с $F_0 < 0,11$ Дж/см² не приводит к изменению отражательных характеристик поверхности. С увеличением плотности энергии выше порогового значения наблюдается резкий рост ΔR и достигает насыщения при ~ 2 Дж/см².

5.3 Тепломассообмен при лазерной модификации поверхности металлов в воде

Для детального анализа процессов, протекающих при лазерной модификации мишеней в жидкости было проведено моделирование лазерного нагрева металлов и их сплавов в воздухе и воде. Детали модели описаны в Главе 2 пп. 2.3.1. Расчетные данные о распределении температуры вглубь мишени Ag и AgAu импульсами с плотностью энергии, близкой к найденным значениям F_{th} представлены на Рисунке 5.14. Максимум температуры достигается на поверхности мишени (поскольку нет отвода тепла, связанного с испарением поверхности) и соответствует точке плавления для облучаемых материалов $T_m = 1234$ и 1327 К для Ag и AgAu, соответственно [304]. Следовательно, как было показано в Главе 3 для случая облучения пучками с $\lambda = 532$ нм, причиной модификации поверхности является плавление материала. Также хорошее согласие между экспериментальными значениями порогов модификации материала и порогов плавления в расчете получено для оловянной мишени. Динамика нагрева поверхности Sn представлена на Рисунке 5.14, б. Сопоставление экспериментальных и численных значений F_{th} для различных мишеней представлено в Таблице 5.1. Результаты хорошо согласуются. Также расчеты подтверждают, что к моменту достижения максимума температуры прогревается заметно меньший объем сплава из-за более низкого коэффициента теплопроводности. Оценка характерной глубины прогрева мишени дается выражением [1]:

$$L_t \sim \sqrt{k\Delta t / C\rho} = \sqrt{\chi\Delta t}. \quad (5.1)$$

Однако, для системы «золото-серебро» произведение $C\rho$ практически не зависит от концентрации отдельных компонентов.

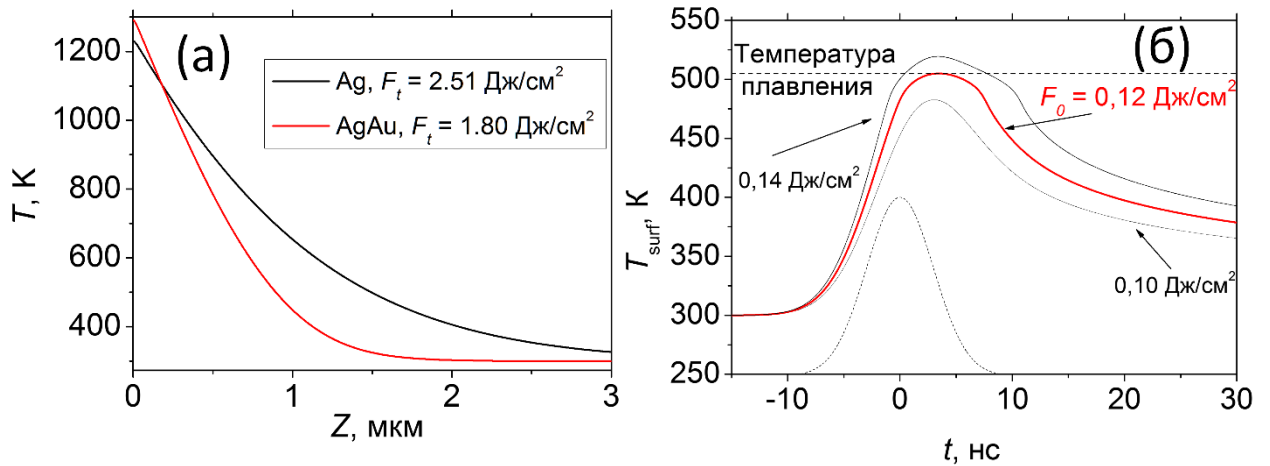


Рисунок 5.14. Результаты моделирования лазерного нагрева металлов в воздухе. а) Поле температуры в двух различных мишенях в моменты достижения максимальной температуры поверхности для пороговых плотностей энергии. Адаптировано из работы автора [277]. (б) Динамика лазерного нагрева поверхности олова при облучении пучками с различной плотностью энергии. Пунктиром изображен временной профиль интенсивности лазерного излучения.

Для анализа роли жидкости при лазерном облучении металлов было проведено моделирование нагрева и плавления металлов, погруженных в воду. В расчете учитывались (см. пп. 2.3.1): 1) отвод тепла в жидкость; 2) вскипание жидкости при достаточном нагреве; 3) зависимость теплофизических свойств жидкости от температуры и фазового состояния; 4) изменение коэффициента отражения. Динамика нагрева поверхности золота и олова продемонстрирована на Рисунке 5.15. Согласно расчетам, отвод энергии от мишени в жидкое окружение из-за кондуктивного теплообмена составляет не более 5 %. Это обусловлено, с одной стороны, очень высокой теплопроводностью рассматриваемых металлов, а с другой – относительно невысокой теплопроводностью воды и развитием режима кризиса кипения (см. ниже), когда кондуктивный теплообмен между мишенью и жидкостью является очень неэффективным. Кроме того, отражение металлов, при погружении в более оптически плотную среду заметно снижается. Коэффициент отражения мишеней, погруженных в воду, может быть оценен как $R = \frac{(n_t - n_0)^2 + k^2}{(n_t + n_0)^2 + k^2}$, где n_0 – коэффициент преломления среды ($n_0 = 1$ для воздуха и 1,324 для воды), а n_t и k – коэффициент преломления и безразмерный показатель поглощения мишени. Так, для золота коэффициент отражения уменьшается с 87 % до 84 %, а для олова с 79 % до 73 %. В результате расчетная плотность энергии в воде, необходимая для достижения температуры плавления, на 20 % меньше, чем в воздухе. Это неплохо согласуется с экспериментальными

данными для порога модификации легкоплавкого олова, однако, совершенно расходится с результатами, полученными для других исследуемых металлов.

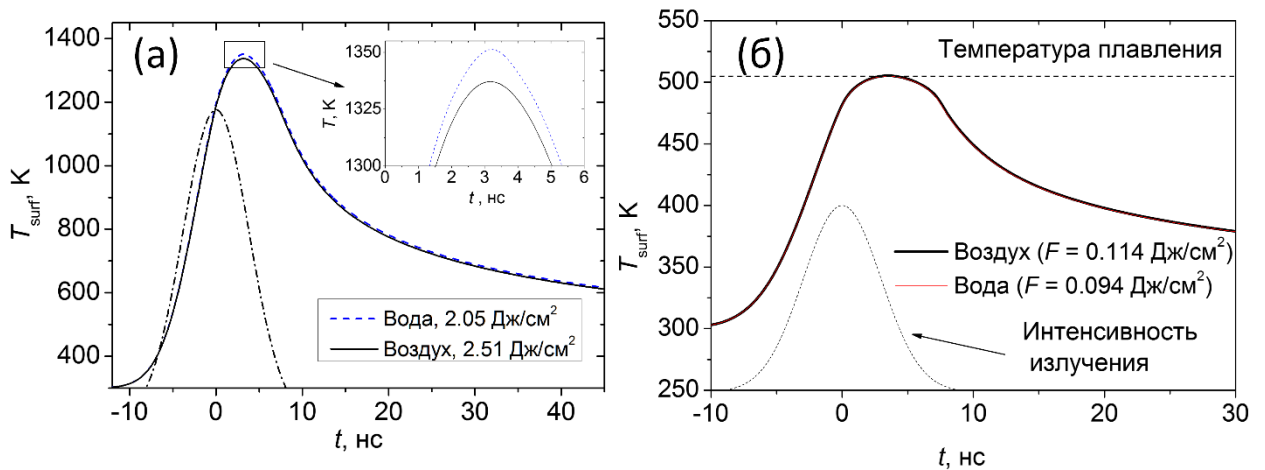


Рисунок 5.15. Сравнение динамики нагрева металлов (а) золота и (б) олова в воде и воздухе для пороговой плотности энергии. Пунктиром показана интенсивность лазерного излучения.

Адаптировано из работ автора [274] и [277].

Моделирование продемонстрировало, что в результате кондуктивного теплообмена (конвективными эффектами и лучистым теплообменом можно пренебречь [1]) за время расчета $10t_0$ в воду отводится не более 4 % от поступающей энергии излучения. Это обусловлено отличием в теплопроводности мишени и жидкости на несколько порядков. Однако, к концу лазерного импульса тонкий слой жидкости характерного размера $\sim 100 \text{ нм}$ достигает высоких перегревов. Динамика нагрева поверхности тугоплавкого золота и легкоплавкого олова представлена на Рисунках 5.16, а и б. Разогрев поверхности до температуры, близкой к критической точке воды происходит за время $\sim t_0/2$, что составляет порядка нескольких наносекунд. «Сброс» метастабильного состояния в этих условиях может происходить в результате гомогенного вскипания жидкости. Так, моделирование показало, что первый зародыш паровой фазы в жидкости появляется в моменты времени, соответствующий достижению температуры поверхности $\sim 610 \text{ K}$. Параметр G на Рисунках 5.16, в и г характеризует долю поверхности, перекрытую паровой фазой. По мере приближения температуры к критической точке, количество появляющихся новых критических зародышей растет очень быстро и на временах $0,1 - 1 \text{ нс}$ наступает кризис кипения – полное перекрытие поверхности паровым слоем, т.е. $G = 1$ (Рисунок 5.16, в и г). Такие сверхбыстрые времена позволяют исключить гидродинамический рост отдельного пузырька. Кинетика вскипания над оловянной мишенью принципиально не отличается от золота (Рисунок 5.16, в и г). Моменты вскипания жидкости на разных мишенях представлены на Рисунке 5.16. Однако, из-за меньших коэффициентов теплопроводности и отражения достижение температур поверхности олова близких к

критической точке воды происходит быстрее (или при меньших потоках энергии). Важное принципиальное отличие между рассматриваемыми металлами заключается в том, что момент достижения температуры плавления оловянной мишени (см. Рисунок 5.17) предшествует моменту вскипания жидкости над ее поверхностью. Более того, согласно расчетам (см. Рисунок 5.16, а) для $F_0 = 0,11 \text{ Дж/см}^2$ (соответствует порогу плавления Sn), первый критический зародыш не успевает образоваться над поверхностью оловянной мишени. Для таких F_0 время распада метастабильного состояния превышает время охлаждения поверхности. Из расчетов следует, что минимальная плотность энергии, необходимая для вскипания жидкости над оловянной мишенью составляет $\sim 0,15 \text{ Дж/см}^2$.

Таблица 5.1. Пороги модификации различных металлов и сплавов.

| | Ag | AgAu | AgAu ₄ | Au | Sn | W |
|-------------------------|------|------|-------------------|------|------|------|
| Воздух (эксперимент) | 2,3 | 1,8 | 1,6 | 2,4 | 0,1 | 2,4 |
| Воздух (расчет) | 2,51 | 1,58 | 1,53 | 2,52 | 0,11 | 2,2* |
| Вода | 3,7 | 2,6 | 2,4 | 3,9 | 0,1 | 3,5 |

*Для W выполнена оценка (4.2).

Из-за перехода к пленочному режиму кипения [44] существенно снижается отток тепла от металла в воду, что происходит на достаточно ранних временах, а эффективное охлаждение поверхности жидкостью не может объяснить наблюдаемое в эксперименте увеличение F_{th} для тугоплавких металлов. При этом мы также учли, что исследуемые металлы (кроме олова) расплавляются в условиях высокого давления паров жидкости – при характерной температуре 610 К давление паров воды на линии насыщения $\sim 15 \text{ МПа}$ [458]. При таком давлении температура плавления металлической мишени увеличивается на 1 К [459]. Конечно, в результате дальнейшего нагрева пары воды будут достигать значительно больших температур. Так, при температуре плавления золота 1337 К (при нормальных условиях), давление паров воды составляет $\sim 100 \text{ МПа}$ [460]. Однако, смещение точки плавления даже в этом случае не превышает 5 – 6 К [459].

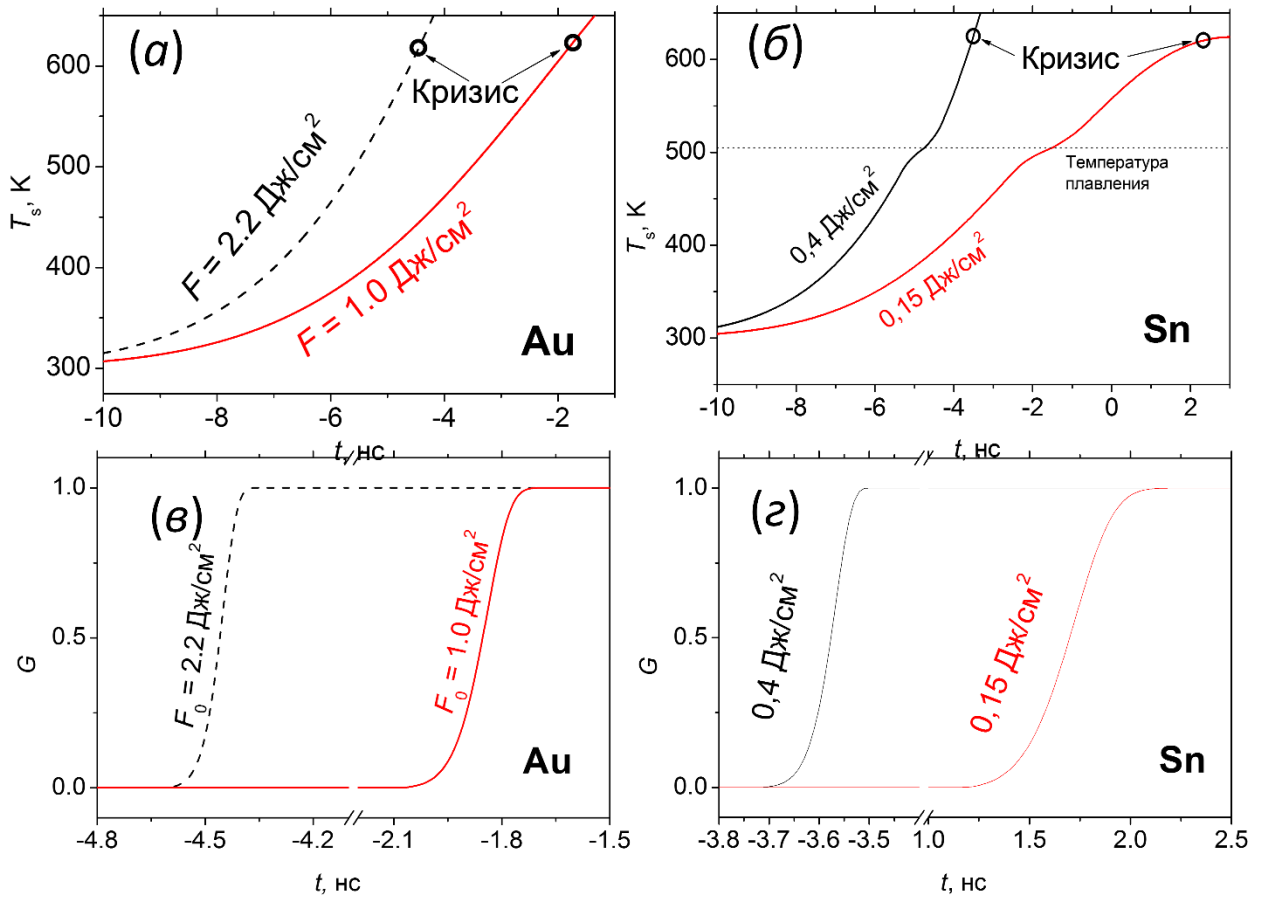


Рисунок 5.16. Сравнение начальной стадии динамики нагрева поверхности золота (а) и олова (б) для пары плотностей энергии лазерного излучения. На (в) и (г) данные по степени покрытия поверхности паром в зависимости от времени для золота и олова, соответственно. $t = 0$ соответствует середине лазерного импульса. Адаптировано из работ автора [274] и [277].

Из вышеприведенных рассуждений следует, что существенное увеличение порогов плавления тугоплавких металлов в жидкости не может быть объяснено охлаждением поверхности водой. Альтернативное объяснение основывается на предположении, что некоторая доля энергии лазера не достигает облучаемого материала. Действительно, в ранних работах [275,276], а позднее в [461], сообщалось о рассеянии лазерного пучка на границе раздела между жидкой и паровой фазой. Также ослабление лазерного излучения может происходить из-за критической опалесценции. Эффект наблюдается на достаточно малом диапазоне температур вблизи критической точки и связан с рассеиванием излучения на флуктуациях плотности, если их характерный масштаб становится сопоставим с длиной волны излучения. Это приводит к немонотонным изменениям коэффициента преломления среды, в результате чего жидкость становится непрозрачной [462,463]. Таким образом, для деструкции металлов с точкой плавления выше, чем критическая точка жидкости, потребуется большая энергия, чем в воздухе. Вместе с тем деструкция легкоплавких материалов будет протекать до вскипания жидкости и

дополнительного ослабления пучка из-за возникновения парового слоя происходить не будет. Подчеркнем, что с ростом F_0 длительность существования метастабильного состояния до перехода к пленочному кипению довольно резко уменьшается и наступает на все более ранних временах. Следовательно, в режимах синтеза коллоидных наночастиц большая часть лазерной энергии приходит в систему после образования парового слоя.

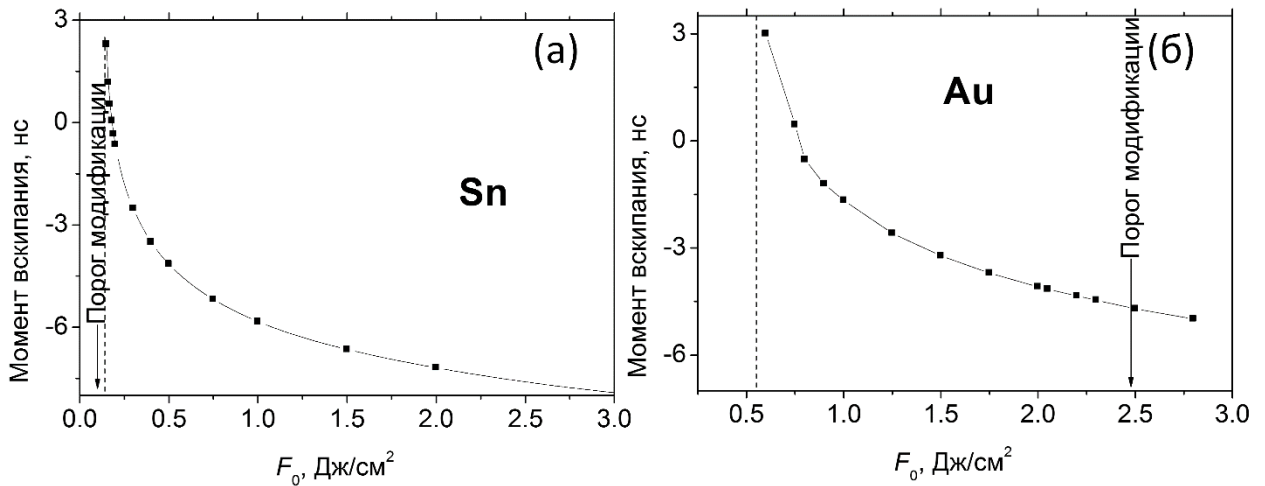


Рисунок 5.17. Расчётные зависимости момента вскипания воды над поверхностью (а) олова и (б) золота от плотности энергии излучения. Вертикальная пунктирная линии – пороговое значение плотности энергии, ниже которого вскипание не происходит. Адаптировано из работ автора [274].

Для верификации полученных результатов расчета были проведены эксперименты с использованием зондового излучения. Ранее для низкой плотности энергии, заведомо не превышающей порог модификации материала, методика уже применялась для анализа динамики зародышеобразования при импульсном лазерном нагреве твердых тел в жидком окружении [275,276,464]. Схема эксперимента детально описана в Главе 2 пп. 2.1.5. Зарегистрированное фотодиодом изменение сигнала зондового излучения, отраженного от поверхности золотой мишени, для случая облучения поверхности пучками с плотностью энергии заведомо выше и ниже порогового значения представлено на Рисунке 5.18. Для $F_0 = 1,4 \text{ Дж/см}^2$ при облучении в воздухе наблюдалось небольшое кратковременное уменьшение отражательной способности мишени. Падение сигнала начинается примерно при достижении максимальной интенсивности лазерного импульса и заканчивается спустя 5 – 7 нс. Далее наблюдается постепенное восстановление и спустя 300 нс отражательная характеристика возвращается к исходному значению. Поскольку в данных условиях облучения модификация поверхности не происходит, подобное поведение сигнала обусловлено изменением коэффициента отражения золота при нагреве образца и его последующем охлаждении. При облучении в воде при тех же значениях F_0

коэффициент отражения падает гораздо сильнее и не возвращается к исходному значению в рассматриваемом временном диапазоне, демонстрируя довольно сложную эволюцию. На основании результатов моделирования подобное поведение сигнала объясняется сильным рассеиванием зондирующего излучения на границе раздела пар-жидкость при образовании большого количества зародышей паровой фазы [275,276,464]. При более высоких плотностях лазерного излучения, вблизи или выше порога модификации, ослабление сигнала зонда более выражено. При облучении в воздухе сигнал не возвращается к исходному уровню, как это было описано выше при анализе коэффициента отражения для олова (Рисунок 5.13). В случае облучения мишени в воде зондовый сигнал падает до нуля, и после начинаются осцилляции, обусловленные колебаниями парового пузыря [461,465].

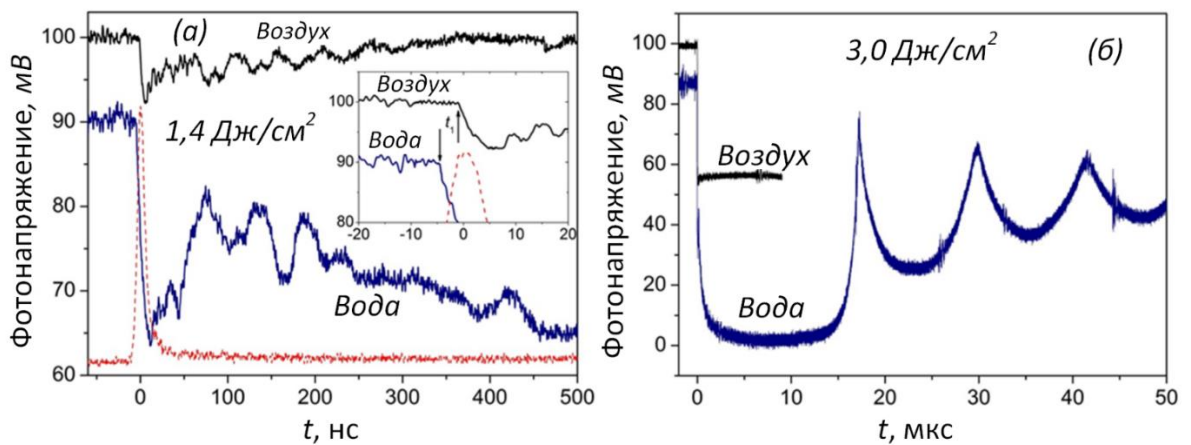


Рисунок 5.18. Эволюция сигнала отраженного зондового излучения для (а) $F_0 = 1.4 \text{ Дж/см}^2$ и (б) $F_0 = 3.0 \text{ Дж/см}^2$ в воздухе и воде. Стрелками на вставке указано время начала изменения сигнала t_1 . На (а) и (б) различный масштаб оси абсцисс. Адаптировано из работ автора [277].

На Рисунке 5.19 представлено сопоставление зависимости момента изменения зондирующего сигнала t_1 от плотности энергии лазера с результатами расчета. Установлено, что в случае облучения золота в воздухе найденные экспериментально значения t_1 соответствуют моменту достижения температуры поверхности $T_s = 750 \text{ К}$ для всех рассмотренных плотностей энергии. Такое достаточно высокое значение температуры поверхности может быть объяснено слабой зависимостью отражательных характеристик золота от температуры [466]. Значения t_1 , регистрируемые при облучении металла в воде, систематически меньше на 2 – 3 нс. Эти времена соответствуют достижению поверхностью $T_s \sim 575 \text{ К}$, что несколько ниже, чем найденные пороговые температуры интенсивного зародышеобразования $\sim 615 \text{ К}$ (Рисунок 5.16). Ослабление зондирующего сигнала при чуть меньших температурах связано с критической опалесценцией. Явление проявляется в узком температурном интервале, когда, с одной стороны, длина флуктуаций плотности становится сравнимой с длинами волн излучения, но, с другой стороны,

скорость нуклеации еще слишком мала для появления зародыша новой фазы [467]. Согласно [467,468] при наших условиях облучения температурный интервал для критической опалесценции может быть оценен в диапазоне 570 – 610 К. Как показало моделирование для пороговой плотности энергии излучения, жидкость в этом диапазоне температур находится в течение $\sim 0,5$ нс (Рисунок 5.16, а). Тот факт, что изменение оптического коэффициента отражения начинается до того, как произойдет зародышеобразование, по крайней мере, в рамках настоящей модели, указывает на то, что критическая опалесценция вносит вклад в рассеяние света на ранней стадии лазерного нагрева в воде. Согласно расчетам, этот эффект проявляется в течение < 1 нс, а затем основной вклад в рассеяние излучения вносит граница раздела жидкость – пар.

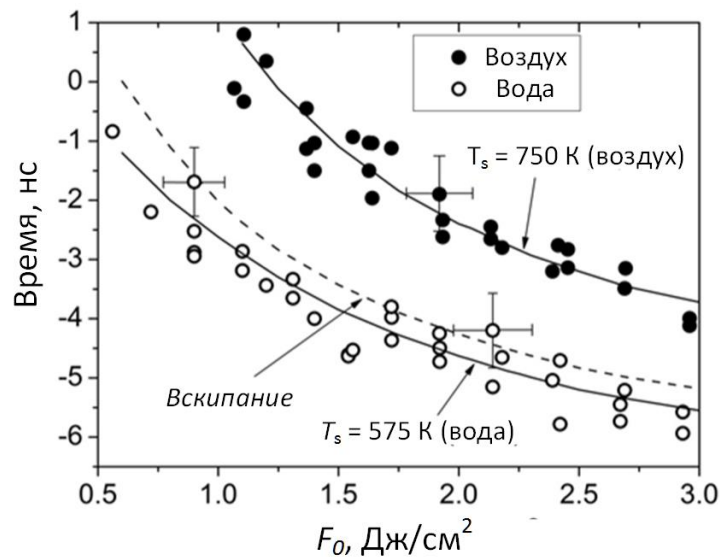


Рисунок 5.19. Момент времени t_1 начала изменения отражательной способности поверхности золота в воздухе и в воде в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Момент времени $t = 0$ соответствует центру падающего лазерного импульса. Сплошными линиями показаны расчетные моменты времени, когда температура поверхности достигает 750 К и 575 К в воздухе и воде, соответственно. Штриховой линией показаны рассчитанные моменты вскипания воды. Адаптировано из работ автора [277].

Разогретая паровая пленка жидкости находится под высоким давлением, что со временем приводит к формированию кавитационного пузыря над поверхностью мишени. Информация об эволюции пузыря во времени была получена с помощью теневой фотосъемки. Эксперименты выполнены для $F_0 > 5$ Дж/см², наблюдение пузыря на меньших плотностях энергии ограничивается разрешающей способностью объектива. На Рисунке 5.20 приведена временная развертка роста кавитационного пузыря над поверхностью серебра при $F_0 = 18$ Дж/см². После лазерного импульса от места облучения расходится акустическая волна. Скорость волны 1580 м/с не зависит от F_0 и равна скорости звука в воде. Вслед за акустической волной движется

граница пузыря. В его центре наблюдается засветка кадра, связанная с лазерной плазмой (Рисунок 5.20, а). Пузырь дорастает до своего максимального размера (~ 2 мм для рассматриваемых условий, Рисунок 5.20, б) и после начинается процесс схлопывания (Рисунок 5.20, в, г). Модули скорости роста и схлопывания пузыря равны (на Рисунке 5.20, е график симметричен относительно максимума). В результате схлопывания жидкость и мишень снова разогреваются, что приводит к формированию нового пузыря. Процесс повторяется несколько раз, пока не произойдет полная тепловая релаксация. Опираясь на полученные данные, проведем оценку энергии, необходимой на образование пузыря радиусом $r = 1,8$ мм. Будем считать, что при достижении максимального размера, температура паров в пузыре $T = 373$ К, а давление равно атмосферному $P = 100$ кПа. Число молей паров воды в пузыре $\nu_{H_2O} = 0.5 \frac{4r^3 P}{3RT} = 1,3 \times 10^{-7}$ моль. Тогда, энергия, требуемая для нагрева на $\delta T = 100$ К и испарения такого количества воды $(C_{H_2O} \delta T + L_{H_2O}) \nu_{H_2O} \mu_{H_2O} \approx 6$ мДж, что составляет $\sim 20\%$ от энергии импульса. На первый взгляд, проведенная оценка, противоречит результатам теплового моделирования, в которых только 4 % излучения отводятся в жидкость. Для разрешения противоречия необходимо учесть, что при $F_0 = 18$ Дж/см² реализуется развитая абляция с выносом большого количества вещества и формированием лазерной плазмы, которые эффективно передают энергию парам воды. Лазерная плазма остается достаточно плотной в течение всего лазерного импульса, что обеспечивает поглощение значительной доли энергии в плазме (свечение на Рисунке 5.20,а). По мере остывания избыток энергии от факела передается парам воды, что обеспечивает рост пузыря до указанных размеров.

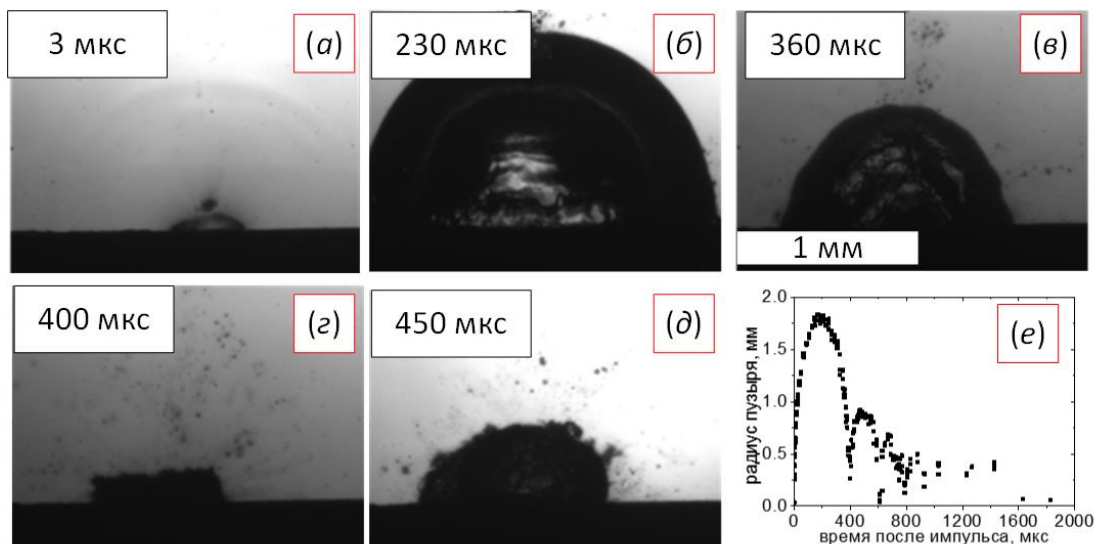


Рисунок 5.20. (а) – (д) Визуализация кавитационного пузыря при абляции Ag в воде импульсами 1064 нм, $F_0 = 18$ Дж/см², $S_{\text{eff}} = 0.4$ мм². На вставках указано время после импульса лазера. е) Зависимость радиуса пузыря от времени после импульса.

5.4 Унос массы при абляции олова

Абляция в жидкости более сложный и комплексный процесс, чем в вакууме или фоновом газе. Как обсуждалось в Главе 3 к основными механизмами абляции металла в вакууме относятся 1) эмиссия микрокапель из-за развития гидродинамической неустойчивости поверхности расплава [39,51]; 2) испарение и сублимация атомарной или кластерной фазы при умеренных плотностях энергии [41,416]; 3) фазовый взрыв при высоких интенсивностях [41]. Таким образом, бимодальная функция распределения на поверхности подложек при лазерном осаждении обусловлена вышеописанными механизмами. Однако, могут быть найдены режимы, исключаяющие вынос микрокапель с поверхности мишени [416] и обеспечивающие монодисперсное распределение наночастиц. Отметим, что при осаждении на горячую подложку к механизмам роста наноструктур также относятся Освальдское созревание и миграция кластеров по поверхности, это может приводить к дополнительной сепарации частиц по размерам (Глава 3).

Во многих работах сообщается, что при лазерном синтезе коллоидных систем, также формируются частицы с несколькими характерными размерами [123,451,461,465,469–472]. Контроль над функцией распределения частиц по размерам является одной из ключевых задач лазерного синтеза в жидкости. Так, в [472] при анализе процессов, сопутствующих лазерному воздействию на мишень, погруженную в жидкость, был предложен механизм формирования крупной фракции в результате коалесценции мелких частиц при соударении лазерного факела о границу пузыря и может контролироваться при варьировании частоты следования импульсов лазера. Наши расчеты показывают, что для выбранной в работе частоты следования < 10 Гц за время между импульсами успевает произойти полная тепловая релаксация всех процессов – поступающая энергия лазера уносится вместе с продуктами абляции, а также перетекает вглубь мишени, затем накопленная энергия достаточно быстро уносится в окружающую среду. Кроме того, синтез осуществляется в режиме сканирования пучка по поверхности и пучок успевает сместиться на расстояние, большее чем пятно лазера, что исключает прямое взаимодействие продуктов абляции. Сечение поглощения всех исследуемых наночастиц (см. пп. 5.1.) мало в ИК области спектра, поэтому мы исключаем процессы, связанные со вторичной абляцией крупной фракции [473] или лазерно-индуцированное спекание мелкодисперсной фазы в более крупные агломераты [469]. Все эксперименты проведены для $F_0 < 20$ Дж/см², что исключает достижение взрывного вскипания материала [41,474] – во-первых, для этих плотностей энергии фазовый взрыв не достигается для лучше поглощаемого излучения с длиной волны 532 нм (см. Главу 3), во-вторых, как было показано выше, из-за вскипания воды эффективность доставки излучения к поверхности снижается. Возможный механизм образования крупной фракции – прямая эмиссия

частиц с поверхности мишени при развитии гидродинамических неустойчивостей поверхности расплава. Увеличение концентрации и характерного размера частиц с понижением плотности энергии, а также наличие волнового рельефа на поверхности – соответствуют тенденциям, наблюдаемым при осаждении тонких пленок благородных металлов в вакууме. Также, в пользу этого механизма свидетельствует сферическая форма субмикронных частиц, зарегистрированных на поверхности мишени, менее вероятная при агрегации малых частиц [221]. Схожий механизм уноса рассматривался при фемтосекундном облучении графитовой мишени в воде [471]. Также мы не исключаем, что при уносе с поверхности достаточного количества массы возможно спекание мелких наночастиц, сформировавшихся в течение данного импульса при схлопывании кавитационного пузыря [461,475], когда пары воды разогреваются до высоких температур.

Механизмы формирования мелкодисперсной фазы также подвержены интенсивной дискуссии. В недавней работе [233] авторы смоделировали методом молекулярной динамики лазерное воздействие на мишень, погруженную в жидкость, и пришли к выводу, что наночастицы формируются в результате конденсации испаренных атомов металла на границе с перегретой жидкостью. Альтернативная точка зрения [237] заключается в том, что пары жидкости появляются до начала интенсивного испарения мишени. Поверхность мишени и ближайший слой жидкости имеют близкую температуру, доходящую до нескольких тысяч кельвинов, при этом давление паров жидкости выше, чем давление насыщения вещества мишени, поэтому вода может сильно воздействовать на мишень, что приведет к прямому выбросу наночастиц из расплава. Эта концепция согласуется с результатами расчетов и экспериментов, описанных в предыдущем пункте.

Для проверки гипотезы о необходимости испарения материала мишени, погруженной в воду при лазерном синтезе наночастиц, предложено проанализировать уносимый поток массы с поверхности оловянной мишени. Олово обладает уникальной комбинацией теплофизических свойств – низкой температурой плавления 505 К и высокой температурой кипения 2893 К (выше, чем у серебра). Таким образом, может быть экспериментально смоделирована ситуация, в которой у облучаемого металла, погруженного в воду, образуется достаточно большая каверна расплава без интенсивного испарения. В таком случае регистрация наночастиц в жидкости после облучения будет свидетельствовать о их прямой эмиссии, поскольку, очевидно, конденсация паров не может происходить без испарения. Для определения *порога абляции*, т.е. минимальной плотности энергии, необходимой для уноса заметного количества материала мишени, было проведено взвешивание материала мишени до и после лазерного воздействия в вакууме, чтобы минимизировать обратный поток массы на поверхность мишени. Поверхность олова облучалась несколькими тысячами лазерных импульсов в режиме сканирования пучка по поверхности. На

Рисунке 5.21 представлена зависимость уносимой массы от количества лазерных импульсов для $F_0 = 6 \text{ Дж/см}^2$. Во-первых, результаты взвешивания характеризуются хорошей воспроизводимостью, во-вторых уносимая масса прямо пропорциональна числу лазерных импульсов. Таким образом, по мере обработки поверхности режимы абляции не изменяются.

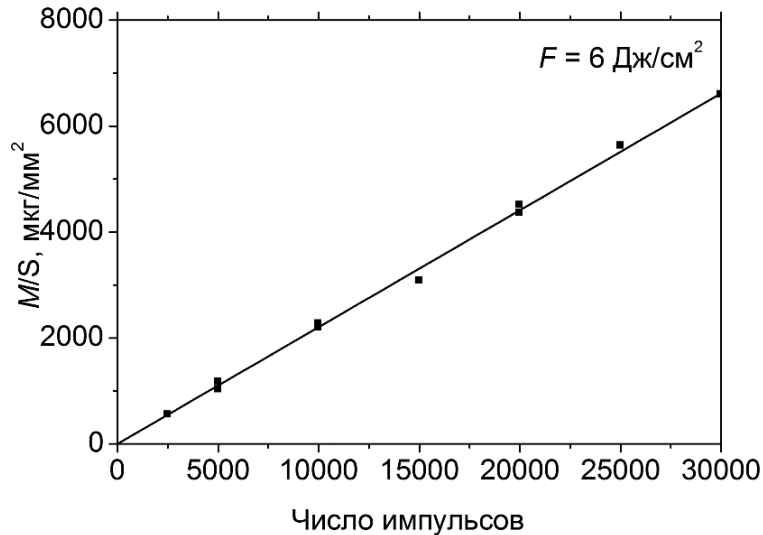


Рисунок 5.21. Зависимость уносимой массы олова при облучении в вакууме ($P = 2 \text{ Па}$) от числа лазерных импульсов с $F_0 = 6 \text{ Дж/см}^2$.

Как было отмечено выше, в зависимости от условий, могут реализоваться режимы испарения и микрокапельного уноса. Было проведено осаждение продуктов абляции на поверхность монокристаллического кремния при различных плотностях энергии лазерного излучения. СЭМ фотографии полученных покрытий представлены на Рисунке 5.22. При $F_0 < 2 \text{ Дж/см}^2$ формирование наноструктурированного покрытия не зарегистрировано, что может быть связано с недостаточной интенсивностью излучения. Однако, поверхность подложки покрыта большим количеством микрокапель со средним размером $0,4 \text{ мкм}$. С увеличением F_0 до $3,5 \text{ Дж/см}^2$ средний размер микрокапель вырос до $1,3 \text{ мкм}$. Вместе с тем, при большем увеличении были зарегистрированы плотно расположенные островки с характерным размером в несколько нанометров, что свидетельствует о реализации низкоинтенсивного испарения. При дальнейшем увеличении интенсивности лазера происходит достаточно резкий переход к формированию плотной перколяционной пленки, а при больших плотностях энергии формируется сплошное покрытие. Средний размер микрокапель выходит на плато с характерным значением $1,7 - 1,8 \text{ мкм}$ при $3,5 \text{ Дж/см}^2$. Концентрация микрочастиц носит немонотонный характер, достигая максимума при $3,5 \text{ Дж/см}^2$ с последующим снижением и постепенным выходом на плато.

Была оценена масса вещества, сосредоточенная в микрокаплях. Отметим, что основной вклад в уносимую массу вносят частицы конца распределения по размерам, а не среднего

размера, ввиду ее кубической зависимости от диаметра. Было сделано грубое предположение, что микрокапли равномерно рассеиваются в телесный угол $0,35\pi$ (т.е. в конус, образованный углом 35° относительно нормали к мишени). Несмотря на грубость предположения, имеется хорошее согласие между оценкой массы микрокапель и результатами весовых измерений (Рисунок 5.23) при плотности энергии $< 2 \text{ Дж/см}^2$, для которой удаление массы определяется только выбросом микрокапель. Также отметим, что заметный унос массы наблюдался при $F_0 > 1,0 \text{ Дж/см}^2$, что на порядок превышает порог модификации оловянной мишени. Ниже этого значения на поверхности подложки не было обнаружено продуктов абляции.

Проведено моделирование лазерного испарения олова, также, как это было сделано для серебра и золота в Главе 3. Отсутствие наноструктур при осаждении продуктов абляции для $F_0 < 2 \text{ Дж/см}^2$ согласуется с результатами расчета испаряемой массы (Рисунок 5.23). Согласно расчетам развитое испарение наступает только при $F_0 > 3 \text{ Дж/см}^2$, т.е. когда на подложке только начинается формирование наноструктурированного покрытия. Дальнейшее увеличение интенсивности лазера приводит к экспоненциальному росту испаряемого материала. Сумма расчетной массы, испаряющейся с поверхности, и расчетной массы олова, сконцентрированного в микрокаплях, прекрасно описывают результаты весовых измерений во всем диапазоне исследованных интенсивностей.

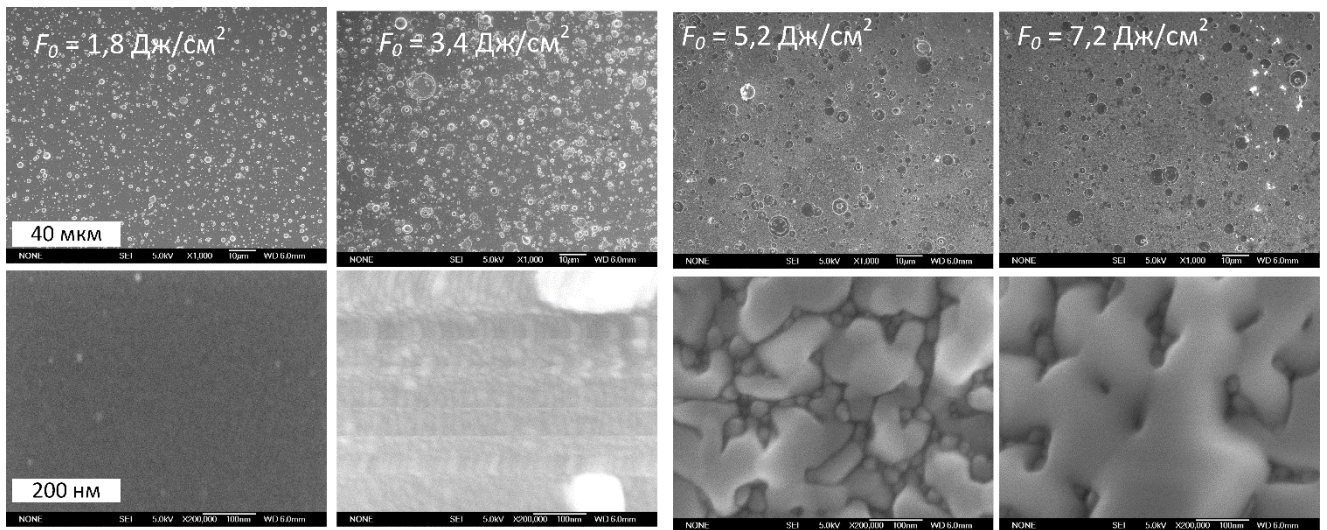


Рисунок 5.22. СЭМ снимки пленок олова, осажденных в вакууме при давлении 2 Па при различных плотностях энергии. Число лазерных импульсов 10000. Верхний ряд увеличение $\times 1000$, нижний ряд – $\times 200\,000$.

При абляции в воде наблюдается резкий рост уносимой массы до значения $0,35 \text{ мкг/мм}^2$ в диапазоне $F_0 = 0,5 - 2 \text{ Дж/см}^2$, в то время как при лазерном воздействии в вакууме аблируемая масса не превышает $0,05 \text{ мкг/мм}^2$. При дальнейшем увеличении плотности потока лазерного излучения в воде количество удаляемого вещества в среднем выходит на плато, однако, в отличие

от вакуума наблюдается достаточно большой разброс экспериментальных точек. Этот разброс может объяснить нестабильность спектров экстинкции растворов, получаемых при абляции олова, обсуждаемых в пп. 5.1. Ранее в литературе уже сообщалось о том, что при абляции в воздухе уносится систематически меньше вещества, чем при абляции в воде [476,477]. Это согласуется с результатами взвешивания сухого остатка при синтезе коллоидных растворов золота (см. пп. 5.1). За один импульс уносится $\sim 1,8$ мкг/мм², что почти в 2 раза больше чем было найдено при весовых измерениях золота в вакууме (Рисунок 3.8).

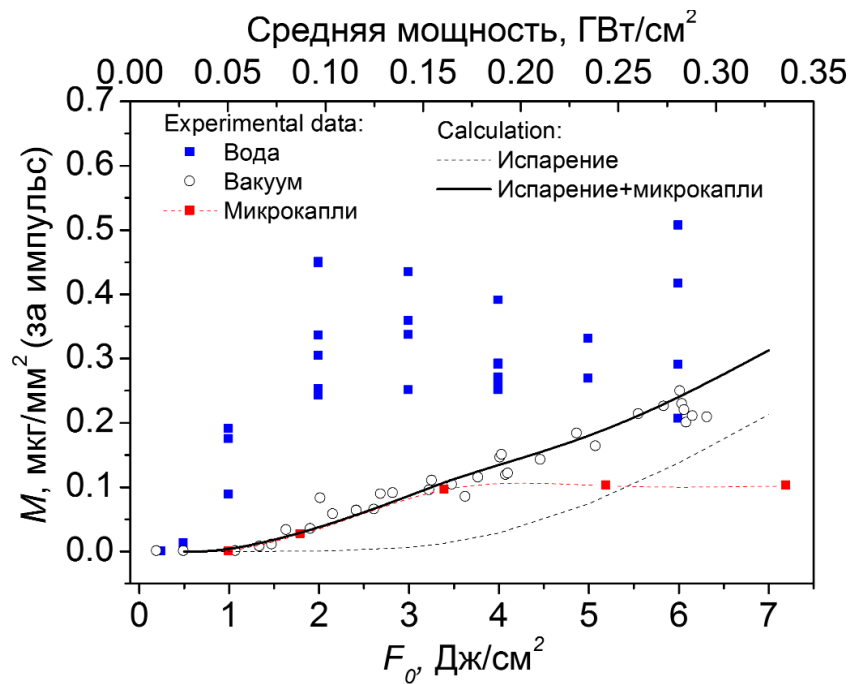


Рисунок 5.23. Зависимость унесенной массы олова с единицы поверхности за один импульс. Синие квадраты и белые кружки – экспериментальные данные, полученные при облучении в воде и вакууме, соответственно. Красные квадраты – масса, сконцентрированная в микрокаплях при абляции в вакууме, красный пунктир – усреднение этих значений. Черная пунктирная линия – расчетные значения массы материала, уносимой из-за испарения. Черная сплошная линия – сумма масс, относящихся к парам и микрокаплям.

Сравнение результатов анализа лазерной абляции олова в воде и в вакууме позволяет сделать важный вывод (Рисунок 5.24). Наночастицы появляются в растворе при плотности потока лазерного излучения менее 3 Дж/см², а в вакууме при этих условиях скорость испарения с поверхности металла мала. Кроме того, было показано (см. пп. 5.3), что кипение воды над поверхностью олова происходит при плотности энергии выше 0,15 Дж/см², а значит при достижении более высоких F_0 значительная часть лазерного излучения будет рассеиваться на границе раздела водяного пара и жидкой воды. Как было показано для случая облучения благородных металлов, это рассеяние может достигать 50 %. Таким образом, корректнее

сравнивать $1,5 \text{ Дж/см}^2$ в вакууме и 3 Дж/см^2 в воде. При таком значении плотности энергии в вакууме происходит только выброс микрокапель без испаряемых частиц. Следовательно, в этих условиях коллоидные частицы при лазерной абляции в воде не могут образовываться в результате конденсации испаряющихся атомов. В этих условиях образование наночастиц при ИЛА металла может происходить из-за разбрызгивания расплава мишени парами воды, давление которых достигает нескольких сотен атмосфер или выше. Это не исключает того, что при более высоких плотностях энергии испарение металла может происходить в пары воды после закипания метастабильной области. Следовательно, образование наночастиц будет происходить как в результате прямой эмиссии, так и в результате конденсации паров, что может объяснить мультимодальные функции распределения частиц по размерам.

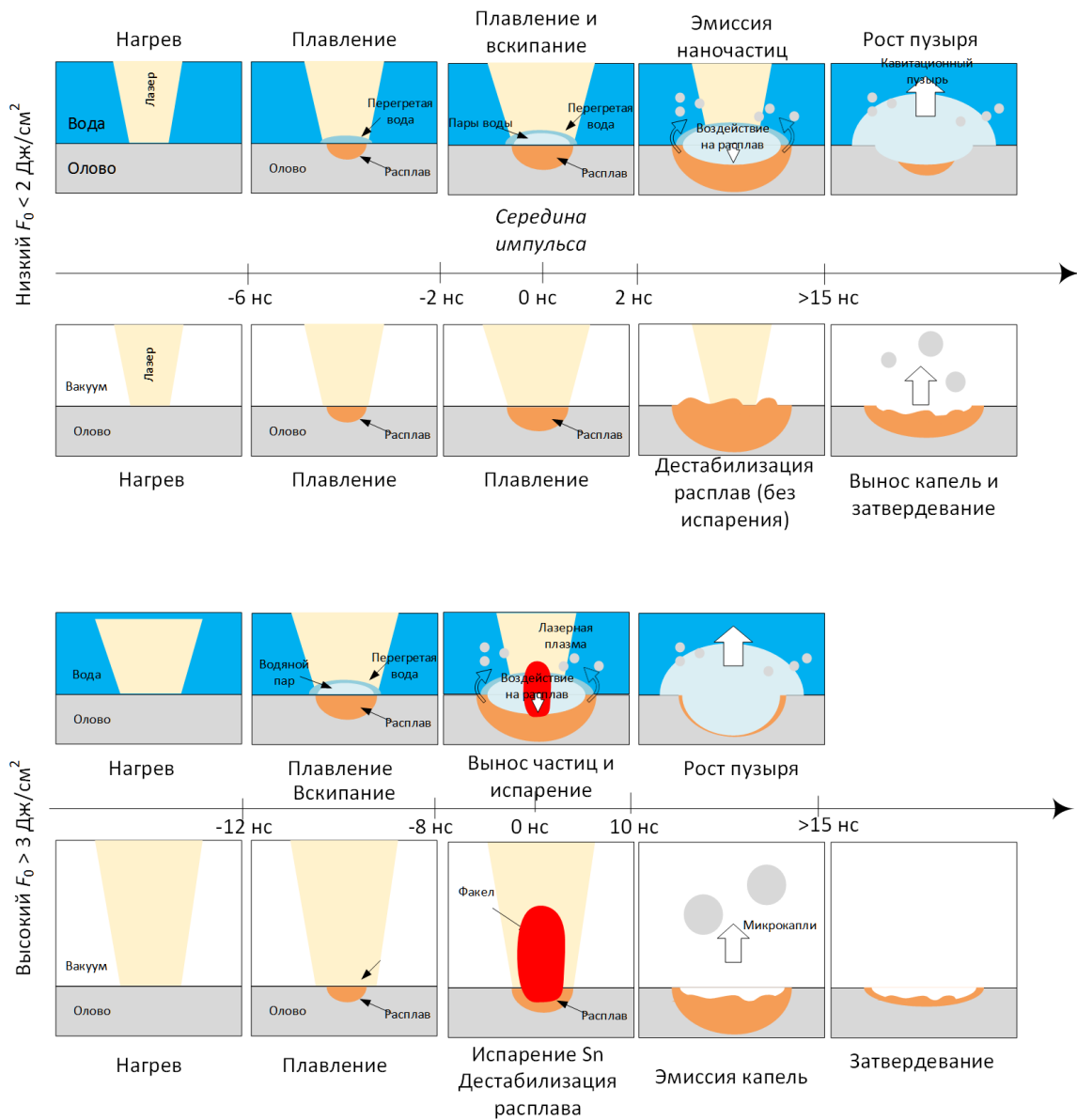


Рисунок 5.24. Сравнение механизмов лазерной абляции олова в вакууме и воде.

5.5 Заключение к Главе 5

1. Проведено систематическое исследование лазерного воздействия на олово, серебро, золото и их сплавов в воде наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм в диапазоне плотностей энергии лазерного излучения $F_0 = 0,1 - 20$ Дж/см², соответствующих режимам синтеза коллоидных растворов. Показано, что функция распределения частиц благородных металлов по размерам носит бимодальный характер со средними размерами 10 нм для мелкой популяции и 140 нм для крупной. Измерены спектры экстинкций синтезированных коллоидных растворов Ag, AgAu, AgAu₄, показано, что смещение плазмонного пика в диапазоне длин волн 410 – 530 нм пропорционально содержанию золота в облучаемом материале.

2. Выполнено моделирование спектров экстинкции синтезированных коллоидных систем с применением теории Ми. При сопоставлении экспериментальных и расчетных спектров экстинкции определены концентрации мелкой n_s и крупной популяций n_l частиц золота в растворе для плотностей энергии $F_0 = 17$ и 11 Дж/см² – $n_s = 9,3 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 8 \times 10^8$ см⁻³ и $n_s = 4,8 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 5,5 \times 10^8$ см⁻³, полученные данные верифицированы по весовым измерениям. Результаты моделирования продемонстрировали, что стехиометрия наночастиц в растворе соответствует стехиометриям облучаемых сплавных мишеней. В отличие от благородных металлов при абляции олова в растворе формируются частицы его оксида, которые в течение 10 часов выпадают в осадок, что может быть объяснено их электронейтральностью.

3. Получены систематические данные о порогах модификации Ag, AgAu, AgAu₄, W, Sn в воде и воздухе. Установлено, что модификация исследованных мишеней происходит в результате плавления поверхности. Показано, что порог модификации тугоплавких металлов в воздухе ~ 2 Дж/см² при их погружении в воду возрастает до 60%, а для легкоплавкого олова порог модификации в воздухе $0,11$ Дж/см² в воде уменьшается на 10 %.

4. Проведено численное моделирование тепломассобмена при облучении металлов наносекундными лазерными импульсами в воздухе и в воде. Установлено, что при плотностях энергии ниже порога испарения, кондуктивный теплоотвод в воду составляет не более 4%, что не может объяснить увеличение порогов модификации в 1,5 раза. Впервые показано, что вскипание перегретой жидкости в результате гомогенного зародышеобразования при импульсном лазерном нагреве происходит над поверхностью мишени в диапазоне температур $\sim 580 - 620$ К и в течение $0,5$ нс переходит в пленочное кипение, ограничивая последующий теплоотвод в жидкость. Граница раздела жидкость-пар, возникающая существенно раньше, чем достигается температура плавления тугоплавких материалов, рассеивает падающее излучение, уменьшая долю энергию, достигающую поверхности мишени, что объясняет увеличение порогов

плавления. Для легкоплавкого олова рассеяние света на границе раздела пар-вода не влияет на пороги модификации, поскольку происходит спустя 0,5 – 3 нс после плавления материала, а снижение порога плавления обусловлено уменьшением коэффициента отражения металла, при погружении в более плотную оптическую среду, чем воздух. Расчетные данные верифицированы зондовыми измерениями.

5. Впервые проведено сопоставление механизмов лазерной абляции олова в вакууме и в воде с помощью прямого взвешивания мишени до и после лазерного воздействия с $F_0 = 0,1 - 7$ Дж/см². Установлено, что при облучении в вакууме для уноса массы требуется плотность энергии $F_0 > 1$ Дж/см². При $F_0 < 5$ Дж/см² основной вклад в унесенную массу до 0,1 мкг/мм² вносит микрокапельная эмиссия. Дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к постепенному снижению массы, сосредоточенной в микрокаплях. С помощью численного моделирования продемонстрировано, что испарение олова в вакуум происходит при $F_0 > 3$ Дж/см². Суммарная масса паров и микрокапель достигает значения 0,2 мкг/мм² и хорошо согласуется с результатами прямого взвешивания во всем исследованном диапазоне. При облучении олова в жидкости унос вещества зарегистрирован уже при 0,5 Дж/см², а при 1 Дж/см² достигает 0,2 мкг/мм². При плотностях энергии свыше 2 Дж/см² среднее значение уносимой массы выходит на плато и составляет ~0,33 мкг/мм². Однако, разброс данных достигает 50%, что согласуется с результатами спектрофотометрических измерений. При $F_0 < 3$ Дж/см² в растворе присутствуют частицы размером в несколько единиц и десятков нанометров, таким образом впервые показано, что возможно формирование наночастиц в условиях, когда мишень не испаряется, а унос вещества обусловлен воздействием паров воды на расплав.

Заключение

1. Синтезированы наноструктурные пленки золота и серебра методом лазерной абляции наносекундными импульсами умеренной интенсивности в вакууме и фоновом газе низкой плотности. Установлено, что формирование наноструктур происходит не в лазерном факеле, состоящем преимущественно из атомов, а на поверхности подложки по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича. Продемонстрированы пути управления размером и формой наноструктур путем изменения параметров лазерного осаждения (интенсивность излучения, давление фонового газа, температура подложки). Показано, что при абляции в фоновом газе в лазерном факеле в результате конденсации образуются малые кластеры Au_n и Ag_n ($n = 2 - 10$), играющие роль центров нуклеации для адатомов, что позволяет управлять кинетикой роста наноструктур.

2. Предложен способ определения массовой толщины плазмонных наноструктурных пленок металлов произвольной морфологии путем измерения их пропускной способности в УФ области спектра, когда оптические свойства наноструктур обусловлены взаимодействием излучения с валентными электронами. Эффективность способа продемонстрирована на примере наноструктурных пленок золота и серебра и найдены зависимости коэффициента пропускания на длине волны 200 нм от массовой толщины пленок.

3. Показано, что наносекундная лазерная обработка металлов (медь, олово) и полупроводников (кремний) на воздухе в условиях развитой абляции приводит к гидрофилизации поверхности. Установлено, что изменение свойств смачиваемости обусловлено обратным осаждением продуктов абляции на поверхность мишени. В режимах обработки в вакууме или импульсами низкой интенсивности, когда обратный поток продуктов отсутствует или минимален, свойства смачивания не изменяются.

4. Обнаружен эффект формирования особой структуры на поверхности кремния в виде периодических микрохолмов размером ~ 10 мкм, покрытых нанопористым оксидом кремния, в специфических условиях лазерного облучения наносекундными ИК импульсами (плотность энергии 4-6 Дж/см², число импульсов 40-70). Предложен механизм формирования такой иерархической структуры вследствие развития гидродинамической неустойчивости в расплавленном кремнии. Показано, что поверхность кремния, обработанная лазерным излучением в найденных режимах, характеризуется стабильными во времени супергидрофильными свойствами.

5. Найдено, что минимальные значения плотности энергии излучения для лазерной модификации поверхности (пороги модификации) в воде для достаточно тугоплавких металлов

(золото, серебро, их сплавы) примерно в 1,5 раза выше, чем соответствующие значения в воздухе. Показано, что более высокие пороги в воде обусловлены рассеянием излучения на межфазной границе пар-жидкость при взрывном вскипании перегретой воды над облучаемой поверхностью. Определены характерные времена формирования экранирующего парового слоя. Продемонстрировано, что для легкоплавких металлов (олово) пороги модификации в воде и воздухе идентичны.

6. Впервые продемонстрировано, что при лазерном облучении олова в жидкости в режимах без испарения возможна эмиссия наночастиц с поверхности под действием давления пара жидкости на расплав металла.

7. Продемонстрирована перспективность применения химически функционализированных лазерно-структурированных поверхностей в задачах интенсификации теплообмена при кипении, управления гидродинамикой при обтекании поверхности сплошным потоком и падающими каплями.

Список сокращений

a – 1-ый коэффициент поглощения в плазме, см^{-1}

$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ – коэффициент поглощения, нм^{-1}

A_q – скорость изменения частоты кварцевого датчика, Гц/мин

α_p – коэффициент поглощения излучения в плазме, нм^{-1}

a_i – коэффициенты ряда рассеяния

β – доля обратного потока

b – 2-ой коэффициент поглощения в плазме, $\text{см}^2/\text{Дж}$

b_i – коэффициенты ряда рассеяния

Γ – частота столкновения свободны электронов с ионами решетки

C – теплоемкость, Дж/кг/К

C_{ext} – сечение экстинкции, м^2

d – диаметр частиц, нм

$\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, нм; средний размер кластеров

d^* – диаметр критического сечения сопла, мм

E_l – энергия излучения, доносимая до мишени, мДж

E_t – энергия излучения, прошедшего через призму Глана, мДж

E_r – энергия излучения, отраженного от призмы Глана, мДж

E_{th} – пороговая энергия модификации мишени, мДж

E – энергия частиц, эВ

$\langle E \rangle$ – средние значения кинетической энергии частиц, эВ

E_{abs} – энергия, поглощенная плазмой, мДж

$E_{фд}$ – энергия излучения, падающего на фотодиод, мДж

F – локальная плотность энергии излучения, Дж/см²

$\langle F \rangle$ – усредненная по пространству плотность энергии излучения, Дж/см²

$F_0 = 2F$ – пиковая плотность энергии, Дж/см²

F_{abl} – плотность энергии, достаточная для абляции материала (порог абляции), Дж/см²

F_{th} – плотность энергии, достаточная для модификации материала (порог модификации), Дж/см²

f_0 – резонансная частота кварцевых датчиков, Гц

Δf – изменение частота колебания кварцевого датчика, Гц

F_q – аппроксимирующая функция для углового разлета

G_q – аппроксимирующая функция для углового разлета

G – доля площади поверхности мишени, покрытой водяным паром

I – интенсивность излучения Вт/м²

I_1^* – потенциал ионизации атомов, эВ

J – число зародышей, образующихся в единицу времени, 1/с/мм²

K – коэффициент пропускания

k – теплопроводность, Вт/м/К; показатель поглощения

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К

$k_q = Z_{plume}/X_{plume}$, – параметр аппроксимации в кварцевых измерениях, характеризующий вытянутость лазерного факела

K_n – число кнудсена

L_{pt} – теплота фазового перехода, Дж/моль

L_w – теплота парообразования воды, Дж/моль

L_{melt} – теплота плавления мишени, Дж/моль

L_{vap} – теплота парообразования мишени, Дж/моль

L_i – расстояние пролета от мишени до точки ионизации, мм

L_p – длины проникновения лазерного факела, мм

L_t – глубина прогрева мишени

λ – длина волны, нм

$\Lambda(t)$ – оптическая толщина плазмы

Δm_q – масса пленки осаждаемой на кварцевый резонатор, г

m – масса частиц, а.е.м

m_w – масса молекул воды, а.е.м

μ – молярная масса частиц, г/моль

M_f – полная испаренная масса, мкг

M – масса удаленная за импульс с единицы площади, мкг/мм²

N_0 – показатель преломления растворителя

N_w – концентрация молекул воды, 1/м³

$N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см – константа АТ-кварца

N_c – число столкновений атомов

N – число импульсов лазера

n – число атомов в кластере

\tilde{n} – комплексный показатель преломления

n_q – параметр аппроксимации в кварцевых измерениях

n_r – параметр аппроксимации в измерениях коэффициента отражения

n_s – концентрация малой популяции в растворе, 1/см³

n_l – концентрация большой популяции в растворе, 1/см³

n_{sur} – поверхностная концентрация наночастиц на поверхности подложки, $1/\mu\text{км}^2$

P_{gas} – давление фонового газа, Па

p_0 – давление торможения газа, Па

p_{sat} – давление насыщенного пара, Па

R_t – коэффициент отражения мишени

R_{t0} – зеркальная составляющая коэффициента отражения

$R = 8,31$ Дж/моль/К – универсальная газовая постоянная

R_{bubble} – размер кавитационного пузыря, мм

r_{bubble} – радиус пузырька воды, мм

r – шероховатость

ρ_{gas} – плотность фонового газа, $\text{г}/\text{мм}^3$

ρ_q – плотность кварца, $\text{г}/\text{мм}^3$

ρ – плотность, $\text{г}/\text{мм}^3$

ρ_v – плотность паров воды, $\text{г}/\text{мм}^3$

ρ_l – плотность воды в жидком состоянии, $\text{г}/\text{мм}^3$

S – площадь следа на мишени (пятна), мм^2

S_{eff} – эффективная площадь лазерного пучка на мишени, мм^2

S_q – активная площадь кристалла кварца, мм^2

σ_{h-l} – сечение столкновения с атомами газа носителя, мм^2

σ_w – поверхностное натяжение воды, Н/м

τ_r – время релаксации электронов проводимости в металле, с

Δt – длительность лазерного импульса, с

τ – задержка ионизации и включения выталкивающего поля масс-спектрометра относительно лазерного импульса (время пролета), с

t – время, с

t_{rel} – время электрон-электронной релаксации

T – температура, К

T_b – температура кипения, К

T_{pt} – температура фазового перехода, К

T_s – температура поверхности мишени, К

T_p – температура лазерной плазмы, К

T_c – критическая температура, К

T_{amb} – температуры фонового газа, температура синтеза, К

T_{bubble} – температура в пузыре, К

Ω – число испаренных монослоев

θ – угол расположения фотодиодов, кварцевых резонаторов; КУС гладкой поверхности.
 θ_r – КУС шероховатой поверхности
 u – скорость фронта испарения, м/с
 V_m – наиболее вероятная скорость частиц, м/с
 V_{melt} – скорость движения фронта расплава, м/с
 ω – частота электромагнитного излучения, Гц
 ω_p – плазменная частота, Гц
 W^* – энергия, необходимая для образования критического зародыша, Дж
 X_{plume} – асимптотические значения поперечного размера факела, мм
 χ – коэффициент температуропроводности, м²/с
 γ – показатель адиабаты
 y – коэффициент экстинкции
 Δz – глубина абляции, мкм
 Z_{plume} – асимптотические значения продольного размера факела, мм
 Z_m – глубина плавления, мкм
 НЧ – наночастица
 МС – монослой
 ИЛА – импульсная лазерная абляция
 ИЛАЖ – Импульсная Лазерная Абляция в Жидкости
 КУС – краевой угол смачивания
 ИЛР – ионно–лучевое распыление
 УФ – ультрафиолетовый
 ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы
 LCVD – Laser chemical vapor deposition
 SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy, поверхностно–усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света
 ВПР – Времяпролетные распределения
 ГСО – газоструйного осаждения
 СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия
 ЭДС – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
 ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия
 ИК – инфракрасный

Публикации по теме диссертации

1. Bulgakov A.V., Goodfriend N., Nerushev O., Bulgakova N.M., Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Campbell E.E.B. Laser-induced transfer of nanoparticles for gas-phase analysis// Journal of the Optical Society of America B – 2014. – Vol. 31 – № 11 – P.C15-C21.
2. Goodfriend N.T., Starinskiy S. V., Nerushev O.A., Bulgakova N.M., Bulgakov A. V., Campbell E.E.B. Laser pulse duration dependence of blister formation on back-radiated Ti thin films for BB-LIFT// Applied Physics A – 2016. – Vol. 122 – № 3 – P.154.
3. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Starinskiy S.V. Deposition of thin composite films consisting of fluoropolymer and silver nanoparticles having surface plasmon resonance// Thin Solid Films – 2016. – Vol. 603 – P.313–316.
4. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Kubrak K. V., Starinskiy S.V. Deposition of plasmon gold–fluoropolymer nanocomposites // Physics Letters A – 2016. – Vol. 380 – № 46 – P.3919–3923.
5. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных // Письма в ЖТФ – 2016. – Т. 42 – № 8 – С.45–52.
6. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // Applied Surface Science – 2017. – Vol. 396 – P.1765–1774.
7. Сафонов А.И., Старинский С.В., Суляева В.С., Тимошенко Н.И., Гатапова Е.Я. Гидрофобные свойства пленки фторполимера, покрывающей наночастицы золота / // Письма в ЖТФ – 2017. – Т. 43 – № 3 – С.44.
8. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде // Квантовая Электроника – 2017. – Т. 47 – № 4 – С.343–346
9. Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Starinskiy S. Synthesis of copper nanoparticles in a fluoropolymer matrix by annealing in vacuum // Physics Letters A – 2017. – Vol. 381 – № 25–26 – P.2103–2106

10. Баранов Е.А., Замчий А.О., Сафонов А.И., Старинский С.В., Хмель С.Я. Влияние тонкой пленки α -SiO_x:H на плазмонные свойства наночастиц золота // Письма в ЖТФ – 2017. – Т. 43 – № 5 – С.24.
11. Старинский С.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Черков А.Г, Тимошенко Н.И., Булгаков А.В., Сафонов А.И. Сравнение структур золотых наночастиц, синтезированных методами лазерного и магнетронного напыления // Журнал структурной химии – 2017. – Т. 58 – № 8 – С.1631–1637.
12. Starinskiy S.V., Bulgakov A.V., Gatapova E.Y., Shukhov Y.G., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Safonov A.I. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition // Journal of Physics D: Applied Physics – 2018. – Vol. 51 – № 25 – P. 255307.
13. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Gatapova E.Y., Starinskiy S.V., Timoshenko N.I., Kabov O.A. Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire // Thin Solid Films – 2018. – Vol. 653 – P.165–172.
14. Bykov N.Y., Safonov A.I., Leshchev D.V., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Gas-jet Method of metal film deposition: Direct simulation monte-carlo of He-Ag mixture flow // Materials Physics and Mechanics – 2018. – Vol. 38 – № 1 – P.119–130.
15. Быков Н.Ю., Сафонов А.И., Лещев Д.В., Старинский С.В., Булгаков А.В. О газоструйном методе осаждения наноструктурных пленок серебра // Журнал Технической Физики – 2019. – Т. 89 – № 6 – С.830–843.
16. Starinskiy S.V, Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Maximovskiy E.A., Bulgakov A.V. Dynamics of nanosecond-laser-induced melting of tin in vacuum, air and water // Applied Physics A – 2019. – Vol. 125 – № 734 – P.1–8.
17. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Safonov A.I., Maximovskiy E.A., Sulyaeva V.S., Bulgakov A.V. Formation of periodic superhydrophilic microstructures by infrared nanosecond laser processing of single-crystal silicon // Applied Surface Science – 2020. – Vol. 512 – P.145753.
18. Замчий А.О., Старинский С.В., Баранов Е.А. Морфология и оптические свойства композитного материала на основе наночастиц золота и нестехиометрического оксида кремния// Письма в ЖТФ – 2020. – Т. 46 – № 16 – С.47.

19. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // *Thin Solid Films* – 2020. – Vol. 714 – P.138392.
20. Morozov A.A., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of binary compounds: Effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2021. – Vol. 54 – № 175203 – P.1-17.
21. Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // *Applied Thermal Engineering* – 2021. – Vol. 194 – № 117102.
22. Lebedev A., Dobroselsky K., Safonov A., Starinskiy S., Sulyaeva V., Lobasov A., Dulin V., Markides C.N. Control of the turbulent wake flow behind a circular cylinder by asymmetric sectoral hydrophobic coatings // *Physics of Fluids* – 2021. – Vol. 33 – № 12 – P.121703.
23. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Starinskiy S. V., Lunev N.A., Merkulova I.E. Fabrication of polycrystalline silicon thin films by gold-induced crystallization of amorphous silicon suboxide // *Vacuum* – 2021. – Vol. 192 – № 110462.
24. Bykov N.Y., Ronshin F. V., Safonov A.I., Starinskiy S.V., Sulyaeva V.S. Fluoropolymer coatings deposited on rotating cylindrical surfaces by HW CVD: experiment and simulation // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2021. – Vol. 54 – № 22 – P.225204.
25. Сафонов А.И., Богословцева А.Л., Суляева В.С., Киселёва М.С., Жидков И.С., Старинский С.В. Влияние отжига на строение и свойства тонких фторполимерных покрытий, полученных методом HW CVD // *Журнал Структурной Химии* – 2021. – Т. 62 – № 9 – С.1539–1545.
26. Сафонов А.И., Старинский С.В., Суляева В.С. Осаждение фторполимерных покрытий на вращающиеся цилиндрические поверхности методом химического осаждения из газовой фазы, активированной горячей нитью // *Письма В Журнал Технической Физики* – 2021. – Т. 47 – № 4 – С.49–51.
27. Родионов А.А., Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе // *Теплофизика и аэромеханика* – 2021. – № 4 – С.585–590.
28. Starinskaya E., Nazarov A.D., Miskiv N., Starinskiy S. Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the evaporation of a suspended water droplet // *Heat Transfer Research* – 2022. – Vol. 53. – P. 43–56.

29. Васильев М.М., Родионов А.А., Шухов Ю.Г., Самохвалов Ф.А., Старинский С.В. Эволюция смачивания медной поверхности, обработанной наносекундным лазерным излучением // Теплофизика и Аэромеханика. – 2022. – Т. 29. – № 6. – С. 993–1003.
30. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Shukhov Y.G., Sulyeva V.S., Korolkov I. V., Volodin V.A., Kibis L.S., Bulgakov A.V. Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy // Vacuum – 2022. – Vol. 199 – P.110929.

Список литературы

1. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry*. – Berlin Heidelberg: Springer–Verlag, 2011. – 851 с.
2. Korsakov A. V., Perraki M., Zhukov V.P., De Gussem K., Vandenabeele P., Tomilenko A.A. Is quartz a potential indicator of ultrahigh–pressure metamorphism? *Laser Raman spectroscopy of quartz inclusions in ultrahigh–pressure garnets // Eur. J. Mineral.* – 2010. – Vol. 21. – № 6. – P. 1313–1323.
3. Оришич А.М., Фомин В.М. *Актуальные проблемы физики лазерной резки металлов*. – Новосибирск: Изд–во СО РАН, 2012. – 176 с.
4. Mcleod E., Arnold C.B. Subwavelength direct–write nanopatterning using optically trapped microspheres // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3. – № 7. – P. 413–417.
5. Чеснаков В.В., Резников Е.Ф., Чесноков Д.В. *Лазерные наносекундные микротехнологии*. – Новосибирск: СГГА, 2003. – 300 с.
6. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных поток энергии на вещество*. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с.
7. Piqué A., Auyeung R.C.Y., Kim H., Charipar N.A., Mathews S.A. *Laser 3D micro–manufacturing // J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 49. – № 22. – P. 223001.
8. Bernstein E. *Laser Tattoo Removal // Semin. Plast. Surg.* – 2007. – Vol. 21. – № 3. – P. 175–192.
9. Miller G.H., Moses E.I., Wuest C.R. *The National Ignition Facility: enabling fusion ignition for the 21st century // Nucl. Fusion.* – 2004. – Vol. 44. – № 12. – P. S228–S238.
10. Arora V.K., Dawar A.L. *Laser–induced damage studies in silicon and silicon–based photodetectors // Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35. – № 36. – P. 7061.
11. *Laser–Surface Interactions for New Materials Production / под ред. Miotello A., Ossi P.M.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – 358 p.
12. Ten J.S., Sparkes M., O’Neill W. *Femtosecond laser–induced chemical vapor deposition of tungsten quasi–periodic structures on silicon substrates // J. Laser Appl.* – 2018. – Vol. 30. – № 3. – P. 032606.
13. Stuke M., Mueller K., Mueller T., Williams K., Oliver R., Ohlberg D.A.A., Fuhr G., Williams R.S. *Direct–Writing of Three–Dimensional Structures Using Laser–Based Processes // MRS Bull.* – 2007. – Vol. 32. – № 1. – P. 32–39.

14. Maxwell J.L., Black M.R., Chavez C.A., Maskaly K.R., Espinoza M., Boman M., Landstrom L. Growth of normally-immiscible materials (NIMs), binary alloys, and metallic fibers by hyperbaric laser chemical vapor deposition // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 91. – № 3. – P. 507–514.
15. Tsubouchi M., Hoshina H., Nagai M., Isoyama G. Plane photoacoustic wave generation in liquid water using irradiation of terahertz pulses // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – P. 18537.
16. Janotta A., Dikce Y., Schmidt M., Eisele C., Stutzmann M., Luysberg M., Houben L. Light-induced modification of a-SiO_x II: Laser crystallization // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95. – № 8. – P. 4060–4068.
17. Abbas O.A., Lewis A.H., Aspiotis N., Huang C.-C., Zeimpekis I., Hewak D.W., Sazio P., Mailis S. Laser printed two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Sci. Rep.* – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 5211.
18. Maharjan N., Zhou W., Wu N. Direct laser hardening of AISI 1020 steel under controlled gas atmosphere // *Surf. Coatings Technol.* – 2020. – Vol. 385. – P. 125399.
19. Schulz W., Eppelt U., Poprawe R. Review on laser drilling I. Fundamentals, modeling, and simulation // *J. Laser Appl.* – 2013. – Vol. 25. – № 1. – P. 012006.
20. Boyd I., Chrisey D.B. Pulsed laser deposition of thin films // *Handbook of Laser Technology and Applications.* – IOP Publishing Ltd, 2003., 2752 p.
21. Р.И. Анисимов Б.Р.Л. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук.* – 2002. – Vol. 172. – № 3. – P. 301–332.
22. Zhang J, Zhang T, Zhang H, Wang Z., Li C. et al. Single-Crystal SnSe Thermoelectric Fibers via Laser-Induced Directional Crystallization: From 1D Fibers to Multidimensional Fabrics // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32. – № 36. – P. 2002702.
23. Hirt L., Reiser A., Spolenak R., Zambelli T. Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 17. – P. 1604211.
24. Teh K.S. Additive direct-write microfabrication for MEMS: A review // *Front. Mech. Eng.* – 2017. – Vol. 12. – № 4. – P. 490–509.
25. Jendrzey S., Gökce B., Epple M., Barcikowski S. How Size Determines the Value of Gold: Economic Aspects of Wet Chemical and Laser-Based Metal Colloid Synthesis // *ChemPhysChem.* – 2017. – Vol. 18. – № 9. – P. 1012–1019.
26. Lv C., Hao P., Zhang X., He F. Drop impact upon superhydrophobic surfaces with regular and hierarchical roughness // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108. – № 14. – P. 141602.
27. Bulushev E., Bessmeltsev V., Dostovalov A., Goloshevsky N., Wolf A. High-speed and crack-free direct-writing of microchannels on glass by an IR femtosecond laser // *Opt. Lasers Eng.* – 2016. – Vol. 79. – P. 39–47.

28. Родионов А.А., Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе // Теплофизика и аэромеханика – 2021. – Т. 4.– С. 585–590.
29. Wellershoff S.–S., Hohlfeld J., Güdde J., Matthias E. The role of electron–phonon coupling in femtosecond laser damage of metals // Appl. Phys. A. – 1999. – Vol. 69. – № S1. – P. S99–S107.
30. Korte F., Nolte S., Chichkov B.N., Bauer T., Kamlage G., Wagner T., Fallnich C., Welling H. Far–field and near–field material processing with femtosecond laser pulses // Appl. Phys. A – 1999. – Vol. 69. – № S1. – P. S7–S11.
31. Анисимов Р.И., Имас Я.А., Романов Г.Р., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
32. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 312 с.
33. Прохоров А., Конов В., Урса И., Михэилеску И. Взаимодействие лазерного излучения. – М.: Наука, 1988. – 537 с.
34. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Физика сплошных сред: пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 228 с.
35. Youn S.J., Rho T.H., Min B.I., Kim K.S. Extended Drude model analysis of noble metals // Phys. Status Solidi B. – 2007. – Vol. 244. – № 4. – P. 1354–1362.
36. Zhukov V.P., Fedoruk M.P. Numerically Implemented Impact of a Femtosecond Laser Pulse on Glass in the Approximation of Nonlinear Maxwell Equations // Math. Model. Comput. Simulations. – 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 77–89.
37. Bulgakova N.M., Zhukov V.P., Sonina S. V., Meshcheryakov Y.P. Modification of transparent materials with ultrashort laser pulses: What is energetically and mechanically meaningful? // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – № 23. – P. 233108.
38. Schoenlein R.W., Lin W.Z., Fujimoto J.G., Eesley G.L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – № 16. – P. 1680–1683.
39. Brailovsky A.B., Gaponov S.V., Luchin V.I. Mechanisms of melt droplets and solid–particle ejection from a target surface by pulsed laser action // Appl. Phys. A – 1995. – Vol. 61. – P. 81–86.
40. Korte F., Koch J., Chichkov B.N. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses // Appl. Phys. A. – 2004. – Vol. 79. – № 4–6. – P. 879–881.
41. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion // Applied Physics A – 2001. – Vol. 73. – № 2. – P. 199–208.
42. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6. – № 12. – P. 4370–4379.

43. Wang X., Shen Z.H., Lu J., Ni X.W. Laser-induced damage threshold of silicon in millisecond, nanosecond, and picosecond regimes // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – № 3. – P. 033103.
44. Кутателадзе Р.Р. Основы теории теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.
45. Miotello A., Kelly R. Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature // *Appl. Phys. A* – 1999. – Vol. 69. – P. S67–S73.
46. Alonso J.C., Diamant R., Castillo P., Acosta-García M.C., Batina N., Haro-Poniatowski E. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – № 9. – P. 4933–4937.
47. Mirza I., O’Connell G., Wang J.J., Lunney J.G. Comparison of nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition of silver nanoparticle films // *Nanotechnology.* – 2014. – Vol. 25. – № 26. – P. 265301.
48. Itina T.E., Marine W., Autric M. Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82. – № 7. – P. 3536–3542.
49. Garrelie F., Aubreton J., Catherinot A. Monte Carlo simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum: Comparison with experiments // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83. – № 10. – P. 5075–5082.
50. Bulgakov A.V., Predtechensky M.R., Mayorov A.P. Transport of neutral atoms, monoxides and clusters in the plume produced by laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in oxygen environment // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 96–98. – P. 159–163.
51. Bennett T.D., Grigoropoulos C.P., Krajnovich D.J. Near-threshold laser sputtering of gold // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77. – № 2. – P. 849–864.
52. Kelly R., Dreyfus R.W. Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* – 1988. – Vol. 32. – № 1–4. – P. 341–348.
53. Morozov A.A., Evtushenko A.B., Bulgakov A. V. An analytical continuum-based model of time-of-flight distributions for pulsed laser ablation // *Appl. Phys. A.* – 2013. – Vol. 110. – № 3. – P. 691–696.
54. Morozov A.A., Evtushenko A.B., Bulgakov A.V. Gas-dynamic acceleration of laser-ablation plumes: Hyperthermal particle energies under thermal vaporization // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – № 5. – P. 054107.
55. Bulgakov A. V., Bulgakova N.M. Dynamics of laser-induced plume expansion into an ambient gas during film deposition // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 28. – № 8. – P. 1710–1718.

56. Ytrehus T. Rarefied Gas Dynamics // *AIAA Prog. Astronaut. Aeronaut.* – 1977. – Vol. 51. – № 2. – P. 1197–1212.
57. Morozov A.A. Analytical formula for interpretation of time-of-flight distributions for neutral particles under pulsed laser evaporation in vacuum // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 48. – № 19. – P. 195501.
58. Kelly R., Dreyfus R.W. On the effect of kundsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption // *Surf. Sci.* – 1988. – Vol. 198. – P. 263–276.
59. Anisimov S.I. Vaporization of Metal Absorbing Laser Radiation // *JETP.* – 1968. – Vol. 27. – P. 182–183.
60. Anisimov S.I., Bauerle D., Lukyanchuk B.S. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – № 16. – P. 12076–12081.
61. Морозов А.А. Влияние неравномерности потока испарения по радиусу пятна облучения на динамику разлета факела при импульсной лазерной абляции в вакууме // *Теплофизика И Аэромеханика.* – 2022. – Vol. 29. – № 3. – P. 461–472.
62. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Наука, 1966. – 688 с.
63. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // *Квантовая электроника.* – 1999. – Т. 27. – № 2. – С. 154–158.
64. Bulgakova N.M., Bulgakov A. V., Bobrenok O.F. Double layer effects in laser-ablation plasma plumes // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – № 4. – P. 5624–5635.
65. Wu D., Sun L., Hai R., Liu J., Hao Y. et. al. Influence of transverse magnetic field on plume dynamics and optical emission of nanosecond laser produced tungsten plasma in vacuum // *Spectrochim. Acta B.* – , 2020. – Vol. 169. – P. 105882.
66. Жуков В.П., Булгакова Н.М. Роль фонового газа в нагреве металлических образцов фемтосекундными // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 177–188.
67. Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А. Прямое статистическое моделирование импульсной лазерной абляции металлов с процессами кластеризации в испаренном облаке // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2006. – Т. 13. – № 4. – С. 569–582.
68. Bulgakov A. V., Bulgakova N.M. Gas-dynamic effects of the interaction between a pulsed laser-ablation plume and the ambient gas: analogy with an underexpanded jet // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – № 6. – P. 693–703.
69. Farid N., Harilal S.S., Ding H., Hassanein A. Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – № 3. – P. 033107.

70. Ozerov I., Bulgakov A.V., Nelson D.K., Castell R., Marine W. Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 247. – P. 1–7.
71. Wood R.F., Chen K.R., Leboeuf J.N., Puretzky A.A., Geohegan D.B. Dynamics of plume propagation and splitting during pulsed–laser ablation // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 79. – № 8. – P. 1571–1574.
72. Gusarov A., Gnedovets A., Smurov I., Flamant G. Simulation of nanoscale particles elaboration in laser–produced erosive flow // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 154–155. – P. 331–336.
73. Schou J. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – № 10. – P. 5191–5198.
74. Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X.D., Shaheen S.A., Jisrawi N., Min–Lee Y.H., McLean W.L., Croft M. Preparation of Y–Ba–Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 51. – № 8. – P. 619–621.
75. Arnold C.B., Aziz M.J. Stoichiometry issues in pulsed–laser deposition of alloys grown from multicomponent targets // *Appl. Phys. A* – 1999. – Vol. 69. – № 7. – P. S23–S27.
76. Ojeda–G–P A., Döbeli M., Lippert T. Influence of Plume Properties on Thin Film Composition in Pulsed Laser Deposition // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 5. – № 18. – P. 1701062.
77. Ozerov I., Nelson D., Bulgakov A., Marine W., Sentis M. Synthesis and laser processing of ZnO nanocrystalline thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 212–213. – P. 349–352.
78. Chen J., Döbeli M., Stender D., Conder K., Wokaun A., Schneider C.W., Lippert T. Plasma interactions determine the composition in pulsed laser deposited thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – № 11. – P. 114104.
79. Itina T.E. Influence of particle adsorption probability on the stoichiometry of thin films grown by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89. – P. 740–746.
80. Bulgakov A. V., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Ozerov I., Marine W., Phipps C. Cluster Generation Under Pulsed Laser Ablation Of Compound Semiconductors // *Applied Physics A.* – 2010. – Vol. 101. – № 4. – P. 78–89.
81. Булгаков А.В., Евтушенко А.Б., Шухов Ю.Г., Озеров И., Марин В. Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров // *Квантовая электроника* – 2010. – Т. 40. – № 11. – С. 1021–1033
82. Brewer P.D., Zinck J.J., Olson G.L. Reversible modification of CdTe surface composition by excimer laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – № 24. – P. 2526–2528.
83. Bulgakova O.A., Bulgakova N.M., Zhukov V.P. A model of nanosecond laser ablation of compound semiconductors accounting for non–congruent vaporization // *Appl. Phys. A* – 2010. – Vol. 101. – P. 53–59.

84. Dubreuil B., Gibert T. Soft laser sputtering of InP(100) surface // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – № 11. – P. 7545–7551.
85. NoorBatcha I., Lucchese R.R., Zeiri Y. Effects of gas-phase collisions in rapid desorption of molecules from surfaces in the presence of coadsorbates // *J. Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 89. – № 8. – P. 5251–5263.
86. Urbassek H.M., Sibold D. Gas-phase segregation effects in pulsed laser desorption from binary targets // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 70. – № 12. – P. 1886–1889.
87. Schreiner P., Urbassek H.M. Energy and angular distribution of pulsed-laser desorbed particles: the influence of a hot contribution on a cold desorbing species // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 30. – № 2. – P. 185–193.
88. Srivastava S.N., Sinha B.K., Rohr K. Energy transfer and expansion dynamics of a collisional laser plasma from planar, atomic and binary targets // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – № 19. – P. 3643–3653.
89. Ali D., Butt M.Z., Butt S. The fundamental determining factor of angular emission of multiple charged ions ejected by laser ablation of different metals and their binary alloys // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137. – № 1. – P. 147–153.
90. Ojeda-G-P A., Yao X., Bulgakova N.M., Bulgakov A. V., Lippert T. A dynamic double layer as the origin of the mass-dependent ion acceleration in laser-induced plasmas // *Appl. Phys. A.* – 2019. – Vol. 125. – P. 71.
91. Atwater H. a, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol. 9. – № 3. – P. 205–213.
92. Pillai S., Green M. a. Plasmonics for photovoltaic applications // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – , 2010. – Vol. 94. – № 9. – P. 1481–1486.
93. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices // *Nat. Photonics.* – 2014. – Vol. 8. – P. 95–103.
94. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 26. – № 2. – P. 163–166.
95. Pavliuk G., Pavlov D., Mitsai E., Vitrik O., Mironenko A. et.al. Ultrasensitive SERS-Based Plasmonic Sensor with Analyte Enrichment System Produced by Direct Laser Writing // *Nanomaterials.* – 2019. – Vol. 10. – P. 49.
96. Nie S., Emory S.R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering // *Science* – 1997. – Vol. 275. – № 5303. – P. 1102–1106.
97. Conde J., Doria G., Baptista P. Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer // *J. Drug Deliv.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 751075.

98. Giljohann D.A., Seferos D.S., Prigodich A.E., Patel P.C., Mirkin C.A. Gene regulation with polyvalent siRNA–nanoparticle conjugates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 6. – P. 2072–2073.
99. Haruta M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles // *Chem. Rec.* – 2003. – Vol. 3. – № 2. – P. 75–87.
100. Kubo R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1962. – Vol. 17. – № 6. – P. 975–986.
101. Mason M.G. ESCA and molecular orbital studies of small silver particles // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 64. – № 1. – P. 271.
102. Turner M., Golovko V.B., Vaughan O.P.H., Abdulkin P., Berenguer–Murcia A., Tikhov M.S., Johnson B.F.G., Lambert R.M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55–atom clusters. // *Nature.* – 2008. – Vol. 454. – № 7207. – P. 981–983.
103. Bukhtiyarov V., Boronin A., Prosvirin I., Savchenko V. Stages in the Modification of a Silver Surface for Catalysis of the Partial Oxidation of Ethylene I. Action of Oxygen // *Journal of Catalysis.* – 1994. – Vol. 150. – № 2. – P. 262–267.
104. Boccuzzi F., Chiorino A., Tsubota S., Haruta M. The Oxidation and Scrambling of CO with Oxygen at Room–Temperature on Au/ZnO // *Catal. Letters.* – 1994. – Vol. 29. – P. 225–234.
105. Haruta M. Size– and support–dependency in the catalysis of gold // *Catal. Today.* – 1997. – Vol. 36. – P. 153–166.
106. Okumura M., Nakamura S., Tsubota S., Nakamura T., Azuma M., Haruta M. Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂ // *Catal. Letters.* – 1998. – Vol. 51. – P. 53–58.
107. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70. – № 2. – С. 167–181.
108. Chimentão R.J., Kirm I., Medina F., Rodríguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J.E. Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase. // *Chem. Commun.* – 2004. – № 7. – P. 846–847.
109. Gromov D.G., Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Shaman Y.P., Polokhin A.A., Belogorokhov I.A., Trifonov A.Y. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications // *Appl. Surf. Sci.* – , 2019. – Vol. 489. – P. 701–707.
110. Šubr M., Petr M., Kylián O., Kratochvíl J., Procházka M. Large–scale Ag nanoislands stabilized by a magnetron–sputtered polytetrafluoroethylene film as substrates for highly sensitive and reproducible surface–enhanced Raman scattering (SERS) // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – № 43. – P. 11478–11485.

111. Charton C., Fahland M. Growth of Ag films on PET deposited by magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 68. – P. 65–73.
112. Gao W., Xu J., Cheng C., Qiu S., Jiang S. Rapid and highly sensitive SERS detection of fungicide based on flexible “wash free” metallic textile // *Appl. Surf. Sci.* – , 2020. – Vol. 512 – P. 144693.
113. Xu J., Shang S., Jiang S. A stable, ultrasensitive and flexible substrate integrated from 1D Ag/ α -Fe₂O₃/SiO₂ fibers for practical surface-enhanced Raman scattering detection // *Compos. Part B Eng.* – 2019. – Vol. 177. – P. 107376.
114. Ulapane S.B., Kamathewatta N.J.B., Borkowski A.K., Steuart S.J., Berrie C.L. Periodic Silver and Gold Nanodot Array Fabrication on Nanosphere Lithography-Based Patterns Using Electroless Deposition // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – Vol. 124. – № 28. – P. 15646–15655.
115. Mahmoud M.A., Tabor C.E., El-Sayed M. a. Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement by Aggregated Silver Nanocube Monolayers Assembled by the Langmuir-Blodgett Technique at Different Surface Pressures // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – № 14. – P. 5493–5501.
116. Tanoue Y., Sugawa K., Yamamuro T., Akiyama T. Densely arranged two-dimensional silver nanoparticle assemblies with optical uniformity over vast areas as excellent surface-enhanced Raman scattering substrates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – № 38. – P. 15802.
117. Zhu J., Sun L., Shan Y., Zhi Y., Chen J., Dou B., Su W. Green preparation of silver nanofilms as SERS-active substrates for Rhodamine 6G detection // *Vacuum*. – 2021. – Vol. 187. – P. 110096.
118. Xu J., Cheng C., Shang S., Gao W., Zeng P., Jiang S. Flexible, Reusable SERS Substrate Derived from ZIF-67 by Adjusting LUMO and HOMO and Its Application in Identification of Bacteria // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12. – № 44. – P. 49452–49463.
119. Xu J., Shang S., Gao W., Zeng P., Jiang S. Ag@ZIF-67 decorated cotton fabric as flexible, stable and sensitive SERS substrate for label-free detection of phenol-soluble modulin // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28. – № 11. – P. 7389–7404.
120. Babich E., Raskhodchikov D., Redkov A., Hmima A., Nashchekin A., Lipovskii A. Dendritic structures by glass electrolysis: Studies and SERS capability // *Curr. Appl. Phys.* – 2021. – Vol. 24. – P. 54–59.
121. Vitiello M., Amoruso S., Altucci C., de Lisio C., Wang X. The emission of atoms and nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 248. – № 1–4. – P. 163–166.
122. Fazio E., Neri F., Ossi P.M., Santo N., Trusso S. Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – № 24. – P. 9676–9679.
123. Kabashin A. V., Delaporte P., Pereira A., Grojo D., Torres R., Sarnet T., Sentis M. Nanofabrication with pulsed lasers // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5. – № 3. – P. 454–463.

124. Dolbec R., Irissou E., Chaker M., Guay D., Rosei F., El Khakani M. Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – № 20. – P. 201406.
125. Borman V.D., Zenkevich A. V, Nevolin V.N., Pushkin M.A., Tronin V.N., Troyan V.I. Formation of an ensemble of nanoclusters under rapid deposition of atoms on a surface // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2006. – Vol. 103. – № 6. – P. 850–868.
126. Gonzalo J., Perea A., Babonneau D., Afonso C.N., Beer N., Barnes J.–P., Petford–Long A.K., Hole D.E., Townsend P.D. Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – № 12. – P. 125420.
127. Donnelly T., Doggett B., Lunney J.G. Pulsed laser deposition of nanostructured Ag films // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – № 13. – P. 4445–4448.
128. Ossi P.M., Neri F., Santo N., Trusso S. Noble metal nanoparticles produced by nanosecond laser ablation // *Appl. Phys. A.* – 2011. – Vol. 104. – № 3. – P. 829–837.
129. Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M., Guay D. Correlation between plasma expansion dynamics and gold–thin film structure during pulsed–laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – № 10. – P. 1716–1718.
130. Dellasega D. et.al. Nanostructured Ag₄O₄ films with enhanced antibacterial activity. // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – № 47. – P. 475602.
131. Ojeda–G–P A., Schneider C.W., Lippert T., Wokaun A. Pressure and temperature dependence of the laser–induced plasma plume dynamics // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 120. – № 22. – P. 225301.
132. Ravi Chandra Raju N., Jagadeesh Kumar K., Subrahmanyam a. Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: effect of oxygen pressure during growth // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42. – № 13. – P. 135411.
133. Nayak B.K., Gupta M.C. Self–organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation // *Opt. Lasers Eng.* – , 2010. – Vol. 48. – № 10. – P. 940–949.
134. Vorobyev A.Y., Makin V.S., Guo C. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – № 3. – P. 034903.
135. Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M. Short–pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – № 22. – P. 225502.
136. Yu C., Liu M., Zhang C., Yan H., Zhang M., Wu Q., Liu M., Jiang L. Bio–inspired drag reduction: From nature organisms to artificial functional surfaces // *Giant.* – 2020. – Vol. 2. – P. 100017.
137. Weng W., Tenjimbayashi M., Hu W.H., Naito M. Evolution of and Disparity among Biomimetic Superhydrophobic Surfaces with Gecko, Petal, and Lotus Effect // *Small.* – 2022. – Vol. 18. – № 18. – P. 2200349.

138. Liu Y., Li G. A new method for producing «Lotus Effect» on a biomimetic shark skin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 388. – P. 235–242.
139. Liravi M., Pakzad H., Moosavi A., Nouri–Borujerdi A. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction // *Prog. Org. Coatings.* – 2020. – Vol. 140. – P. 105537.
140. Betz A.R., Jenkins J., Kim C.J., Attinger D. Boiling heat transfer on superhydrophilic, superhydrophobic, and superbiphilic surfaces // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2013. – Vol. 57. – № 2. – P. 733–741.
141. Drelich J., Marmur A. Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings // *Surf. Innov.* – 2014. – Vol. 2. – № 4. – P. 211–227.
142. Drelich J., Chibowski E., Meng D.D., Terpilowski K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials // *Soft Matter.* – 2011. – Vol. 7. – № 21. – P. 9804–9828.
143. Nishimoto S., Bhushan B. Bioinspired self–cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – P. 671–690.
144. Tilton D.E., Kearns D.A., Tilton C.L. Liquid Nitrogen Spray Cooling of a Simulated Electronic Chip // *Adv. Cryog. Eng.* – 1994. – Vol. 39. – P. 1779–1786.
145. Moreira A.L.N., Moita A.S., Panão M.R. Advances and challenges in explaining fuel spray impingement: How much of single droplet impact research is useful? // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2010. – Vol. 36. – № 5. – P. 554–580.
146. Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E. Inkjet printing–process and its applications // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – № 6. – P. 673–685.
147. Kwon H.–M., Paxson A.T., Varanasi K.K., Patankar N.A. Rapid Deceleration–Driven Wetting Transition during Pendant Drop Deposition on Superhydrophobic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 106. – № 3. – P. 036102.
148. Feoktistov D. V., Glushkov D.O., Kuznetsov G. V., Orlova E.G. Gel fuels based on oil–filled cryogels: Corrosion of tank material and spontaneous ignition // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 421. – P. 127765.
149. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T., Eberle P., Antonini C., Stamatopoulos C., Poulikakos D. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity // *Langmuir.* – 2015. – Vol. 31. – № 17. – P. 4807–4821.
150. Choi C., Kim M. Wettability Effects on Heat Transfer // *Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling.* – InTech, 2011. – P. 313–340.
151. Wenzel R.N. Resistance of Solid Surfaces To Wetting By Water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28. – № 8. – P. 988–994.

152. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – Vol. 40. – P. 546.
153. Starinskiy S. V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Safonov A.I., Maximovskiy E.A., Sulyaeva V.S., Bulgakov A. V. Formation of periodic superhydrophilic microstructures by infrared nanosecond laser processing of single-crystal silicon // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 512. – P. 145753.
154. Yildirim Erbil H., Elif Cansoy C. Range of applicability of the wenzel and cassie–baxter equations for superhydrophobic surfaces // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25. – № 24. – P. 14135–14145.
155. McHale G. Cassie and Wenzel: Were they really so wrong? // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. – № 15. – P. 8200–8205.
156. Milne A.J.B., Amirfazli A. The Cassie equation: How it is meant to be used // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 170. – № 1–2. – P. 48–55.
157. Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F., Jiang L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – № 8. – P. 4114–4119.
158. Taghvaei E., Moosavi A., Nouri–Borujerdi A., Daeian M.A., Vafaeinejad S. Superhydrophobic surfaces with a dual-layer micro- and nanoparticle coating for drag reduction // *Energy.* – 2017. – Vol. 125. – P. 1–10.
159. Meena M.K., Tudu B.K., Kumar A., Bhushan B. Development of polyurethane-based superhydrophobic coatings on steel surfaces // *Philos. Trans. R. Soc. A.* – 2020. – Vol. 378. – № 2167. – P. 20190446.
160. Long M., Peng S., Deng W., Yang X., Miao K., Wen N., Miao X., Deng W. Robust and thermal-healing superhydrophobic surfaces by spin-coating of polydimethylsiloxane // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 508. – P. 18–27.
161. Zhang X., Weeks B.L. Effects on the surface structure of organic energetic materials using spin coating // *Thin Solid Films.* – 2014. – Vol. 550. – P. 135–139.
162. Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J. Fluorine based superhydrophobic coatings // *Appl. Sci.* – 2012. – Vol. 2. – № 2. – P. 453–464.
163. Rong W., Zhang H., Mao Z., Liu X., Song K. Drag reduction of stable biomimetic superhydrophobic steel surface by acid etching under an oxygen-sufficient environment // *Mater. Res. Express.* – 2020. – Vol. 7. – № 1. – P. 015092.
164. El Dessouky W.I., Abbas R., Sadik W.A., El Demerdash A.G.M., Hefnawy A. Improved adhesion of superhydrophobic layer on metal surfaces via one step spraying method // *Arab. J. Chem.* – 2017. – Vol. 10. – № 3. – P. 368–377.
165. Ye Y., Mao Y. Vapor-based synthesis and micropatterning of Janus thin films with distinct surface wettability and mechanical robustness // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – № 40. – P. 24569–24575.

166. Latthe S.S., Sutar R.S., Kodag V.S., Bhosale A.K., Kumar A.M., Kumar Sadasivuni K., Xing R., Liu S. Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications // *Prog. Org. Coatings.* – 2019. – Vol. 128.– P. 52–58.
167. Aljumaily M.M., Alsaadi M.A., Das R., Abd Hamid S.B., Hashim N.A., et.al. Optimization of the synthesis of superhydrophobic carbon nanomaterials by chemical vapor deposition // *Sci. Rep.* – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 1–12.
168. Kylián O., Kuzminova A., Hanuš J., Slavínská D., Biederman H. Super–hydrophilic SiO_x coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition combined with gas aggregation source of nanoparticles // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 227. – P. 5–8.
169. Sun J., Wang X., Wu J., Jiang C., Shen J., et.al. Biomimetic Moth–eye Nanofabrication: Enhanced Antireflection with Superior Self–cleaning Characteristic // *Sci. Rep.* – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 5438.
170. Safonov A.I., Saik V.O., Sulyaeva V.S., Starinskiy S. V., Predtechensky M.R., Timoshenko N.I. Features of fluoropolymer deposition on SWCNT by HWCVD // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 1105. – № 1. – P. 012143.
171. Nedaei M., Armagan E., Sezen M., Ozaydin Ince G., Kosar A. Enhancemet of flow boiling heat transfer in pHEMA/pPFDA coated microtubes with longitudinal variations in wettability // *AIP Adv.* – 2016. – Vol. 6. – № 3. – P. 035212.
172. Mirshekari M., Azimirad R., Moshfegh A.Z. Superhydrophilic stability enhancement of RF co–sputtered Ti_xSi_{1–x}O₂ thin films in dark // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – № 8. – P. 2500–2506.
173. Wu S.T., Huang C.Y., Weng C.C., Chang C.C., Li B.R., Hsu C.S. Rapid Prototyping of an Open–Surface Microfluidic Platform Using Wettability–Patterned Surfaces Prepared by an Atmospheric–Pressure Plasma Jet // *ACS Omega.* – 2019. – Vol. 4. – № 15. – P. 16292–16299.
174. West J., Michels A., Kittel S., Jacob P., Franzke J. Microplasma writing for surface–directed millifluidics // *Lab Chip.* – 2007. – Vol. 7. – № 8. – P. 981–983.
175. Cho S.C., Hong Y.C., Cho S.G., Ji Y.Y., Han C.S., Uhm H.S. Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability // *Curr. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 9. – № 6. – P. 1223–1226.
176. Cai Y., Coyle T.W., Azimi G., Mostaghimi J. Superhydrophobic Ceramic Coatings by Solution Precursor Plasma Spray // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1–7.
177. Domel A.G., Domel G., Weaver J.C., Saadat M., Bertoldi K., Lauder G. V. Hydrodynamic properties of biomimetic shark skin: effect of denticle size and swimming speed // *Bioinspir. Biomim.* – 2018. – Vol. 13. – № 5. – P. 056014.

178. Kuzma–Kichta Y.A., Ivanov N.S., Chugunkov D. V., Lavrikov A. V. Wetting of Hydrophobic and Hydrophilic Coatings // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94. – № 6. – P. 1549–1556.
179. Pozzato A., Zilio S.D., Fois G., Vendramin D., Mistura G., Belotti M., Chen Y., Natali M. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography // *Microelectron. Eng.* – 2006. – Vol. 83. – № 4–9 SPEC. ISS. – P. 884–888.
180. Кузма-Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Чугунков Д.В., Лавриков А.В. Исследование смачивания поверхности с комбинированной структурой // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2021. – Т. 6. – С. 893–899.
181. Aytug T., Simpson J.T., Lupini A.R., Trejo R.M., Jellison G.E., et.al. Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24. – № 31. – P. 315602.
182. Shiu J.Y., Kuo C.W., Chen P., Mou C.Y. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – № 4. – P. 561–564.
183. Yang Y., He H., Li Y., Qiu J. Using Nanoimprint Lithography to Create Robust, Buoyant, Superhydrophobic PVB/SiO₂ Coatings on wood Surfaces Inspired by Red roses petal // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 9961.
184. Choi D., Yoo J., Park S.M., Kim D.S. Facile and cost-effective fabrication of patternable superhydrophobic surfaces via salt dissolution assisted etching // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 393. – P. 449–456.
185. Long J., Pan L., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M. Cassie–State Stability of Metallic Superhydrophobic Surfaces with Various Micro/Nanostructures Produced by a Femtosecond Laser // *Langmuir.* – 2016. – Vol. 32. – № 4. – P. 1065–1072.
186. Yan X. et. al.. Atmosphere-mediated superhydrophobicity of rationally designed micro/nanostructured surfaces // *ACS Nano.* – 2019. – Vol. 13. – № 4. – P. 4160–4173.
187. Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // *Appl. Therm. Eng.* – 2021. – Vol. 194. – P. 117102.
188. Long J., Zhong M., Fan P., Gong D., Zhang H. Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface // *J. Laser Appl.* – 2015. – Vol. 27. – P. S29107.
189. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // *Colloids Surfaces A.* – 2015. – Vol. 481. – P. 167–175.
190. Ngo C.V., Chun D.M. Control of laser-ablated aluminum surface wettability to superhydrophobic or superhydrophilic through simple heat treatment or water boiling post-processing // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 435. – P. 974–982.

191. Ma L., Wang L., Li C., Guo J., Shrotriya P., Deng C., Zhao J. Hybrid Nanosecond Laser Processing and Heat Treatment for Rapid Preparation of Super-Hydrophobic Copper Surface // *Metals* – 2019. – Vol. 9. – № 6. – P. 668.
192. Dong C., Gu Y., Zhong M., Li L., Sezer K., Ma M., Liu W. Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching // *J. Mater. Process. Technol.* – 2011. – Vol. 211. – № 7. – P. 1234–1240.
193. Starinskiy S. V., Bulgakov A. V., Gatapova E. Y., Shukhov Y. G., Sulyaeva V. S., Timoshenko N. I., Safonov A. I. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 51. – № 25. – P. 255307.
194. Wu B., Zhou M., Li J., Ye X., Li G., Cai L. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 256. – № 1. – P. 61–66.
195. Papadopoulou E. L., Barberoglou M., Zorba V., Manousaki A., Pagkozidis A., Stratakis E., Fotakis C. Reversible photoinduced wettability transition of hierarchical ZnO structures // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – Vol. 113. – № 7. – P. 2891–2895.
196. Baldacchini T., Carey J. E., Zhou M., Mazur E. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – № 11. – P. 4917–4919.
197. Vorobyev A. Y., Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 117. – № 3. – P. 033103.
198. Jain A. K., Kulkarni V. N., Sood D. K., Uppal J. S. Periodic surface ripples in laser-treated aluminum and their use to determine absorbed power // *J. Appl. Phys.* – 1981. – Vol. 52. – № 7. – P. 4882–4884.
199. Huang Y., Liu S., Li W., Liu Y., Yang W. Two-dimensional periodic structure induced by single-beam femtosecond laser pulses irradiating titanium. // *Opt. Express*. – 2009. – Vol. 17. – № 23. – P. 20756–20761.
200. Li B. J., Zhou M., Wu B. Periodic ripple structures on silicon substrates induced by femtosecond laser at various scan modes // *Appl. Phys. A* – 2013. – Vol. 112. – № 4. – P. 993–998.
201. Hnatovsky C., Taylor R. S., Rajeev P. P., Simova E., Bhardwaj V. R., Rayner D. M., Corkum P. B. Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – № 1. – P. 98–101.
202. Rosenfeld A., Rohloff M., Höhm S., Krüger J., Bonse J. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – № 23. – P. 9233–9236.

203. Castillejo M., Ezquerro T.A., Martín M., Oujja M., Pérez S., Rebollar E. Laser nanostructuring of polymers: Ripples and applications // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – Vol. 1464. – № 1. – P. 372–380.
204. Crouch C.H., Carey J.E., Warrender J.M., Aziz M.J., Mazur E., Génin F.Y. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – № 11. – P. 1850–1852.
205. Derrien T.J.Y., Itina T.E., Torres R., Sarnet T., Sentis M. Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 114. – № 8. – P. 083104.
206. Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – № 10. – P. 104910.
207. Kaganovskii Y.S., Vladimirov H., Rosenbluh M., Fabrication of periodic structures in thin metal films by pulsed laser irradiation // *J. Nanophotonics.* – 2007. – Vol. 1. – P. 011690.
208. Shin H., Yoo H., Lee M. Fabrication of Au thin film gratings by pulsed laser interference // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – № 9. – P. 2944–2947.
209. Xu J., Wang Z., Zhang Z., Wang D., Weng Z. Fabrication of moth-eye structures on silicon by direct six-beam laser interference lithography // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – № 20. – P. 203101.
210. Pena A., Wang Z.B., Whitehead D.J., Lloyd R., Li L. Laser generation of nano-bumps below 2 nm height on silicon for debris-free marking/patterning // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43. – № 11. – P. 115302.
211. Hayat A., Latif A., Rafique M.S., Khaleeq-ur-Rahman M., Bhatti K.A., Usman A., Rehman A. Surface modifications of materials by repetitive laser pulses // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 2012. – Vol. 167. – № 6. – P. 403–409.
212. Yoshida Y., Oosawa K., Wajima J., Watanabe S., Matsuo Y., Kato T. Nanosecond pulsed laser induced self-organized nano-dots patterns on GaSb surface // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 307. – P. 24–27.
213. Bereznai M., Pelsöczy I., Tóth Z., Turzó K., Radnai M., Bor Z., Fazekas A. Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material // *Biomaterials.* – 2003. – Vol. 24. – № 23. – P. 4197–4203.
214. Peto G., Karacs A., Paszti Z., Guzzi L., Divinyi T., Joob A. Surface treatment of screw shaped titanium dental implants by high intensity laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 186. – № 1–4. – P. 7–13.
215. Heitz J., Barb R.A., Hrelescu C., Siegel J., Slepicka P., Vosmanska V., Svorcik V., Magnus B., Marksteiner R. Laser-induced periodic structures on polymers for the formation of gold or silver

- nanowires showing pronounced plasmon resonances // *Int. Conf. Transparent Opt. Networks.* – 2014. – P. 295–300.
216. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A. Comment on «Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications» by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard // *Applied Surface Science.* – 2016. – Vol. 379. – P. 111–113.
217. Kuznetsov G. V., Feoktistov D. V., Orlova E.G., Batishcheva K., Ilenok S.S. Unification of the textures formed on aluminum after laser treatment // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 469. – P. 974–982.
218. Tsuji T., Thang D.H., Okazaki Y., Nakanishi M., Tsuboi Y., Tsuji M. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – № 16. – P. 5224–5230.
219. Musaev O.R., Driver M.S., Sutter E.A., Caruso A.N., Wrobel J.M., Kruger M.B. Influence of the liquid environment on the products formed from the laser ablation of tin // *Appl. Phys. A* – 2013. – Vol. 113. – № 2. – P. 355–359.
220. Anikin K. V., Melnik N.N., Simakin A. V., Shafeev G.A., Voronov V. V., Vitukhnovsky A.G. Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 366. – № 3–4. – P. 357–360.
221. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – № 20. – P. 3805–3821.
222. Антипов А.А., Аракелян Р.М., Гарнов Р.В., Кутровская Р.В., Кучерик А.О., Ногтев Д.Р., Осипов А.В., Ногтев Д.Р., Осипов А.В. Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость // *Квантовая электроника.* – 2015. – Т. 45. – № 8. – С. 731–735.
223. Streubel R., Barcikowski S., Gökce B. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids // *Opt. Lett.* – 2016. – Vol. 41. – № 7. – P. 1486.
224. Santagata A., De Bonis A., De Giacomo A., Dell'aglio M., Laurita A., et.al. Carbon-based nanostructures obtained in water by ultrashort laser pulses // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – № 12. – P. 5160–5164.
225. Wagener P., Jakobi J., Rehbock C., Chakravadhanula V.S.K., Thede C., Wiedwald U., Bartsch M., Kienle L., Barcikowski S. Solvent–surface interactions control the phase structure in laser-generated iron–gold core–shell nanoparticles // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 23352.

226. Liu K., Chen J., Qu H., Dong Y., Gao Y., Liu J., Liu X., Zou Y., Zeng H. Bubble dimer dynamics induced by dual laser beam ablation in liquid // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 113. – № 2. – P. 021902.
227. Shafeev G.A., Rakov I.I., Ayyyzhy K.O., Mikhailova G.N., Troitskii A. V., Uvarov O. V. Generation of Au nanorods by laser ablation in liquid and their further elongation in external magnetic field // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 466. – P. 477–482.
228. Kucherik A.O., Ryabchikov Y. V., Kutrovskaia S. V., Al-Kattan A., Arakelyan S.M., Itina T.E., Kabashin A. V. Cavitation-Free Continuous-Wave Laser Ablation from a Solid Target to Synthesize Low-Size-Dispersed Gold Nanoparticles // *ChemPhysChem.* – 2017. – Vol. 18. – № 9. – P. 1185–1191.
229. Ibrahimkutty S., Wagener P., Menzel A., Plech A., Barcikowski S. Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – № 10. – P. 103104.
230. Letzel A., Santoro M., Frohleiks J., Ziefub A.R., Reich S., et.al. How the re-irradiation of a single ablation spot affects cavitation bubble dynamics and nanoparticles properties in laser ablation in liquids // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 473. – P. 828–837.
231. Letzel A., Gökce B., Wagener P., Ibrahimkutty S., Menzel A., Plech A., Barcikowski S. Size Quenching during Laser Synthesis of Colloids Happens Already in the Vapor Phase of the Cavitation Bubble // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – № 9. – P. 5356–5365.
232. Palazzo G., Valenza G., Dell'Aglio M., De Giacomo A. On the stability of gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 489. – P. 47–56.
233. Shih C.Y., Shugaev M. V., Wu C., Zhigilei L. V. The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: Insights from large-scale atomistic simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – № 13. – P. 7077–7099.
234. Shih C.Y., Wu C., Shugaev M. V., Zhigilei L. V. Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal films in water // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 489. – P. 3–17.
235. Shih C.Y., Shugaev M. V., Wu C., Zhigilei L. V. Generation of Subsurface Voids, Incubation Effect, and Formation of Nanoparticles in Short Pulse Laser Interactions with Bulk Metal Targets in Liquid: Molecular Dynamics Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – № 30. – P. 16549–16567.
236. Petrov Y.V., Khokhlov V.A., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A. Hydrodynamic phenomena induced by laser ablation of metal into liquid // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 492. – P. 285–297.
237. Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. a. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids // *Phys. Wave Phenom.* – 2007. – Vol. 15. – № 4. – P. 218–240.

238. Perez D., Béland L.K., Deryng D., Lewis L.J., Meunier M. Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 014108
239. Stafe M., Negutu C., Ducariu A.N. Pulsed laser ablated craters on aluminium in gaseous and aqueous environments // *Rom. Reports Phys.* – 2012. – Vol. 64. – № 1. – P. 155–162.
240. Pu Y., Ma P., Chen S., Zhu J., Wang G., et.al. Mechanism for atmosphere dependence of laser damage morphology in HfO₂/SiO₂ high reflective films // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – № 2. – P. 023111.
241. Tomko J., Naddeo J.J., Jimenez R., Tan Y., Steiner M., Fitz–Gerald J.M., O’Malley S.M., Bubb D.M. Size and polydispersity trends found in gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – Royal Society of Chemistry, 2015. – Vol. 17. – P. 16327–16333.
242. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Levashov P.R., Khishchenko K. V. Mechanisms of nanoparticle formation by ultra–short laser ablation of metals in liquid environment. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – № 9. – P. 3108–3114.
243. Besner S., Degorce J.Y., Kabashin A. V., Meunier M. Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 247. – № 1–4. – P. 163–168.
244. Kim D., Oh B., Lee H. Effect of liquid film on near–threshold laser ablation of a solid surface // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 222. – № 1–4. – P. 138–147.
245. Liu H., Chen F., Wang X., Yang Q., Bian H., Si J., Hou X. Influence of liquid environments on femtosecond laser ablation of silicon // *Thin Solid Films.* – B.V., 2010. – Vol. 518. – № 18. – P. 5188–5194.
246. Whitehead K. a, Langer R., Anderson D.G. Knocking down barriers: advances in siRNA delivery. // *Nat. Rev. Drug Discov.* – 2009. – Vol. 8. – № 2. – P. 129–138.
247. Gobin A.M., Lee M.H., Halas N.J., James W.D., Drezek R. a., West J.L. Near–infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7. – № 7. – P. 1929–1934.
248. Lukianova–Hleb E.Y., Oginsky A.O., Samaniego A.P., Shenefelt D.L., Wagner D.S., Hafner J.H., Farach–Carson M.C., Lapotko D.O. Tunable plasmonic nanoprobe for theranostics of prostate cancer. // *Theranostics.* – 2011. – Vol. 1. – P. 3–17.
249. Cho S.H. TH–C–T–6C–04: Estimation of Tumor Dose Enhancement Due to Gold Nanoparticles During Typical Radiation Treatments: A Preliminary Monte Carlo Study // *Med. Phys.* – 2005. – Vol. 32. – № 6Part21. – P. 2162–2162.
250. Hainfeld J.F., Slatkin D.N., Smilowitz H.M. The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice. // *Phys. Med. Biol.* – 2004. – Vol. 49. – № 18. – P. N309–N315.

251. Kneipp J., Kneipp H., Wittig B., Kneipp K. Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. – Inc.*, 2010. – Vol. 6. – № 2. – P. 214–226.
252. Kim D., Park S., Jae H.L., Yong Y.J., Jon S. Antibiofouling polymer-coated gold nanoparticles as a contrast agent for in vivo X-ray computed tomography imaging // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 24. – P. 7661–7665.
253. Zagaynova E.V., Shirmanova M.V., Kirillin M.Y., Khlebtsov B.N., Orlova A.G., et.al. Contrasting properties of gold nanoparticles for optical coherence tomography: phantom, in vivo studies and Monte Carlo simulation // *Phys. Med. Biol.* – 2008. – Vol. 53. – № 18. – P. 4995.
254. Vartholomeos P., Fruchard M., Ferreira A., Mavroidis C. MRI-guided nanorobotic systems for therapeutic and diagnostic applications. // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* – 2011. – Vol. 13. – P. 157–184.
255. Lara H.H., Ayala-Nuñez N. V, Ixtepan-Turrent L., Rodriguez-Padilla C. Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1 // *J. Nanobiotechnology.* – 2010. – Vol. 8. – № 1. – P. 1.
256. Lu L., Sun R., Chen R., Hui C., Ho C. Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication // *Antivir. Ther.* – 2008. – Vol. 13. – P. 253–262.
257. Baram-Pinto D., Shukla S., Perkas N., Gedanken A., Sarid R. Inhibition of herpes simplex virus type 1 infection by silver nanoparticles capped with mercaptoethane sulfonate // *Bioconjug. Chem.* – 2009. – Vol. 20. – № 8. – P. 1497–1502.
258. Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.H., Park S.J., et.al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles // *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* – 2007. – Vol. 3. – № 1. – P. 95–101.
259. Chiodo F., Marradi M., Calvo J., Yuste E., Penadés S. Glycosystems in nanotechnology: Gold glyconanoparticles as carrier for anti-HIV prodrugs // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 10. – P. 1339–1346.
260. Imam H. Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation // *Opt. Photonics J.* – 2012. – Vol. 02. – № 02. – P. 73–84.
261. Compagnini G., Scalisi A., Puglisi O. Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – № 12. – P. 2787–2791.
262. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – № 11. – P. 114913.
263. Compagnini G., Messina E., Puglisi O., Nicolosi V. Laser synthesis of Au/Ag colloidal nanoalloys: Optical properties, structure and composition // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 254. – № 4. – P. 1007–1011.

264. Amendola V., Meneghetti M. Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – № 44. – P. 4705–4710.
265. Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution : influence of laser wavelength on particle size. // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 202. – P. 80–85.
266. Amendola V., Rizzi G.A., Polizzi S., Meneghetti M. Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation in toluene: Quenching and recovery of the surface plasmon absorption // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – № 49. – P. 23125–23128.
267. Zhigilei L. V., Kodali P.B.S., Garrison B.J. Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – № 11. – P. 2028–2037.
268. Link S., El-Sayed M. a. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 19. – № 3. – P. 409–453.
269. Compagnini G., Scalisi A.A., Puglisi O. Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94. – № 12. – P. 7874–7877.
270. Lee I., Han S.W., Kim K. Production of Au–Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys // *Chem. Commun.* – 2001. – № 18. – P. 1782–1783.
271. Amoruso S., Toftmann B., Schou J. Expansion of a laser-produced silver plume in light background gases // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. – № 4–6. – P. 1311–1314.
272. Amoruso S., Toftmann B., Schou J., Velotta R., Wang X. Diagnostics of laser ablated plasma plumes // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 453–454. – P. 562–572.
273. Liu M.J. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes // *Opt. Lett.* – 1982. – Vol. 7. – № 5. – P. 196–198.
274. Starinskiy S. V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Maximovskiy E.A., Bulgakov A. V. Dynamics of nanosecond-laser-induced melting of tin in vacuum, air, and water // *Appl. Phys. A* – 2019. – Vol. 125. – № 10. – P. 734.
275. Yavas O., Leiderer P., Park H.K., Grigoropoulos C.P., Poon C.C., Leung W.P., Do N., Tam A.C. Optical reflectance and scattering studies of nucleation and growth of bubbles at a liquid–solid interface induced by pulsed laser heating // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 70. – № 12. – P. 1830–1833.
276. Yavas O., Leiderer P., Park H.K., Grigoropoulos C.P., Poon C.C., Leung W.P., Do N., Tam A.C. Optical and acoustic study of nucleation and growth of bubbles at a liquid–solid interface induced by nanosecond-pulsed-laser heating // *Appl. Phys. A* – 1994. – Vol. 58. – № 4. – P. 407–415.
277. Starinskiy S. V., Shukhov Y.G., Bulgakov A. V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 396. – P. 1765–1774.

278. Иванов М.А., Козлов Б.Н., Мамырин Б.А., Шмикк Д.В., Щебелин В.Г. Масс-рефлектор для исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с молекулами в сверхзвуковой струе газа. // ЖТФ. – 1983. – Vol. 53. – № 10. – P. 2039–2044.
279. Булгаков А.В. Динамика и механизмы образования кластеров при импульсной лазерной абляции // дис. ...д-ра физ.-мат наук: 010414 – 2004. – 285 с.
280. Булгаков А.В., Евтушенко А.Б., Шухов Ю.Г., Озеров И., Марин В. Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров // Квантовая электроника. – 2010. – Vol. 40. – № 11. – P. 1021–1033.
281. Bulgakov A. V., Bobrenok O.F., Kosyakov V.I. Laser ablation synthesis of phosphorus clusters // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 320. – № 1–2. – P. 19–25.
282. Svendsen W., Ellegaard O., Schou J. Laser ablation deposition measurements from silver and nickel // Appl. Phys. A – 1996. – Vol. 63. – № 3. – P. 247–255.
283. Amoruso S., Toftmann B., Schou J. Broadening and attenuation of UV laser ablation plumes in background gases // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 248. – № 1–4. – P. 323–328.
284. Zhang X., Chu S.S., Ho J.R., Grigoropoulos C.P. Excimer laser ablation of thin gold films on a quartz crystal microbalance at various argon background pressures // Appl. Phys. A – 1997. – Vol. 64. – № 6. – P. 545–552.
285. E. Benes. Improved quartz crystal microbalance technique // Appl. Phys. A. – 1984. – Vol. 56. – № 3. – P. 608–626.
286. Svendsen W., Schou J., Hansen T.N., Ellegaard O. Angular distributions of emitted particles by laser ablation of silver at 355 nm // Appl. Phys. A – 1998. – Vol. 66. – № 5. – P. 493–497.
287. Andreev M.N., Rebrov A.K., Safonov A.I., Timoshenko N.I. The gas jet synthesis of silver nanoparticles // Nanotechnologies Russ. – 2011. – Vol. 6. – № 9–10. – P. 587–592.
288. Starinskiy S. V., Safonov A.I., Shukhov Y.G., Sulyeva V.S., Korolkov I. V., Volodin V.A., Kibis L.S., Bulgakov A. V. Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy // Vacuum. – 2022. – Vol. 199. – 2021. – P. 110929.
289. Tokarev V.N., Lunney J.G., Marine W., Sentis M. Analytical thermal model of ultraviolet laser ablation with single-photon absorption in the plume // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78. – № 2. – P. 1241–1246.
290. Bulgakova N.M., Bulgakov A. V., Babich L.P. Energy balance of pulsed laser ablation: Thermal model revised // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2004. – Vol. 79. – № 4–6. – P. 1323–1326.
291. Scripov V.P. Metastable liquids. – J. Wiley, 1973. – 272 с.

292. Blander M. Bubble nucleation in liquids // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1975. – Vol. 21. – № 5. – P. 833–848.
293. Asai A. Bubble dynamics in boiling under high heat flux pulse heating // *J. Heat Transfer.* – 1991. – Vol. 113. – № 4. – P. 973–979.
294. Varlamov Y.D., Meshcheryakov Y.P., Predtechenskii M.P., Lezhnin S.I., Ul'yankin S.N. Specific features of explosive boiling of liquids on a film microheater // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* – 2007. – Vol. 48. – № 2. – P. 213–220.
295. Kudryashov S.I., Lyon K., Allen S.D. Nanosecond near-spinodal homogeneous boiling of water superheated by a pulsed CO₂ laser // *Phys. Rev. E* – 2007. – Vol. 75. – № 3. – P. 036313.
296. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
297. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 118. – № 25. – P. 6098–6098.
298. Peña-Rodríguez O., Caro M., Rivera A., Olivares J., Perlado J.M., Caro A. Optical properties of Au–Ag alloys: An ellipsometric study // *Opt. Mater. Express.* – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 403.
299. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Kubrak K. V., Starinskiy S. V. Deposition of plasmon gold–fluoropolymer nanocomposites // *Phys. Lett. A.* – 2016. – Vol. 380. – № 46. – P. 3919–3923.
300. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids, 4th ed // McGraw–Hill (1977). – New York: Mc Graw–Hill Book Company, 1987. – 741 с.
301. Vargaftik N.B. Handbook on Thermal Physical Properties of Gases and Liquids, 2nd ed. – Moscow: Nauka, 1972.
302. Zinovev V. Handbook of thermophysical properties of metals at high temperature. – 1996.
303. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z. Handbook of physical quantities. – Boca Raton: CRC Press, 1997. – 1548 с.
304. Ho C.Y., Ackerman M.W., Wu K.Y., Oh S.G., Havill T.N. Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1978. – Vol. 7. – № 3. – P. 959.
305. Cattolica R.J., Gallagher R.J., Anderson J.B. Aerodynamic Separation of Gases by Velocity Slip in Freejet Expansions // *AIAA J.* – 1978. – Vol. 17. – № 4. – P. 344–355.
306. Abuaf N., Anderson J.B., Andres R.P., Fenn J.B., Marsden D.G. Molecular Beams with Energies above One Electron Volt. // *Science.* – 1967. – Vol. 155. – № 3765. – P. 997–999.
307. Yoshida T., Takeyama S., Yamada Y., Mutoh K. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – № 13. – P. 1772–1774.

308. Lowndes D.H., Rouleau C.M., Thundat T., Duscher G., Kenik E.A., Pennycook S.J. Silicon and zinc telluride nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: size distributions and nanoscale structure // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 129. – P. 355–361.
309. Geohegan D.B., Puzos A.A., Duscher G., Pennycook S.J. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – № 23. – P. 2987–2989.
310. Marine W., Patrone L., Luk'Yanchuk B., Sentis M. Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 154. – P. 345–352.
311. Luk'Yanchuk B., Marine W. On the delay time in photoluminescence of Si-nanoclusters, produced by laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 154–155. – P. 314–319.
312. Cohen Y., Bernshtein V., Armon E., Bekkerman A., Kolodney E. Formation and emission of gold and silver carbide cluster ions in a single C₆₀-surface impact at keV energies: Experiment and calculations // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134. – P. 124701
313. Smalley R.E. Self-Assembly of the Fullerenes // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – Vol. 25. – № 3. – P. 98–105.
314. Puzos A., Schittenhelm H., Fan X., Lance M., Allard L., Geohegan D. Investigations of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 245425
315. Lee T.H., Ervin K.M. Reactions of Copper Group Cluster Anions with Oxygen and Carbon Monoxide // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – № 40. – P. 10023–10031.
316. Wallace W.T., Whetten R.L. Coadsorption of CO and O₂ on selected gold clusters: Evidence for efficient room-temperature CO₂ generation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – № 25. – P. 7499–7505.
317. Dellasega D., Facibeni A., Di Fonzo F., Russo V., Conti C., Ducati C., Casari C.S., Li Bassi A., Bottani C.E. Nanostructured high valence silver oxide produced by pulsed laser deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – № 10. – P. 5248–5251.
318. King D.E. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25 °C // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 13. – № 3. – P. 1247.
319. Pan J., Sun Y., Wang Z., Wan P., Liu X., Fan M. Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – № 45. – P. 4820.
320. Schmidt M., Masson A., Bréchnignac C. Oxygen and silver clusters: Transition from chemisorption to oxidation // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – № 24. – P. 243401.

321. Svendsen W., Nordskov A., Schou J., Thestrup B., Ellegaard O. Angular distributions and total yield of laser ablated silver // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B – 1997. – Vol. 122. – № 3. – P. 356–358.
322. Amoruso S., Toftmann B., Schou J. Thermalization of a UV laser ablation plume in a background gas: From a directed to a diffusionlike flow // Phys. Rev. E. – 2004. – Vol. 69. – № 5. – P. 056403.
323. Morozov A.A., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of binary compounds: Effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2021. – Vol. 54. – № 17.
324. Bennett T., Krajnovich D., Grigoropoulos C. Separating Thermal, Electronic, and Topographic Effects in Pulsed Laser Melting and Sputtering of Gold // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – № 10. – P. 1659–1662.
325. Riet E.V.D., Nillesen C.J.C.M., Dieleman J. Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74. – № 3. – P. 2008–2012.
326. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. Femtosecond laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in air and liquids // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Vol. 255. – № 10. – P. 5346–5350.
327. Krajnovich D.J. Laser sputtering of highly oriented pyrolytic graphite at 248 nm // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 102. – № 2. – P. 726–743.
328. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок // ПЖТФ. – 2016. – Т. 42. – № 8. – С. 45–52.
329. Bulgakov A. V, Bobrenok O.F., Kosyakov V.I., Ozerov I., Marine W., Heden M., Rohmund F., Campbell E.E.B. Phosphorus clusters: Synthesis in the gas-phase and possible cage-like and chain structures // Phys. Solid State. – 2002. – Vol. 44. – № 4. – P. 617–622.
330. Борман В.Д., Занкевич А.В., Неволин В.Н., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. Формирование ансамбля нанокластеров при быстром осаждении атомов на поверхность // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130. – № 6. – С. 984–1005.
331. Hagena O.F. Silver clusters from nozzle expansions // Z.Phys.D. – 1991. – Vol. 20. – № 1. – P. 425–428.
332. Amoruso S. Modelling of laser produced plasma and time-of-flight experiments in UV laser ablation of aluminium targets // Appl. Surf. Sci. – 1999. – Vol. 138–139. – № 1–4. – P. 292–298.
333. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.
334. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – Наука – 2007, – 536 с.

335. Tringides M.C. Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes. – 1997. – Springer – 724 p.
336. Predteceensky M.R., Mayorov A.P. Expansion of laser plasma in oxygen at laser deposition of HTSC films: theoretical model // Appl. Supercond. – 1993. – Vol. 1. – № 10–12. – P. 2011–2017.
337. Ferraria A.M., Carapeto A.P., Botelho Do Rego A.M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited // Vacuum. – 2012. – Vol. 86. – № 12. – P. 1988–1991.
338. Vaskevich A., Sehayek T., Rubinstein I. Mass thickness analysis of gold thin films using room temperature gas–phase chlorination // Anal. Chem. – 2009. – Vol. 81. – № 8. – P. 2877–2883.
339. Pozsgai I. Mass thickness determination and microanalysis of thin films in the TEM—Revisited // Ultramicroscopy. – 2007. – Vol. 107. – № 2–3. – P. 191–195.
340. Lu C.S., Lewis O. Investigation of film–thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43. – № 11. – P. 4385–4390.
341. McCrackin F.L., Passaglia E., Stromberg R.R., Steinberg H.L. Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 2001. – Vol. 106. – № 3. – P. 589–603.
342. Swanepoel R. Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only // J. Opt. Soc. Am. A. – 1985. – Vol. 2. – № 8. – P. 1339.
343. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E. – 1983. – Vol. 16. – № 12. – P. 1214–1222.
344. Karim F., Bora T., Chaudhari M.B., Habib K., Mohammed W.S., Dutta J. Optical fiber–based sensor for in situ monitoring of cadmium sulfide thin–film growth // Opt. Lett. – 2013. – Vol. 38. – № 24. – P. 5385.
345. Minkov D.A. Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 22. – № 8. – P. 1157–1161.
346. D’Agostino A.T. Determination of thin metal film thickness by x–ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 262. – № 2. – P. 269–275.
347. Wohlfart P., Wei J., Kāshammer J., Winter C., Scheumann V., Fischer R.A., Mittler–Neher S. Selective ultrathin gold deposition by organometallic chemical vapor deposition onto organic self–assembled monolayers (SAMs) // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 340. – № 1. – P. 274–279.
348. LeGore L.J., Lad R.J., Vetelino J.F., Frederick B.G., Kenik E.A. Aggregation and sticking probability of gold on tungsten trioxide films // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2001. – Vol. 76. – № 1–3. – P. 373–379.

349. Zaporozhchenko V., Behnke K., Thran A., Strunskus T., Faupel F. Condensation coefficients and initial stages of growth for noble metals deposited onto chemically different polymer surfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 144–145. – P. 355–359.
350. Karoutsos V., Toudas M., Delimitis A., Grammatikopoulos S., Pouloupoulos P. Microstructural evolution in nanostructured gold films // *Thin Solid Films.* – 2012. – Vol. 520. – № 11. – P. 4074–4079.
351. Starinskiy S. V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A. V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // *Thin Solid Films.* – 2020. – Vol. 714. – P. 138392.
352. Yu R., Liz-Marzán L.M., García De Abajo F.J. Universal analytical modeling of plasmonic nanoparticles // *Chemical Society Reviews.* – 2017. – Vol. 46. – № 22. – P. 6710–6724.
353. Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Starinskiy S. Synthesis of copper nanoparticles in a fluoropolymer matrix by annealing in vacuum // *Phys. Lett. Sect. A.* – 2017. – Vol. 381. – № 25–26. – P. 2103–2106.
354. Menegotto T., Horowitz F. Anisotropic effective medium properties from interacting Ag nanoparticles in silicon dioxide // *Appl. Opt.* – 2014. – Vol. 53. – № 13. – P. 2853.
355. Kreibig U., Frangstein C.V. The limitation of electron mean free path in small silver particles // *Zeitschrift für Phys.* – 1969. – Vol. 224. – № 4. – P. 307–323.
356. Баранов Е.А., Замчий А.О., Сафонов А.И., Старинский С.В., Хмель С.Я. Влияние тонкой пленки $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ на плазмонные свойства наночастиц золота // *ПЖТФ* – 2017. – Т. 43. – № 5. – P. 24–30.
357. Axelevitch A., Apter B., Golan G. Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films // *Opt. Express.* – 2013. – Vol. 21. – № 4. – P. 4126.
358. Lazzari R., Simonsen I. GRANFILM: A software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients // *Thin Solid Films.* – 2002. – Vol. 419. – № 1–2. – P. 124–136.
359. Tesler A.B., Maoz B.M., Feldman Y., Vaskevich A., Rubinstein I. Solid-state thermal dewetting of just-percolated gold films evaporated on glass: Development of the morphology and optical properties // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – № 21. – P. 11337–11346.
360. Verma S., Tirumala Rao B., Rai S., Ganesan V., Kukreja L.M. Influence of process parameters on surface plasmon resonance characteristics of densely packed gold nanoparticle films grown by pulsed laser deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – № 11. – P. 4898–4905.
361. Švorčík V., Kvítek O., Lyutakov O., Siegel J., Kolská Z. Annealing of sputtered gold nanostructures // *Appl. Phys. A* – 2011. – Vol. 102. – № 3. – P. 747–751.

362. Bykov N.Y., Safonov A.I., Leshchev D. V., Starinskiy S. V., Bulgakov A. V. Gas-jet Method of metal film deposition: Direct simulation monte-carlo of He-Ag mixture flow // *Mater. Phys. Mech.* – 2018. – Vol. 38. – № 1. – P. 119–130.
363. Быков Н.Ю., Сафонов А.И., Лещев Д.В., Старинский Р.В., Булгаков А.В. О Газоструйном Методе Осаждения Наноструктурных Пленок Серебра // *Журнал Технической Физики.* – 2019. – Т. 89. – № 6. – С. 830.
364. Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O.M., Iatì M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review // *Journal of Physics Condensed Matter.* – 2017. – Vol. 29. – № 20. – P. 203002.
365. Jadrque M., Evtushenko A.B., Ávila-Brandé D., López-Arias M., Lorient V., Shukhov Y.G., Kibis L.S., Bulgakov A. V., Martín M. Co-doped ZnS clusters and nanostructures produced by pulsed laser ablation // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – № 10. – P. 5416–5423.
366. Fähler S., Sturm K., Krebs H.U. Resputtering during the growth of pulsed-laser-deposited metallic films in vacuum and in an ambient gas // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75. – № 24. – P. 3766–3768.
367. Golan Y., Margulis L., Rubinstein I. Vacuum-deposited gold films. I. Factors affecting the film morphology // *Surf. Sci.* – 1992. – Vol. 264. – № 3. – P. 312–326.
368. Старинский Р.В., Суляева В.Р., Шухов Ю.Г., Черков А.Г., Тимошенко Н.И., Булгаков А.В., Сафонов А.И. Сравнение структур золотых наночастиц, синтезированных методами лазерного и магнетронного напыления // *Журнал Структурной Химии.* – 2017. – Т. 58. – № 8. – С. 1631–1637.
369. Niekil F., Schweizer P., Kraschewski S.M., Butz B., Spiecker E. The process of solid-state dewetting of Au thin films studied by in situ scanning transmission electron microscopy // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 90. – P. 118–132.
370. Thompson C. V. Solid-state dewetting of thin films // *Annual Review of Materials Research.* – 2012. – Vol. 42. – № 1. – P. 399–434.
371. Hansen T.W., DeLaRiva A.T., Challa S.R., Datye A.K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 46. – № 8. – P. 1720–1730.
372. Bechelany M., Maeder X., Riesterer J., Hankache J., Lerosé D., Christiansen S., Michler J., Philippe L. Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: Influence of annealing temperature and atmosphere // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – Vol. 10. – № 2. – P. 587–596.
373. Mullins W.W. Theory of Thermal Grooving // *J. Appl. Phys.* – 1957. – Vol. 28. – № 3. – P. 333–339.

374. Buffat P., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A.* – 1976. – Vol. 13. – № 6. – P. 2287–2298.
375. De Vreede L.J., Van Den Berg A., Eijkel J.C.T. Nanopore fabrication by heating Au particles on ceramic substrates // *Nano Lett.* – 2015. – Vol. 15. – № 1. – P. 727–731.
376. Biskupek J., Kaiser U., Falk F. Heat- and electron-beam-induced transport of gold particles into silicon oxide and silicon studied by in situ high-resolution transmission electron microscopy // *J. Electron Microsc.* – 2008. – Vol. 57. – № 3. – P. 83–89.
377. Замчий А.О., Старинский Р.В., Баранов Е.А. Морфология и оптические свойства композитного материала на основе наночастиц золота и нестехиометрического оксида кремния // *Письма в Журнал Технической Физики.* – 2020. – Т. 46. – № 16. – С. 47.
378. Le Ru E.C., Blackie E., Meyer M., Etchegoin P.G. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – № 37. – P. 13794–13803.
379. Bartolowits M.D., Xin M., Petrov D.P., Tague T.J., Davisson V.J. Multimeric Rhodamine Dye-Induced Aggregation of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering // *ACS Omega.* – 2019. – Vol. 4. – № 1. – P. 140–145.
380. Поляков Д.С., Яковлев Е.Б. Моделирование нагрева и фотовозбуждения монокристаллического кремния наносекундными лазерными импульсами на длине волны 1.06 мкм при облучении в многоимпульсном режиме // *Квантовая электроника.* – 2018. – Т. 48. – № 3. – С. 255–262.
381. Meyer J.R., Kruer M.R., Bartoli F.J. Optical heating in semiconductors: Laser damage in Ge, Si, InSb, and GaAs // *J. Appl. Phys.* – 1980. – Vol. 51. – № 10. – P. 5513–5522.
382. Ma C.C., Ho W.-Y., Walser R.M., Becker M.F. Transient laser-induced surface deformation of silicon in relation to damage // *24th Annual Boulder Damage Symposium Proceedings — Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1992* / под ред. Bennett H.E., Chase L.L., Guenther A.H., Newnam B.E., Soileau M.J. – 1993. – Vol. 1848. – P. 59.
383. Lednev V.N., Filippov M.N., Bunkin A.F., Pershin S.M. Laser ablation comparison by picosecond pulses train and nanosecond pulse // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 12. – № 12. – P. 126001.
384. Meyer J.R., Bartoli F.J., Kruer M.R. Optical heating in semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 21. – № 4. – P. 1559–1568.
385. Jellison G.E., Lowndes D.H., Sharp J.W. Time-resolved optical studies of oxide-encapsulated silicon during pulsed laser melting // *J. Mater. Res.* – 1988. – Vol. 3. – № 3. – P. 498–505.
386. Yap S.S., Siew W.O., Nee C.H., Reenaas T.W., Tou T.Y. Laser ablation and growth of Si and Ge // *Thin Solid Films.* – 2012. – Vol. 520. – № 8. – P. 3266–3270.

387. Wang X., Qin Y., Li Z.W., Zhang H.C., Shen Z.H., Ni X.W. The interaction and the surface crack of single-crystal silicon induced by a millisecond laser // *Laser Phys.* – 2012. – Vol. 22. – № 10. – P. 1627–1634.
388. Jiménez-Jarquín J., Haro-Poniatowski E., Fernandez-Guasti M., Hernandez-Pozos J.L. Laser induced microstructuring of silicon under different atmospheres // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2009. – Vol. 164. – № 7–8. – P. 443–451.
389. Im J.S., Kim H.J., Thompson M.O. Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 63. – № 14. – P. 1969–1971.
390. Ristić D., Ivanda M., Speranza G., Siketić Z., Bogdanović-Radović I., et.al. Local site distribution of oxygen in silicon-rich oxide thin films: A tool to investigate phase separation // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – № 18. – P. 10039–10047.
391. Fazio E., Barletta E., Barreca F., Neri F., Trusso S. Investigation of a nanocrystalline silicon phase embedded in SiO_x thin films grown by pulsed laser deposition // *J. Vac. Sci. Technol. B*– 2005. – Vol. 23. – № 2. – P. 519.
392. Trusso S., Barletta E., Barreca F., Fazio E., Neri F. Time resolved imaging studies of the plasma produced by laser ablation of silicon in O₂/Ar atmosphere // *Laser Part. Beams.* – 2005. – Vol. 23. – № 2. – P. 149–153.
393. Harilal S.S., Bindhu C. V., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris a. C. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 5. – P. 2380–2388.
394. Égerházi L., Geretovszky Z., Szörényi T. Thickness distribution of carbon nitride films grown by inverse-pulsed laser deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 247. – № 1–4. – P. 182–187.
395. Morozov A.A., Geretovszky Z., Szörényi T. Test particle Monte Carlo study of backward deposition during evaporation into a background gas // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – № 1. – P. 015303
396. Van Hattum E.D., Palmero A., Arnoldbik W.M., Rudolph H., Habraken F.H.P.M. Distinct processes in radio-frequency reactive magnetron plasma sputter deposition of silicon suboxide films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – P. 124505
397. Pedraza A.J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H. Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – № 16. – P. 2322–2324.
398. Pedraza A.J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H. Self-organized silicon microcolumn arrays generated by pulsed laser irradiation // *Appl. Phys. A* – 1999. – Vol. 69. – № 7. – P. 731–734.

399. Skantzakis E., Zorba V., Papazoglou D.G., Zergioti I., Fotakis C. Ultraviolet laser microstructuring of silicon and the effect of laser pulse duration on the surface morphology // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – № 13 SPEC. ISS. – P. 4462–4466.
400. Stelzner T., Andrä G., Wendler E., Wesch W., Scholz R., Gösele U., Christiansen S. Growth of silicon nanowires by chemical vapour deposition on gold implanted silicon substrates // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17. – № 12. – P. 2895–2898.
401. Zhvavyi S.P. Simulation of the melting and crystallization processes in monocrystalline silicon exposed to nanosecond laser radiation // *Tech. Phys.* – 2000. – Vol. 45. – № 8. – P. 1014–1018.
402. Tyagel'skii P. V., Stankus S. V. The thermal properties of quartz glass in the temperature range of 1200 to 2375 K // *High Temp.* – 1996. – Vol. 34. – № 2. – P. 327–329.
403. Stankus S. V., Khairulin R.A., Tyagel'skii P. V. The thermal properties of germanium and silicon in condensed state // *High Temp.* – 1999. – Vol. 37. – № 4. – P. 529–534.
404. Zhou Y. Rayleigh–Taylor and Richtmyer–Meshkov instability induced flow, turbulence, and mixing. I // *Phys. Rep.*, – 2017. – Vol. 720–722. – P. 1–136.
405. Meshkov E.E. Instability of the interface of two gases accelerated by a shock wave // *Fluid Dyn.* – 1972. – Vol. 4. – № 5. – P. 101–104.
406. Richtmyer R.D. Taylor instability in shock acceleration of compressible fluids // *Commun. Pure Appl. Math.* – 1960. – Vol. 13. – № 2. – P. 297–319.
407. Moening J.P., Georgiev D.G. Formation of conical silicon tips with nanoscale sharpness by localized laser irradiation // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107. – P. 014307.
408. Psarski M., Celichowski G., Bystrzycka E., Pawlak D., Grobelny J., Cichomski M. Vapor phase deposition of fluoroalkyl trichlorosilanes on silicon and glass: Influence of deposition conditions and chain length on wettability and adhesion forces // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 204. – P. 305–314.
409. Yao Z., Lu Y.–W., Kandlikar S.G. Effects of nanowire height on pool boiling performance of water on silicon chips // *Int. J. Therm. Sci.* – 2011. – Vol. 50. – № 11. – P. 2084–2090.
410. Васильев М.М., Родионов А.А., Шухов Ю.Г., Самохвалов Ф.А., Старинский С.В. Эволюция смачивания медной поверхности, обработанной наносекундным лазерным излучением // *Теплофизика и Аэромеханика.* – 2022. – Т. 29. – № 6. – С. 993–1003.
411. Ta D. V, Dunn A., Wasley T.J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Connaughton C., Shephard J.D. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications // *Appl. Surf. Sci.* – B.V., 2015. – Vol. 357. – P. 248–254.
412. Kietzig A.M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25. – № 8. – P. 4821–4827.

413. Zhang Y., Zou G., Liu L., Zhao Y., Liang Q., Wu A., Zhou Y.N. Time-dependent wettability of nano-patterned surfaces fabricated by femtosecond laser with high efficiency // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol. 389. – P. 554–559.
414. He A., Liu W., Xue W., Yang H., Cao Y. Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 434. – P. 120–125.
415. Bizi-bandoki P., Valette S., Audouard E., Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 273. – P. 399–407.
416. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок // *ПЖТФ.* – 2016. – Т. 42. – № 8. – P. 45–52.
417. Lee C., Choi C.-H., Kim C.-J. Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: a critical review // *Exp. Fluids* – 2016. – Vol. 57. – № 12. – P. 176.
418. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Gatapova E.Y., Starinskiy S. V., Timoshenko N.I., Kabov O.A. Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire // *Thin Solid Films.* – 2018. – Vol. 653. – P. 165–172.
419. Rafiee J., Mi X., Gullapalli H., Thomas A. V., Yavari F., Shi Y., Ajayan P.M., Koratkar N.A. Wetting transparency of graphene // *Nat. Mater.* – 2012. – Vol. 11. – № 3. – P. 217–222.
420. Williams R., Goodman A.M. Wetting of thin layers of SiO₂ by water // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 25. – № 10. – P. 531–532.
421. Kim H.M., Sohn S., Ahn J.S. Transparent and super-hydrophobic properties of PTFE films coated on glass substrate using RF-magnetron sputtering and Cat-CVD methods // *Surf. Coatings Technol.* – 2013. – Vol. 228. – P. S389–S392.
422. Du Q., Zhou P., Pan Y., Qu X., Liu L., Yu H., Hou J. Influence of hydrophobicity and roughness on the wetting and flow resistance of water droplets on solid surface: A many-body dissipative particle dynamics study // *Chem. Eng. Sci.* – 2022. – Vol. 249. – P. 117327.
423. Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Gatapova E., Kabov O., Kirichenko E., Semenov A. Deposition and investigation of hydrophobic coatings // *MATEC Web of Conferences.* – 2015. – Vol. 37. – P. 01047.
424. Сафонов А.И., Богословцева А.Л., Суляева В.С., Киселёва М.С., Жидков И.С., Старинский С.В. Влияние отжига на строение и свойства тонких фторполимерных покрытий, полученных методом HW CVD // *Журнал Структурной Химии* – 2021. – Т. 62 – № 9 – С.1539–1545.

425. Zhang W., Ding W., Fernandino M., Dorao C.A. Water-Repellent Surfaces Consisting of Nanowires on Micropyramidal Structures // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – Vol. 2. – № 12. – P. 7696–7704.
426. Zhang H., Zhang X., Yi X., Du Y., He F., Niu F., Hao P. How surface roughness promotes or suppresses drop splash // *Phys. Fluids.* – AIP Publishing LLC, 2022. – Vol. 34. – № 2. – P. 022111.
427. Li X., Ma X., Lan Z. Dynamic behavior of the water droplet impact on a textured hydrophobic/superhydrophobic surface: The effect of the remaining liquid film arising on the pillars' tops on the contact time // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26. – № 7. – P. 4831–4838.
428. Dash S., Kumari N., Garimella S. V. Characterization of ultrahydrophobic hierarchical surfaces fabricated using a single-step fabrication methodology // *J. Micromechanics Microengineering.* – 2011. – Vol. 21. – № 10. – P. 105012.
429. Lee C., Nam Y., Lastakowski H., Hur J.I., Shin S., Biance A.L., Pirat C., Kim C.J., Ybert C. Two types of Cassie-to-Wenzel wetting transitions on superhydrophobic surfaces during drop impact // *Soft Matter.* – Royal Society of Chemistry, 2015. – Vol. 11. – № 23. – P. 4592–4599.
430. Cetiner A., Evren B., Budakli M., Arik M., Ozbek A. Spreading behavior of droplets impacting over substrates with varying surface topographies // *Colloids Surfaces A* – , 2020. – Vol. 606. – P. 125385.
431. Ding W., Dorao C.A., Fernandino M. Improving superamphiphobicity by mimicking tree-branch topography // *J. Colloid Interface Sci.* – 2022. – Vol. 611. – P. 118–128.
432. Foltyn P., Ribeiro D., Silva A., Lamanna G., Weigand B. Influence of wetting behavior on the morphology of droplet impacts onto dry smooth surfaces // *Phys. Fluids.* – 2021. – Vol. 33. – № 6. – P. 063305.
433. Schiaffino S., Sonin A.A. Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers // *Phys. Fluids.* – 1997. – Vol. 9. – № 11. – P. 3172–3187.
434. Almohammadi H., Amirfazli A. Droplet impact: Viscosity and wettability effects on splashing // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 553. – P. 22–30.
435. Zhang H., Zhang X., Yi X., He F., Niu F., Hao P. Effect of wettability on droplet impact: Spreading and splashing // *Exp. Therm. Fluid Sci.* – 2021. – Vol. 124. – P. 110369.
436. Sun R., Bai H., Ju J., Jiang L. Droplet emission induced by ultrafast spreading on a superhydrophilic surface // *Soft Matter.* – 2013. – Vol. 9. – № 39. – P. 9285.
437. Renardy. Y. et. al. Pyramidal and toroidal water drops after impact on a solid surface // *J. Fluid Mech.* – 2003. – Vol. 484. – P. S0022112003004142.
438. Lin S., Zhao B., Zou S., Guo J., Wei Z., Chen L. Impact of viscous droplets on different wettable surfaces: Impact phenomena, the maximum spreading factor, spreading time and post-impact oscillation // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 516. – P. 86–97.

439. Richard D., Clanet C., Quéré D. Contact time of a bouncing drop // *Nature*. – 2002. – Vol. 417. – № 6891. – P. 811–811.
440. Liu X., Zhang X., Min J. Spreading of droplets impacting different wettable surfaces at a Weber number close to zero // *Chem. Eng. Sci.* – 2019. – Vol. 207. – P. 495–503.
441. Roux D.C.D., Cooper–White J.J. Dynamics of water spreading on a glass surface // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 277. – № 2. – P. 424–436.
442. Farshchian B., Pierce J., Beheshti M.S., Park S., Kim N. Droplet impinging behavior on surfaces with wettability contrasts // *Microelectron. Eng.* – 2018. – Vol. 195. – P. 50–56.
443. Zhou M., Qu J., Ji Y. Dynamic characteristics of droplet impingement on carbon nanotube array surfaces with varying wettabilities // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 554. – P. 149359.
444. Wang F., Fang T. Retraction dynamics of water droplets after impacting upon solid surfaces from hydrophilic to superhydrophobic // *Phys. Rev. Fluids*. – 2020. – Vol. 5. – № 3. – P. 033604.
445. Tang C., Qin M., Weng X., Zhang X., Zhang P., Li J., Huang Z. Dynamics of droplet impact on solid surface with different roughness // *Int. J. Multiph. Flow*. – 2017. – Vol. 96. – P. 56–69.
446. Song Y., Wang Q., Ying Y., You Z., Wang S., Chun J., Ma X., Wen R. Droplet Spreading Characteristics on Ultra–Slippery Solid Hydrophilic Surfaces with Ultra–Low Contact Angle Hysteresis // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – № 6. – P. 755.
447. Qi W., Li J., Weisensee P.B. Evaporation of Sessile Water Droplets on Horizontal and Vertical Biphobic Patterned Surfaces // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35. – № 52. – P. 17185–17192.
448. Dai X., Yang F., Yang R., Huang X., Rigdon W.A., Li X., Li C. Biphilic nanoporous surfaces enabled exceptional drag reduction and capillary evaporation enhancement // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – № 19. – P. 191611.
449. Hou Y., Shang Y., Yu M., Feng C., Yu H., Yao S. Tunable Water Harvesting Surfaces Consisting of Biphilic Nanoscale Topography // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12. – № 11. – P. 11022–11030.
450. Lebedev A., Dobroselsky K., Safonov A., Starinskiy S., Sulyaeva V., Lobasov A., Dulin V., Markides C.N. Control of the turbulent wake flow behind a circular cylinder by asymmetric sectoral hydrophobic coatings // *Phys. Fluids*. – 2021. – Vol. 33. – № 12. – P. 121703.
451. Старинский Р.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде // *Квантовая Электроника*. – 2017. – Vol. 47. – № 4. – P. 343–346.
452. Starinskaya E.M., Nazarov A.D., Miskiv N.B., Starinskiy S. V. Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the evaporation of a suspended water droplet // *Heat Transf. Res.* – 2022. – Vol. 53. – № 9. – P. 43–56.

453. Gan Y., Qiao L. Evaporation characteristics of fuel droplets with the addition of nanoparticles under natural and forced convections // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2011. – Vol. 54. – № 23–24. – P. 4913–4922.
454. Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids* // Elsevier. – 1991. – 804 c.
455. Bajaj G., Soni R.K. Effect of liquid medium on size and shape of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation of tin // *Appl. Phys. A* – 2009. – Vol. 97. – № 2. – P. 481–487.
456. Benavides O., De La Cruz May L., Flores Gil A., Lugo Jimenez J.A. Experimental study on reflection of high–intensity nanosecond Nd:YAG laser pulses in ablation of metals // *Opt. Lasers Eng.* – , 2015. – Vol. 68. – P. 83–86.
457. Golovashkin A., Motulevich G.P. Optical and electrical properties of tin // *JETP.* – 1964. – Vol. 19. – № 2. – P. 310–317.
458. Wagner W., Pruss A. *International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised According to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987)* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1993. – Vol. 22. – № 3. – P. 783–787.
459. Akella J., Kennedy G.C. Melting of gold, silver, and copper—proposal for a new high–pressure calibration scale // *J. Geophys. Res.* – 1971. – Vol. 76. – № 20. – P. 4969.
460. Simakin A. V., Voronov V. V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // *Appl. Phys. A* – 2004. – Vol. 79. – № 4–6. – P. 1127–1132.
461. Wagener P., Ibrahimkuty S., Menzel A., Plech A., Barcikowski S. Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – № 9. – P. 3068–3074.
462. Smoluchowski M. Molekular–kinetischen Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen // *Ann. Phys.* – 1908. – Vol. 25. – P. 205–226.
463. Einstein A. Theorie der Opaleszenz von homogenen Flussigkeiten und Flussigkeitsgemischen in der Nahe des kritishchen Zustandes // *Ann. Phys.* – 1910. – Vol. 33. – P. 1275–1298.
464. Leung P.T., Do N., Klees L., Leung W.P., Tong F., Lam L., Zapka W., Tam A.C. Transmission studies of explosive vaporization of a transparent liquid film on an opaque solid surface induced by excimer–laser–pulsed irradiation // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. – № 6. – P. 2256–2263.
465. Rehbock C., Jakobi J., Gamrad L., van der Meer S., Tiedemann D., Taylor U., Kues W., Rath D., Barcikowski S. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand–free reference materials for nano–toxicological assays // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 5 – P. 1523–1541.

466. Ujihara K. Reflectivity of Metals at High Temperatures // *J. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43. – № 5. – P. 2376–2383.
467. aus der Wiesche S., Rembe C., Hofer E.P. Boiling of superheated liquids near the spinodal: II Application // *Heat Mass Transf.* – 1999. – Vol. 35. – № 2. – P. 143–147.
468. Carlson M.T., Green A.J., Richardson H.H. Superheating water by CW excitation of gold nanodots // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – № 3. – P. 1534–1537.
469. Tarasenko N. V., Butsen A. V., Nevar E.A., Savastenko N.A. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – № 13 SPEC. ISS. – P. 4439–4444.
470. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P114911.
471. Kabashin A. V., Meunier M. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94. – № 12. – P. 7941–7943.
472. Menéndez–Manjón A., Barcikowski S. Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – № 9. – P. 4285–4290.
473. Бозон–Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В., Симакин А., Шафеев Г. Образование нанчоастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // *Квантовая электроника.* – 2003. – Vol. 33. – № 8. – P. 714–720.
474. Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Kudryashov S.I., Bulgakov A. V. Role of laser–induced plasma in ultradeep drilling of materials by nanosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – № 24. – P. 10876–10882.
475. Bärsch N., Jakobi J., Weiler S., Barcikowski S. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high–power picosecond laser ablation in water and acetone // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20. – № 44. – P. 445603.
476. Zhu S., Lu Y.F., Hong M.H., Chen X.Y. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89. – № 4. – P. 2400–2403.
477. Kang H.W., Lee H., Welch A.J. Laser ablation in a liquid–confined environment using a nanosecond laser pulse // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103. – № 8. – P. 083101.