

Родионов Алексей Александрович

Плазменно-индуцированные эффекты при наносекундной лазерной абляции и их роль в формировании супергидрофильных структур

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Научный доктор физико-математических наук
руководитель: Старинский Сергей Викторович

Официальные Жуков Владимир Петрович,
оппоненты: доктор физико-математических наук, ФГБНУ Федеральный
исследовательский центр информационных и
вычислительных технологий, ведущий научный сотрудник
лаборатории вычислительных технологий

Феокистов Дмитрий Владимирович,
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», заместитель директора
Исследовательской школы физики высокоэнергетических
процессов

Ведущая Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
организация: Институт теплофизики Уральского отделения Российской
академии наук

Защита состоится 3 сентября 2025 года в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.129.01, созданного на базе ИТ СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИТ СО РАН: www.itp.nsc.ru. Отзыв на автореферат, заверенный печатью учреждения, просьба отправлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1. (e-mail: dissovet@itp.nsc.ru).

Автореферат разослан «__» июля 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор РАН



Терехов Владимир Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Развитие методов обработки поверхности на микро- и наноуровне открывает путь развитию биомеханических технологий. Особое внимание уделяется вопросу воспроизведения иерархических топологий, наблюдаемых в природе, обладающих принципом самоочищения (эффект лотоса), удержания капель жидкости (эффект лепестка розы), снижения гидродинамического сопротивления (кожа акулы). Накопленный исследователями опыт лег в основу нескольких подходов к созданию материалов, названных супергидрофобными, супергидрофильными и бифильными. Хотя, данная терминология введена относительно недавно, в научном сообществе принято считать супергидрофобными материалами те, у которых краевой угол смачивания более 150° , супергидрофильные материалы характеризуются краевым углом смачивания менее 5° . Подобные материалы уже успешно применяются в различных приложениях, так, супергидрофобные покрытия активно используются для создания водоотталкивающих материалов, предотвращающих коррозию и загрязнение, тогда как гидрофильные поверхности востребованы для биомедицинских приборов, антизапотевающих систем и устройств для сбора воды. Актуальность разработки таких материалов связана не только с их функциональными возможностями, но и с перспективой сочетания свойств гидрофильности или гидрофобности с другими характеристиками, такими как оптические, каталитические и бактерицидные свойства.

Хорошо известно, что свойств смачиваемости материалов определяются двумя факторами – их поверхностной энергией и морфологией. Гидрофобные свойства, как правило, обеспечиваются за счёт комбинации низкой поверхностной энергии материала и наличия микро- и наноструктур, усиливающих водоотталкивание. В свою очередь, гидрофильность достигается путём увеличения энергии поверхности и/или введения полярных функциональных групп, способствующих взаимодействию с водой. При этом важную роль могут играть иерархические структуры, которые позволяют добиться устойчивых во времени характеристик, включая долговечность подобных материалов. Как правило эти свойства зависят от таких параметров, как размер, форма и распределение элементов иерархической структуры, а также распределение химического состав поверхности.

В последние годы разработан ряд методов для создания супергидрофильных и супергидрофобных поверхностей. Среди них химическое травление, плазменная обработка, осаждение покрытий и лазерное текстурирование. Каждый из методов обладает своими преимуществами и ограничениями. Например, химическое травление позволяет формировать поверхности с определённой морфологией, однако требует использования химических реагентов, что может негативно сказаться на чистоте получаемых

материалов. Плазменное напыление эффективно для создания покрытий, но ограничено в плане точного контроля морфологии и состава. На фоне этих подходов импульсная лазерная абляция (ИЛА) выделяется как универсальный метод, обеспечивающий высокую чистоту и воспроизводимость результатов без необходимости (хотя и не исключаящий) использования химических реагентов. Высокая чистота и тонкий контроль над процессом текстурирования поверхности при лазерной обработке и/или синтезе может быть применена создания материалов с уникальными комбинированными свойствами, например, сочетающих особую смачиваемость с другими функциональными свойствами, такими как высокой или низкой светопоглощающей способностью. Подобные материалы были бы безусловно востребованы в таких областях как солнечная энергетика, фотовольтаика и оптоэлектроника.

Несмотря на значительные успехи в разработке подобных материалов, подбор параметров для их получения часто основывается на эмпирических данных, что существенно ограничивает возможности метода. Сочетание гидрофильности или гидрофобности с дополнительными характеристиками усложняет процесс синтеза, поскольку необходимо учитывать множество взаимосвязанных факторов, включая состав, морфологию, параметры обработки и условия эксплуатации. Это требует значительных временных и ресурсных затрат, а в ряде случаев делает задачу практически невыполнимой. Наносекундная лазерная абляция сопровождается сложными ансамблем теплофизических процессов, включающих быстрый нагрев, плавление и испарение при высоких температурах с образованием плазмы. Лазерная плазма, образующаяся в течение лазерного импульса, экранирует мишень от излучения, влияет на теплообмен и инициирует химические реакции. Эти эффекты ограничивают глубину абляции и могут снижать равномерность формируемых структур. Оптимизация параметров лазера, таких как энергия импульсов и частота повторения, стабилизирует процесс синтеза наноструктур. Изучение взаимодействия продуктов абляции с фоновым окружением также играет важную роль. Эти процессы влияют на морфологию, состав и свойства покрытий, включая их прозрачность, коэффициент поглощения и свойства смачивания.

Цель работы: изучение механизмов формирования поглощающих и прозрачных, в видимом и ИК диапазонах, материалов со стабильными супергидрофильными свойствами в различных режимах наносекундного лазерного воздействия.

Задачи:

- Провести модернизацию экспериментального стенда, предназначенного для лазерной обработки и осаждения материалов в контролируемом

газовом окружении, с целью расширения его функциональных возможностей.

- Определить влияние наночастиц благородных металлов (золота и серебра диаметром 10–20 нм) и температуры подложки (20–600 °С) на степень окисления композитов на основе кремния, полученных методом наносекундной импульсной лазерной абляции в газовой фазе.
- Исследовать влияние фонового окружения и режимов наносекундного лазерного осаждения на свойства смачивания наноструктур Al_2O_3 прозрачных в видимом и ИК диапазонах.
- Исследовать влияние фонового окружения и режимов наносекундного лазерного облучения на свойства смачивания монокристаллического кремния с повышенным коэффициентом поглощения.

Научная новизна

- Установлено, что наличие на поверхности наночастиц Ag и каталитических наночастиц Au не влияет на степень окисления осаждаемых на их поверхность покрытий, в отличие от температуры подложки, повышение которой с 20 до 600 °С приводит к росту стехиометрического коэффициента с 1,4 до 2.
- Впервые показана возможность синтеза прозрачных, коэффициент пропускания свыше 60% в видимом и ИК диапазонах, супергидрофильных покрытий на основе оксида алюминия методом лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде.
- Установлена взаимосвязь между массовым потоком аблированного кремния и диапазоном плотности энергии лазерного излучения (1–4 Дж/см²), при котором формируется конусообразная микроструктура, типичная для «чёрного кремния».
- Впервые обнаружена и объяснена немонотонная зависимость массового потока аблированного кремния на длине волны 532 нм вблизи его порога модификации (0,5 Дж/см²).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов диагностики и высокоточного оборудования. Экспериментальные режимы, выбранные для исследования, отличаются высокой воспроизводимостью и согласуются с результатами, полученными в работах других авторов. Достоверность полученных данных обусловлена также публикацией результатов исследований в жестко рецензируемых научных журналах.

Научная значимость работы заключается в развитии представлений о процессах, протекающих в ходе наносекундной лазерной абляции. Особое внимание уделено изучению влияния плазменной экранировки на массовый поток аблированного вещества. Совокупность накопленных данных позволит

более точно управлять процессами, протекающими в ходе лазерной абляции и, как следствие, улучшить контроль над процессом осаждения материала.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для создания покрытий, применяемых для задач сепарации водонефтяных эмульсий, интенсификации теплообмена, плазмоники (оптические фильтры), самоочистки. К важным практическим результатам можно отнести демонстрацию возможности создания супергидрофильных покрытий, обладающих высокой прозрачностью в видимом и ИК диапазонах, а также супергидрофильных поверхностей с повышенным коэффициентом поглощения.

На защиту выносятся

1. Результаты исследования влияния давления фонового газа (2-60 Па) и температуры фонового окружения (20-600 °С) на состав и положение плазмонного пика композитных наноструктур, синтезированных методом ИЛА в газовой фазе на основе кремния и наночастиц серебра и золота.
2. Условия наносекундного лазерного синтеза тонких пленок оксида алюминия прозрачных в видимом и ИК диапазонах с супергидрофильными (краевой угол смачивания $< 5^\circ$) и гидрофобными (краевой угол смачивания $> 125^\circ$) свойствами смачивания.
3. Экспериментальные данные о режимах лазерного воздействия на монокристаллический кремний с целью формирования развитой периодической микроструктуры с повышенным коэффициентом поглощения $\sim 90\%$ и супергидрофильными свойствами смачивания.
4. Гипотеза о связи немонотонного поведения массового потока аблированного вещества с поглощением наносекундного лазерного излучения плазмой вблизи порога абляции материала.

Личный вклад соискателя. Постановка задач осуществлялась как совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Старинским С.В., так и соискателем самостоятельно. Все экспериментальные данные, представленные в диссертации, были получены лично автором или при непосредственном участии автора. Все демонстрационные эксперименты проведены на образцах, подготовленных автором. Соискатель принимал активное участие в разработке и модификации экспериментальных стендов. Разработка и создание блока управления, а также пользовательского интерфейса для системы трехкоординатного позиционирования выполнены автором лично.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики»

(Новосибирск, 2018, 2020); Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024); Международная научная студенческая конференция МНСК (Новосибирск, 2019, 2020, 2021); International conference Advanced Laser Technologies ALT-19 (Prague, Czech Republic, 2019); 19th International Conference Laser Optics (St. Petersburg, Russia, 2020); Российско-белорусский семинар, посвященный лазерной функционализации материалов в задачах теплофизики (Новосибирск, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2022» (Красноярск, 2022).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, из них 3 публикации первого уровня по данным Российского центра научной информации (Q1 по системе Scopus).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, включая 45 рисунков, 1 таблицу, библиографического списка из 159 наименований работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определена цель и поставлены задачи исследований, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации включает в себя четыре раздела. Первый раздел посвящен анализу особенностей взаимодействия лазерного излучения с веществом и содержит обоснование применения импульсной лазерной абляции для достижения целей и задач, поставленных в рамках данной диссертации. Во втором разделе рассматриваются ключевые параметры для контролируемого лазерного синтеза нанокompозитных материалов. В третьем разделе описаны ключевые параметры для лазерной обработки, а также свойства и области потенциального применения черного кремния. В четвертом разделе представлены нерешенные вопросы, на решение которых направлено это исследование.

Вторая глава содержит информацию об экспериментальных и расчетных методиках и состоит из четырёх разделов. В *первом разделе* рассмотрены экспериментальные стенды, использованные для проведения экспериментов: две вакуумные камеры, предназначенные для лазерного синтеза и обработки в различных газовых средах, и лазерного синтеза в условиях высокой температуры. В работе выполнялись как лазерный синтез, так и обработка материалов в атмосфере аргона, кислорода, воздуха и их смесей при варьируемом давлении в диапазоне 10^{-3} - 10^5 Па. Использование различных

газовых сред позволяло управлять химическим составом и структурой образцов, обеспечивая контроль свойств синтезируемых покрытий. В качестве мишеней использованы материалы (Au, Ag, Si, Al), которые подвергались абляции второй гармоникой ($\lambda = 532$ нм) твердотельного Nd:YAG лазера с длительностью импульса ~ 10 нс. Средняя плотность энергии лазерного излучения изменялась в диапазоне 0,1-30 Дж/см², что позволяло охватить широкий спектр режимов обработки, включая осаждение и текстурирование поверхности. Такой диапазон обеспечивал гибкость настройки параметров для получения материалов с требуемыми характеристиками.

Для анализа эффективности экранирования фотодиодом измерялся сигнал континуального лазера при блокировке импульсного. Затем проводилась регистрация сигналов обоих лазеров одновременно. Разность сигналов позволила исключить влияние фонового света и определить степень экранирования плазмой. Регистрация сигналов осуществлялась с помощью осциллографа, синхронизированного триггерным сигналом второго фотодиода, фиксирующего отражённое излучение импульсного лазера. Оценка экранирования лазерного излучения была проведена на оптической системе, предотвращающей попадание излучения на регистрирующий фотодиод. Узкополосный фильтр на входе пропускал только длину волны континуального лазера, снижая фоновую засветку.

Свойства смачивания супергидрофильных поверхностей изучались с использованием установки, включающей шприц, фторопластовую иглу (0,7 мм), высокоскоростную CCD-камеру и систему позиционирования. Динамика растекания дистиллированной воды фиксировалась для анализа взаимодействия жидкости с поверхностью.

Второй раздел посвящен методам анализа полученных образцов. Для комплексного исследования были использованы сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, эллипсометрия, спектрофотометрия, оптическая микроскопия, а также высокоскоростная и CCD-камера. Подробно описана стандартная процедура подготовки мишеней и подложек, включающая их очистку перед проведением экспериментов.

Третий раздел описывает разработку и реализацию трехкоординатной системы позиционирования, необходимой для проведения экспериментов. В связи с отсутствием доступных готовых решений, была создана собственная система позиционирования, отвечающая ряду критических требований: 1) возможность работы в газовой фазе и вакууме, 2) синхронная работа с различными импульсными лазерами, 3) подключение шаговых двигателей разного типа, 4) регулировка скорости и смещения каждой координаты в процессе обработки, 5) работа в режиме поточечного облучения с заданной частотой следования импульсов, 6) подключение системы обратной связи для контроля положения, 7) обработка по произвольному шаблону, 8) Гибкость настройки и удобство эксплуатации.

Основой для разработки блока управления послужил микроконтроллер Arduino Nano, выбранный за компактность, надежность и удобство программирования. Блок управления включал источник питания, управляющую микросхему и порты для подключения шаговых двигателей, компьютера и лазера. Программное обеспечение системы было разработано на платформе Arduino IDE. Код был оптимизирован для низкоуровневого взаимодействия с процессором, что позволило снизить задержки операций чтения и записи с 5,5 до 0,5 мкс, обеспечив совместимость с лазерами высокой частоты следования импульсов. Для удобства пользователя был создан пользовательский интерфейс (Рисунок 1) на языке C++, который позволял задавать параметры обработки и подключать к системе любые шаговые двигатели и лазеры.

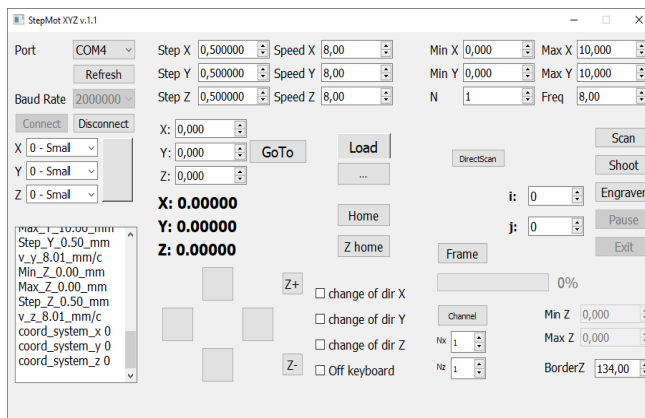


Рисунок 1. Пользовательский интерфейс системы позиционирования

ПО поддерживало выполнение обработки по произвольным шаблонам (Рисунок 2), а наличие системы обратной связи обеспечивало точность позиционирования даже в условиях вакуума, где визуальный контроль невозможен.

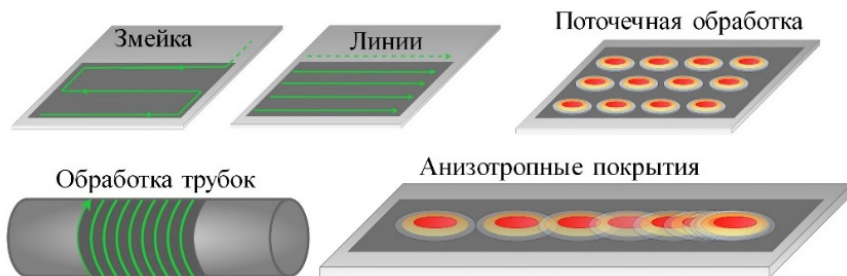


Рисунок 2. Типичные шаблоны обработки

На текущем этапе разработанная система позволяет параллельно управлять смещением по каждой координате с точностью до 10 мкм, что ограничено характеристиками шаговых двигателей. Система поддерживает загрузку сложных шаблонов обработки, обеспечивая гибкость и универсальность ее применения (Рисунок 3).



Рисунок 3. Обработка кремниевой мишени по заданному шаблону

Четвертый раздел посвящен моделированию нагрева и испарения кремниевой мишени под действием наносекундных лазерных импульсов. Используемая тепловая модель предполагает поверхностный механизм испарения. В модели учитывается термическое нагревание мишени лазерным излучением, причем предполагается термодинамическое равновесие системы, так как время энергообмена между электронами, поглотившими излучение, и решеткой составляет (1-10 пс), что значительно меньше длительности импульса. Основу модели составляет решение нестационарного уравнения теплопроводности с объёмным выделением энергии лазерного импульса. Испарение описывается движением фронта испарения согласно уравнению Герца-Кнудсена, которое включает вклад давления насыщенного пара, рассчитанного по уравнению Клапейрона-Клаузиуса. При высокой интенсивности облучения учитывается поглощение излучения плазмой, образующейся в процессе абляции, с учетом ее плотности и температуры. Аблированная масса рассчитывается посредством численного интегрирования для неоднородного распределения энергии по пятну, учитывая гауссово распределение интенсивности излучения.

В третьей главе представлено исследование влияния фонового газа, температуры области синтеза и каталитических свойств наночастиц благородных металлов на состав, морфологию и свойства покрытий. Основной целью было выявление этапа, на котором происходит окисление продуктов

лазерной абляции: на этапе их *разлета в газовой фазе* или непосредственно *на поверхности подложки*. Этот вопрос является принципиально важным для понимания механизмов формирования покрытий и выбора подходящих методов контроля их состава. Если окисление происходит в газовой фазе, ключевую роль играют состав и давление фонового газа, а также температура области синтеза. В случае, если процесс протекает на подложке, основное влияние оказывают каталитические реакции на ее поверхности.

В рамках изучения влияния газовой фазы на процесс окисления проведены эксперименты с изменением давления, состава фонового газа и температуры области синтеза. Установлено, что увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к сглаживанию зернистой структуры покрытия и формированию более однородной морфологии. Также экспериментально установлено, что при плотности энергии 9 Дж/см^2 количество микрокапель на поверхности превышает $5 \times 10^4 \text{ мм}^{-2}$. При увеличении плотности энергии до 17 Дж/см^2 наблюдается снижение капельной эмиссии, что связано с изменением механизма уноса вещества. Анализ химического состава капель показал, что они состоят преимущественно из кремния ($\sim 70\%$) с примесями кислорода и углерода, что указывает на протекание процессов окисления на этапе разлета. Состав фонового газа практически не влияет на морфологию покрытий. Однако, парциальное давление фонового кислорода оказывает существенное влияние на плотность покрытий: его увеличение в диапазоне от 0,5 до 60 Па (при фиксированном общем давлении 60 Па) вызывает рост толщины осаждаемых покрытий с 83 до 189 нм (Рисунок 4).

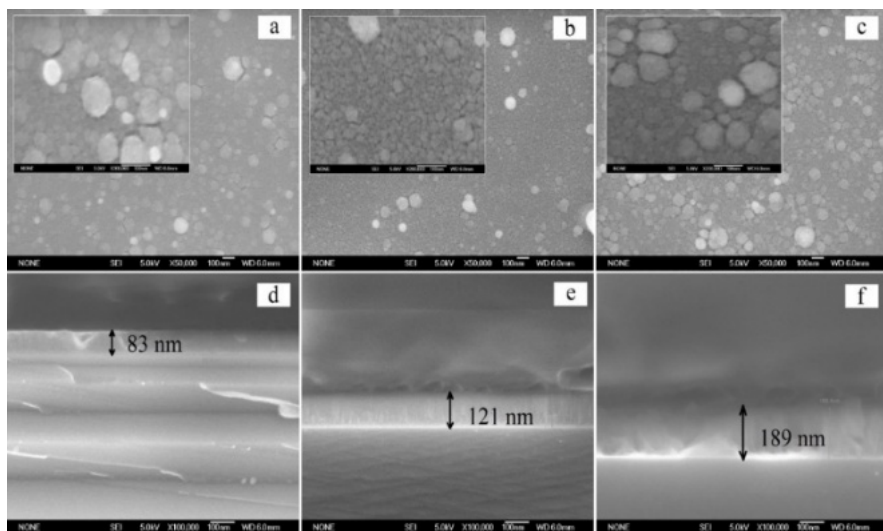


Рисунок 4. СЭМ снимки тонких пленок кремния синтезированные при фоновом давлении 60 Па, но различном парциальном давлении кислорода

Температура области синтеза оказывает обратное влияние на толщину покрытий. Рост температуры с 20 до 600 °С приводит к уменьшению толщины покрытия (при ожидаемом сохранении массы пленки) в два раза – с 80 до 40 нм, что говорит о большей плотности пленок (Рисунок 5). Согласно результатам моделирования, повышение начальной температуры мишени незначительно влияет на испарение. Однако изменяется кинетика осаждения продуктов абляции.

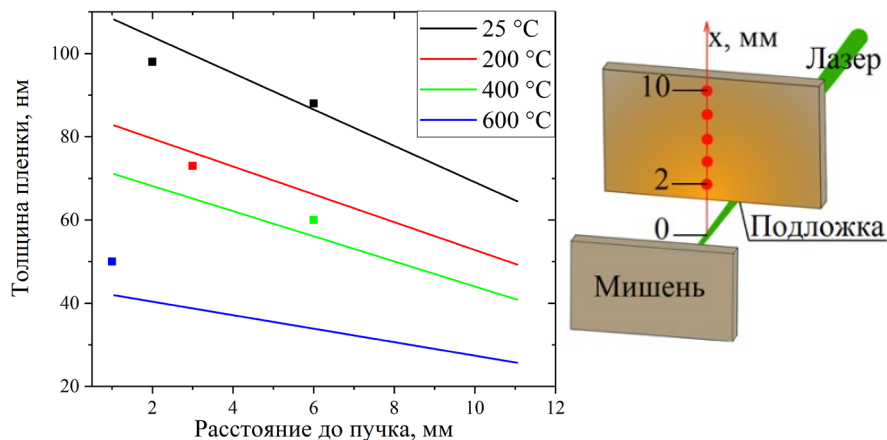


Рисунок 5. Зависимость толщины пленки от расстояния до пучка, полученная методом эллипсомеррии, точками обозначены результаты СЭМ анализа толщин торцевого слоя

Состав и температура фоновых газов оказывают существенное влияние на степень окисления покрытий. Как показано в предыдущих работах автора, стехиометрия может регулироваться изменением давления кислорода, однако данный метод сопровождается резкими скачками степени окисления при небольших изменениях давления (Рисунок 6, а). Более плавное управление стехиометрией достигается введением инертного газа (аргона) при фиксированном парциальном давлении кислорода, что позволяет контролировать состав, но снижает дальность разлета лазерного факела и как следствие эффективность осаждения. Альтернативным подходом является управление степенью окисления за счет повышения температуры фоновых газов. Увеличение температуры с 20 до 600 °С приводит к росту степени окисления с 1,4 до 2. При этом покрытия, синтезированные при температуре 600 °С, демонстрируют более высокий уровень окисления по сравнению с покрытиями, полученными при комнатной температуре с последующим отжигом при 600 °С (Рисунок 6, б).

Гипотеза о локализации процесса окисления на подложке проверялась посредством исследования каталитических свойств наночастиц благородных металлов. Выбор золота и серебра был обусловлен их различным поведением в окислительных реакциях: предполагалось, что золото, обладая более

высокой активностью, усилит окисление подложки, тогда как серебро с меньшей активностью выступит в роли контрольного образца. Для исключения влияния размера наночастиц были синтезированы частицы золота и серебра одинакового размера. Это достигнуто путем регулирования температуры синтеза, числа лазерных импульсов и расстояния до лазерного пучка. Оптимальные параметры составили: температура 250 °С и 500 °С, число импульсов 5000 и 1500, расстояние до лазера 8 и 4 мм для серебра и золота соответственно. На поверхность наночастиц осаждался слой субоксида кремния при фиксированном парциальном давлении кислорода (0,5 Па) и варьируемой температуре и давлении фонового газа. Анализ методом ИК-Фурье спектроскопии показал, что наличие наночастиц не оказывает значимого влияния на степень окисления покрытия.

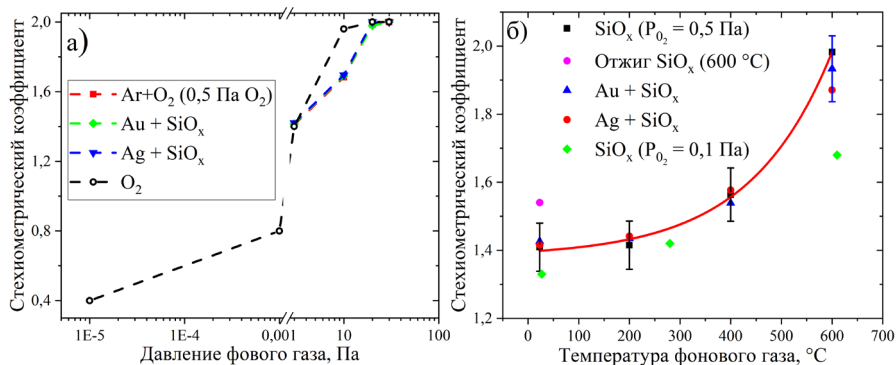


Рисунок 6. Зависимость степени окисления композитных материалов на основе серебряных и золотых наночастиц и субоксида кремния от давления и температуры области синтеза

Оптические свойства осаждаемых покрытий были исследованы методом эллипсометрии. Измерения показали, что коэффициенты преломления, чувствительные к морфологии и стехиометрическому составу субоксида кремния, варьировались в диапазоне от $n = 1,6$ до $n = 1,4$ при изменении параметра χ от 1,4 до 2. Однако результаты, полученные для смещения плазмонного пика, оказались отличными от ожидаемых. Вопреки прогнозируемому смещению пика в сторону более коротких длин волн, соответствующему снижению диэлектрической постоянной, было зафиксировано смещение в сторону более длинных волн на ~ 30 нм (Рисунок 7). Этот эффект может быть связан с локальной неоднородностью диэлектрической среды. Данный эффект подчеркивает необходимость учета морфологических особенностей при интерпретации оптических характеристик нанокompозитных материалов.

Проведенное исследование однозначно показало, что основной процесс окисления продуктов лазерной абляции происходит на этапе их разлета в газовой фазе. Это обусловлено ключевой ролью давления и состава фонового

газа, а также температуры области синтеза. Наночастицы благородных металлов, нанесенные на подложку, не оказывают значимого влияния на степень окисления, что подтверждает доминирующее значение процессов, протекающих в газовой фазе. Полученные результаты формируют основу для оптимизации параметров синтеза и разработки нанокомпозитных материалов с заданными функциональными характеристиками.

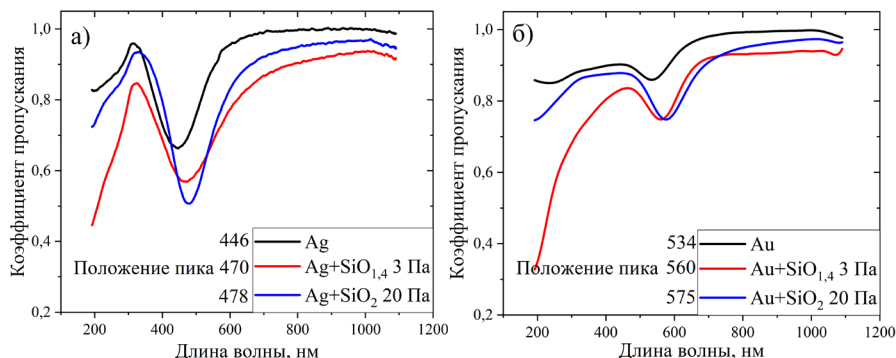


Рисунок 7. Зависимость коэффициента пропускания композитных материалов от длины волны и содержания кислорода

Основной целью четвертой главы являлось получение покрытий с экстремальной смачиваемостью (супергидрофильность и гидрофобность), обладающих повышенной прозрачностью либо поглощающей способностью. В зависимости от выбранных условий синтеза, предполагалось получение супергидрофильных материалов с коэффициентов пропускания свыше 60% либо с коэффициентом поглощения свыше 90% в видимом и инфракрасном диапазонах. Был выполнен синтез наноструктур Al_2O_3 методом ИЛА алюминия в фоновом кислороде, а также проведена лазерная обработка кремния для формирования высокопоглощающих структур. Проведены детальное изучение процесса синтеза, оптимизация параметров обработки и анализ механизмов формирования наноструктурированных поверхностей.

Исследование было направлено на комплексное решение задачи: от выбора материалов и настройки условий лазерного воздействия до анализа их физико-химических свойств и потенциальных приложений. Были получены прозрачные супергидрофильные покрытия на основе оксида алюминия, а также изучено влияния параметров их синтеза на оптические и смачивающие свойства. Как известно из теории Вензеля, смачиваемость поверхности определяется двумя ключевыми факторами: морфологией поверхности и её химическим составом. В рамках экспериментов, описанных в предыдущей главе, было установлено, что увеличение давления фонового кислорода в процессе лазерного синтеза оказывает значительное влияние на интенсивность окислительных реакций в зоне лазерного факела. Это способствует

формированию развитых структур, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующей развитую морфологию поверхности (Рисунок 8).

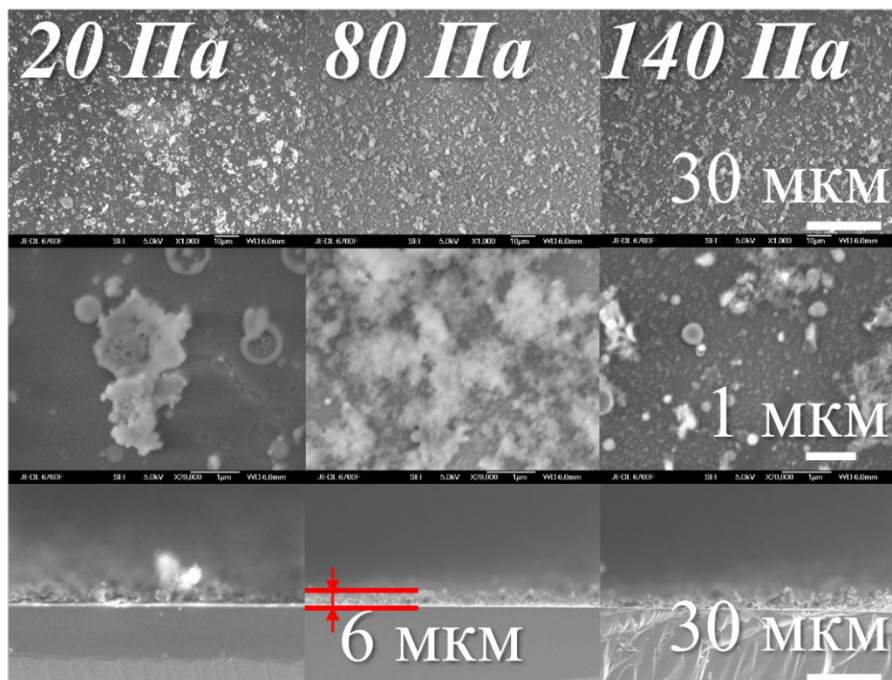


Рисунок 8. СЭМ-изображение поверхности и сечения покрытий, синтезированных при разном давлении; нижний ряд – СЭМ торцевого слома образцов

Однако с увеличением давления кислорода наблюдается значительное сокращение зоны разлёта лазерного факела, что приводит к уменьшению количества частиц, осаждающихся на подложку. При давлениях выше 100 Па зона разлёта сокращается почти вдвое, что ограничивает эффективность осаждения и замедляет процесс формирования покрытий. Дополнительно было выявлено, что повышение шероховатости поверхности покрытия вызывает значительное рассеяние света, что отрицательно сказывается на оптической прозрачности материала. Таким образом, прозрачность и шероховатость поверхности являются конкурирующими параметрами, требующими детальной оптимизации параметров процесса.

Для достижения баланса между оптической прозрачностью и гидрофильностью покрытия был проведён анализ влияния различных параметров синтеза, включая давление фонового газа. Экспериментальные результаты показали, что наилучшие свойства покрытия достигаются при давлении кислорода около 80 Па. Это значение обеспечивает оптимальную

морфологию покрытия, способствующую выраженной супергидрофильности, при сохранении высокой (коэффициент пропускания свыше 50% в видимой и ИК области спектра) прозрачности (Рисунок 9). Кроме того, данное давление позволяет достичь баланса между эффективностью осаждения и развитием морфологии поверхности. Анализ оптических спектров, полученных сразу после осаждения покрытий, выявил немонотонное поведение коэффициента пропускания при варьировании давления кислорода. Минимальное значение коэффициента было зафиксировано при давлении 80 Па, что связано с развитой микроморфологией покрытия (средние параметры шероховатости: $R_a = 21$ мкм, $R_q = 4$ мкм).

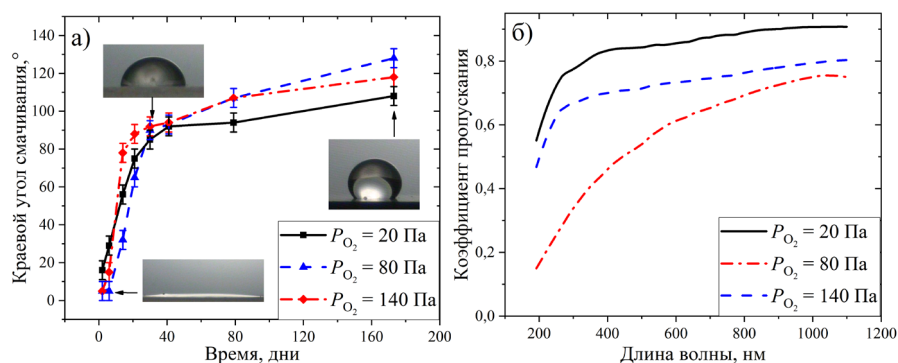


Рис. 9. Эволюция контактного угла смачивания с течением времени (а), зависимость коэффициента пропускания образцов от давления фоновых кислорода (б), число актов абляции $N = 40000$

Дополнительно было установлено, что увеличение толщины покрытий, вызванное увеличением числа лазерных импульсов, снижает коэффициент пропускания, что подтверждается корреляцией между толщиной покрытия и рассеянием света. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что при оптимальных условиях синтеза (80 Па) отношение атомов кислорода к алюминию (O/Al) составляет 3:1. Однако анализ литературных данных и результаты прошлой главы позволяют заключить, что при данных параметрах формируется оксид алюминия. Завышенное содержание кислорода может быть объяснено абсорбцией молекул воды поверхностью. Полученные покрытия обладают выраженной супергидрофильностью, с углом смачивания менее 5° , наиболее гидрофильным является образец, полученный при давлении 80 Па. Однако, при длительном хранении на воздухе (в течение 30 дней) угол смачивания возрастал до $>100^\circ$, что свидетельствует о переходе поверхности в гидрофобное состояние, причем наибольшими гидрофобными свойствами обладал образец, полученный при давлении 80 Па. Данный эффект объясняется абсорбцией органических молекул из атмосферы, что изменяет химический состав активных центров поверхности.

Была проведена обработка кремния для получения структур с высоким коэффициентом поглощения (свыше 90%), проанализированы их оптические характеристики и свойства смачивания. Изучены механизмы лазерной абляции, с акцентом на исследование влияния плазменной экранировки на эффективность обработки. Одним из ключевых факторов, определяющих результат лазерной обработки, является плотность энергии лазерного излучения. Проведённые исследования продемонстрировали, что изменение этого параметра существенно влияет на характер морфологии поверхности и, как следствие, на функциональные свойства полученных покрытий. Обработка монокристаллического кремния проводилась в фоновом газе в широком диапазоне средних плотностей энергии (0,1-30 Дж/см²), что позволило выделить четыре характерные области: низкие плотности энергии, высокие плотности энергии, а также промежуточный режим (Рисунок 10).

В области низких плотностей энергии лазерного излучения (<1 Дж/см²) массовый поток с мишени практически отсутствует, а поверхность сохраняет исходную структуру с минимальными изменениями, вызванными поглощением излучения на дефектах и локальным плавлением, испарения не происходит. В области высоких плотностей энергии (>8 Дж/см²) преимущественно происходит испарение материала, а также формируются значительные гидродинамические возмущения, что приводит к разрушению структуры поверхности и снижению её функциональных характеристик. Промежуточный диапазон плотностей энергии оказался наиболее перспективным для получения покрытий с экстремальными свойствами смачиваемости. Можно выделить две характерные категории поверхностей: "Чёрный кремний" – поверхность с высокоразвитой морфологией, демонстрирующая коэффициент поглощения ~90% и экстремальную гидрофильность (угол смачивания <5°). "Серый кремний" – поверхность с умеренными поглощающими свойствами. Угол смачивания также низкий (~5°), однако структура менее развита, чем у "чёрного кремния" (Рисунок 11). Оба типа покрытий обладают супергидрофильностью, которая обусловлена наличием обратного потока окисленных продуктов абляции, обусловленного высоким давлением фоновых газов. Как было установлено в предыдущей главе, эти продукты обладают развитой морфологией, что придает им гидрофильные свойства. Для установления причин различий в морфологии "серого" и "чёрного" кремния была проведена серия экспериментов по лазерному сверлению кремния. Этот метод позволил количественно оценить унесенную массу в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Результаты сверления продемонстрировали хорошее согласие с данными прямого взвешивания, подтверждая надёжность метода. Эксперименты по прямому взвешиванию мишеней после облучения не проводились так как при давлении фоновых газов свыше 100 Па не удается зарегистрировать изменение массы мишени независимо от числа лазерных импульсов.

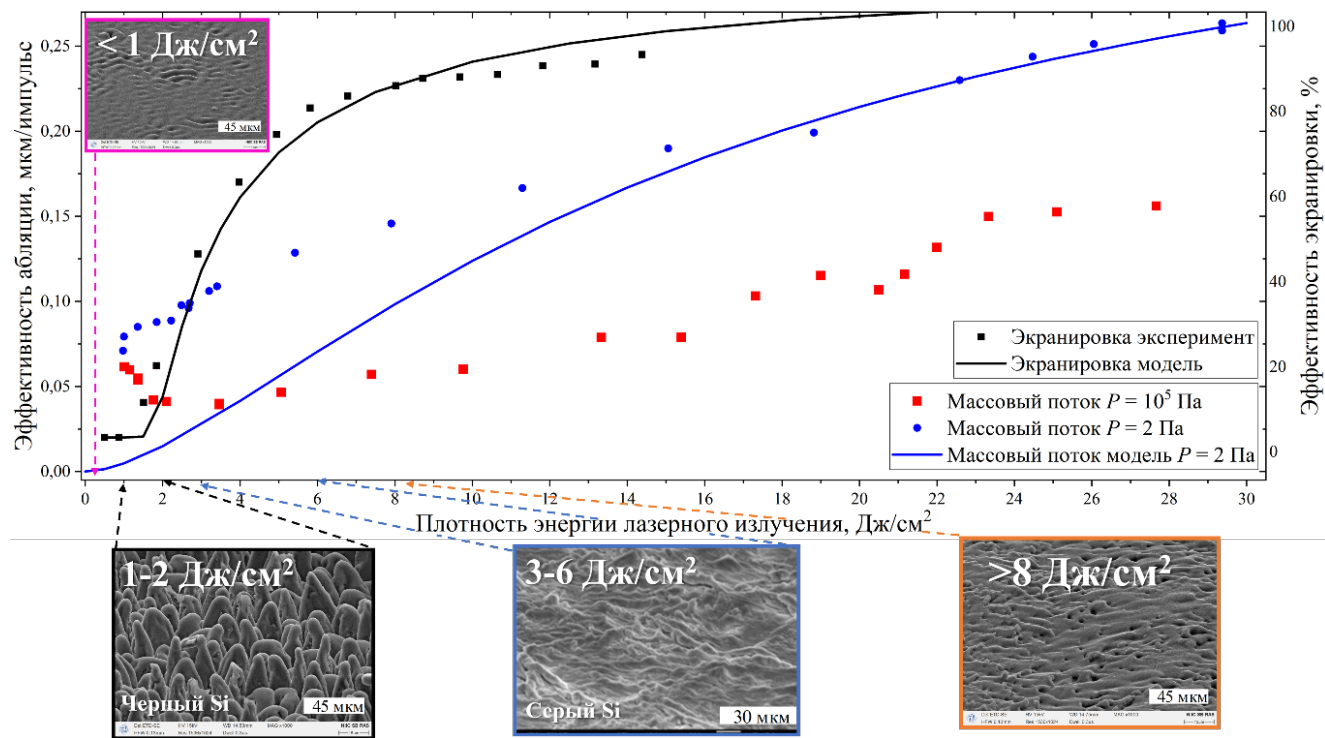


Рисунок 10. Зависимость эффективности лазерного сверления кремния от плотности энергии излучения при атмосферном давлении и вакууме; СЭМ-снимки поверхностей в диапазонах плотностей энергии; сопоставление экспериментальных и численных данных о плазменной экранировке

Выявлен немонотонный характер зависимости унесенной массы от плотности энергии лазерного излучения в области 1-4 Дж/см², что указывает на наличие дополнительных факторов, влияющих на процесс. Для объяснения немонотонности была выдвинута гипотеза о влиянии плазменной экранировки, возникающей в результате взаимодействия лазерного излучения с продуктами абляции. На начальном этапе обработки плазма отсутствует, что обеспечивает прямое воздействие излучения на поверхность. Однако при повышении плотности энергии образующаяся плазма начинает поглощать значительную часть энергии импульса, как следствие снижается доля энергии, достигающая поверхности мишени. При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного излучения процесс экранировки достигает насыщения. Вследствие этого эффективность абляции начинает возрастать линейно с увеличением плотности энергии излучения вплоть до критического значения, превышение которого приводит к фазовому взрыву.

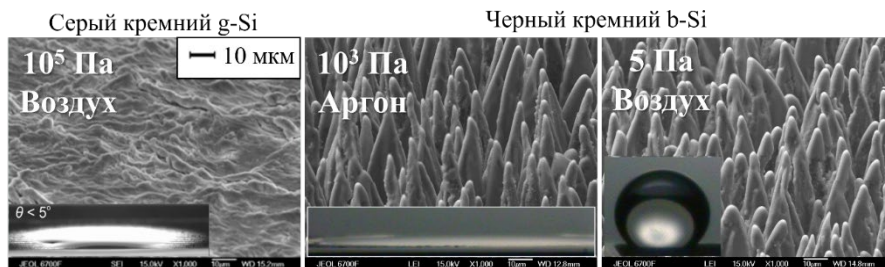


Рис. 11. СЭМ снимки поверхности кремния, модифицированной при различном давлении фонового газа, на вставках снимки капель воды на поверхности кремния

Для проверки гипотезы были проведены эксперименты по измерению эффективности плазменной экранировки. Результаты экспериментов показали, что экранировка начинает работать при плотности энергии около 2 Дж/см², что совпадает с началом снижения эффективности абляции. Было выполнено численное моделирование, основанный на решении уравнения теплопроводности неявным методом конечных разностей. Для верификации модели использовались результаты экспериментов по плазменной экранировке, массовому потоку в условиях вакуума, а также пороговые значения температур кремния (температуры плавления и испарения), полученные в независимых экспериментах. Основной целью расчётов являлось определение температурного профиля в зоне обработки и зависимости массового потока от плотности энергии лазерного излучения. Результаты численного моделирования показали, что испарение материала начинается при плотности энергии лазерного излучения 2 Дж/см². До достижения этого значения плазменная экранировка отсутствует, а унос массы определяется исключительно гидродинамической неустойчивостью

поверхности. Это согласуется с наблюдениями, что при низких плотностях энергии унос массы минимален, а эффекты экранировки не проявляются.

Появление экранировки снижает энергию лазерного излучения, достигающую поверхности, что приводит к уменьшению эффективности абляции. Таким образом, испарение материала выступает как триггерный процесс, определяющий переходный режим в зависимости эффективности абляции. Полученные результаты численного анализа находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает корректность предложенной модели. Полученные данные позволили уточнить механизмы формирования структур в оптимальном диапазоне плотностей энергии. "Чёрный кремний" формируется в области, где испарение пренебрежимо. Начальная гидродинамическая неустойчивость на поверхности создаёт зачатки конусообразных структур, которые затем развиваются под действием лазерного облучения. Высокая поглощающая способность и экстремальная гидрофильность таких структур связаны с их развитой морфологией и увеличенной площадью поверхности. В отличие от этого, "серый кремний" формируется в области, где испарение материала уже активно. Морфология поверхности в данном случае менее развита, что отражается на её функциональных характеристиках.

Проведенные эксперименты продемонстрировали, что эффективность лазерной абляции не зависит от состава фоновых газа, пороговая плотность энергии лазерного излучения не зависит от давления и сорта фоновых газа. Уменьшение давления фоновых газа существенно повышает эффективность процесса лазерной абляции. Установлено, что при увеличении плотности энергии лазерного излучения площадь отверстий, полученных в результате лазерного сверления, стремится к эффективной площади лазерного пятна. Проанализированы свойства смачивания полученных образцов. Поскольку значения углов смачивания обоих образцов находились в пределах ниже 5° , стандартные методы оценки не позволяли провести сравнительный анализ. Для устранения этого ограничения был собран дополнительный стенд, обеспечивающий точные измерения впитываемой в микроструктуру материала жидкости. Для каждой из исследуемых поверхностей было проведено несколько серий экспериментов, в ходе которых анализировались изменения высоты столба жидкости в капилляре. На основе полученных данных построена зависимость объёма воды, впитываемого образцом, от времени (Рисунок 12). Результаты показали, что повышение давления фоновых газа в процессе обработки улучшает свойства смачивания, что связано с увеличением обратного потока окисленных продуктов абляции на поверхность образца.

Особенно высокие свойства смачивания продемонстрировал образец, полученный в режиме «чёрного кремния», который превосходил по этим показателям не только другие исследуемые поверхности, но и материалы, описанные в литературе. Проведен детальный анализ влияния давления и типа

фонового газа на морфологию материалов, полученных при лазерной обработке монокристаллического кремния в режиме «черного кремния». Результаты показали, что давление и сорт фоновой среды существенно влияют на развитие микроструктуры поверхности. В атмосфере аргона наблюдается более ровная морфология поверхности за счёт снижения числа химических реакций, сопровождающих процесс лазерного воздействия. Эти результаты подтверждают возможность управления структурой и свойствами "черного кремния" путём настройки параметров фоновой среды и условий обработки.

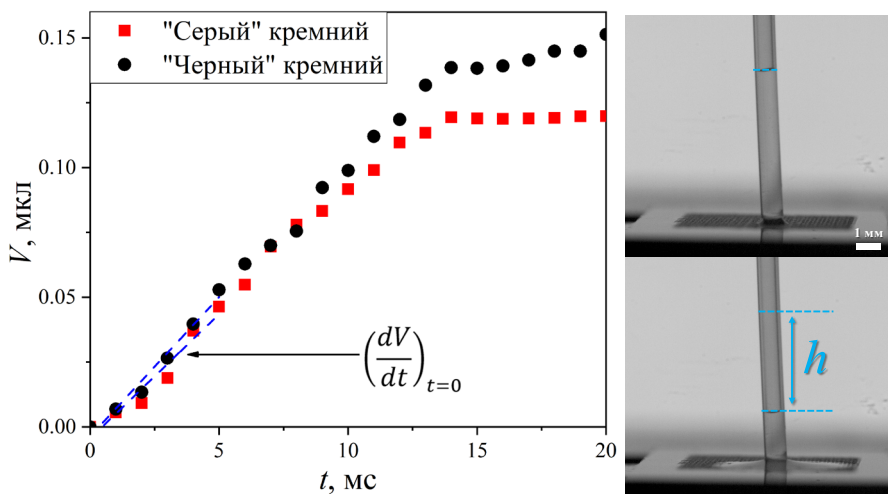


Рисунок 12. Скорость впитывания воды в микро- и наноструктуру поверхности

Разработанные подходы обеспечивают получение материалов с уникальными характеристиками, что открывает перспективы их применения в оптике, энергетике и других технологически значимых областях. Проведена оценка функциональных свойств полученных покрытий, что позволило определить их перспективность для применения в различных технологических областях. Особое внимание было уделено возможности использования разработанных материалов в процессах сепарации водонефтяных эмульсий, теплообмене и управлении смачивающими характеристиками. В рамках исследования было проведено осаждение наноструктур на основе оксида алюминия на металлические сетки. Полученные материалы продемонстрировали различия в смачивающих свойствах по отношению к нефти и воде, что делает их потенциально пригодными для эффективной сепарации водонефтяных эмульсий. Механизм сепарации основан на различии капиллярного давления нефти и воды в пористых структурах мембраны. Согласно уравнению Юнга-Лапласа, в случае, когда краевой угол смачивания (КУС) воды превышает 90° , вода не проникает в поры мембраны из-за положительного перепада давления ($\Delta P > 0$). Для нефти, обладающей

$\text{КУС} < 90^\circ$, перепад давления становится отрицательным ($\Delta P < 0$), что обеспечивает её самопроизвольное проникновение в поры. Эффективность сепарации определяется морфологией поверхности и её гидрофобностью. Использование гидрофобной сетки позволяет удерживать воду на её поверхности, препятствуя проникновению новых порций эмульсии. Однако при увеличении концентрации воды вязкость эмульсии возрастает, что делает её более устойчивой и снижает эффективность процесса.

Морфология поверхности также влияет на её дальнейшую функционализацию. Чем более развитой является структура поверхности, тем более выраженные функциональные свойства можно достичь после модификации. Например, нанесение слоя фторопласта на модифицированный кремний позволило изменить потенциал взаимодействия воды с поверхностью. Эксперименты показали, что толщина фторопластового слоя играет ключевую роль: начиная с определённого значения, достигается полное экранирование исходной поверхности, при этом её морфология остаётся неизменной. Для изучения динамики взаимодействия жидкости с модифицированными поверхностями был проведён ряд экспериментов по движению капель по поверхностям с различным потенциалом взаимодействия. Полученные результаты подтвердили численные модели, ранее предложенные другими исследователями. Было установлено, что оттекающий угол смачивания превышает натекающий угол. Этот эффект объясняется тем, что трение внутри жидкости превышает трение жидкости о поверхность, что приводит к дополнительному смещению капли. Использование более вязкой жидкости, например глицерина, усиливало наблюдаемый эффект.

Кроме того, проведённые исследования показали возможность создания бифильных покрытий, сочетающих супергидрофобные и супергидрофильные участки. Локальное удаление фторполимерного слоя без повреждения гидрофильного основания позволило получить поверхность, обладающую уникальными свойствами. Такие покрытия нашли применение в задачах локализации центров парообразования, что способствует интенсификации теплообмена. Эксперименты, проведённые на подготовленных бифильных образцах, подтвердили возможность использования этих материалов в теплообменных системах.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют широкий спектр функциональных возможностей разработанных покрытий и открывают перспективы их применения в инженерных и промышленных процессах, требующих управляемой смачиваемости и уникальных термодинамических свойств.

Основные выводы по диссертации:

Свойства смачивания модифицированной поверхности напрямую зависят от её состава и шероховатости. В работе проведен детальный анализ параметров осаждения и обработки для контроля морфологии и состава поверхности, в частности степени ее окисления.

- Проведен синтез нанокомпозитных материалов на основе SiO_x и наночастиц Ag & Au в фоновом кислороде, аргоне и их смеси в диапазоне давлений 2–60 Па при температуре фонового газа 20–600 °С. Установлено что наночастицы Ag & Au не влияют на степень окисления полученных покрытий. Изменение температуры с 20 до 600 °С позволило повысить степень окисления композитного материала с 1,4 до 2. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что преимущественное окисление происходит на этапе разлета лазерного факела.
- Был выполнен синтез пленок Al_2O_3 методом лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде. Впервые показана возможность синтеза одновременно прозрачных и супергидрофильных покрытий на основе Al_2O_3 . Коэффициент пропускания гидрофильного материала – свыше 80%, супергидрофильного – свыше 60% в видимом и ИК диапазоне.
- Установлено значительное повышение массового потока аблированного вещества при снижении давления фонового газа с 20 до 2 Па. Обнаружено немонотонное поведение зависимости массового потока аблированного вещества в области близкой к порогу модификации материала ($\sim 0,5 \text{ Дж/см}^2$ для $\lambda = 532 \text{ нм}$). Предложен механизм возникновения немонотонности: при плотностях энергии ниже порога модификации материала испарение не происходит, что исключает экранирование, основной унос массы обусловлен вытеканием расплава мишени. Для подтверждения выдвинутой гипотезы проведено сопоставление экспериментальных данных с численной моделью.
- Проведена обработка монокристаллического кремния в многоимпульсном режиме абляции при плотностях энергии лазерного излучения 0,8–10 Дж/см². Впервые выявлена корреляция между массовым потоком аблированного вещества и диапазонами плотностей энергии необходимых для формирования развитых микроструктур. Корреляция обусловлена сменой механизма удаления материала с капельного на испарительный в области 0,5–3 Дж/см².
- Установлено, что в диапазоне 1–2 Дж/см² происходит формирование развитой микроструктуры с повышенным коэффициентом поглощения $\sim 90\%$ и супергидрофильными свойствами. Повышение плотности энергии лазерного излучения до 3–6 Дж/см² приводит к снижению поглощающей способности и свойств смачивания материала.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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. 28, № 4. – С. 585-590.
2. Родионов А.А., Мельник А.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Васильев М.М., Старинский С.В. Осаждение прозрачных покрытий Al_2O_3 с экстремальными свойствами смачивания методом наносекундной лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде // Письма в ЖТФ. – 2023. – Т. 17. – С. 25-28.
3. Starinskiy S. V., Rodionov A. A., Shukhov Yu. 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, Article No. – 145753.
4. Starinskiy S.V., Starinskaya E.M., Miskiv N.B., Rodionov A.A., Ronshin F.V., Safonov A.I., Lei M.K., Terekhov V.V. Spreading of impacting water droplet on surface with fixed microstructure and different wetting from superhydrophilicity to superhydrophobicity // Water. – 2023. – Vol. 15, №. 4, P. 719.
5. Starinskiy S.V., Safonov A. I., Rodionov A. A., Miskiv N. B., Starinskaya E. M. Experimental confirmation of the contact angle transcendence phenomena on a superhydrophobic surface // Chemical Engineering Science. – 2023. – Vol. 281. – P. 119173.
6. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Yu.G., Bulgakov A.V. Optical properties of nanocolumnar silver films obtained by pulsed laser deposition // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – Vol. 1867, Article No. – 012029.