

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

На правах рукописи

Родионов Алексей Александрович

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

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Старинский Сергей Викторович

Новосибирск – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Лазерная абляция как метод синтеза и обработки материалов	9
1.1. Эффективность лазерной абляции	9
1.2. Лазерный синтез	14
1.3. Лазерная обработка как метод получения черного кремния	16
1.3.1. Методы создания черного кремния	17
1.3.2. Формирование микроструктур черного кремния при лазерной обработке ...	20
1.3.3. Свойства черного кремния	22
1.3.4. Применение черного кремния	28
1.3.5. Обобщение и перспективы	31
1.4. Нерешенные проблемы	33
Глава 2. Методы и подходы	34
2.1. Экспериментальные стенды	34
2.1.1. Лазерная система	34
2.1.2. Стенд для лазерного осаждения с нагревом	35
2.1.3. Стенд для лазерной обработки и осаждения при различных давлениях	37
2.1.4. Стенд для лазерного сверления кремния	39
2.1.5. Стенд для измерения плазменной экранировки	40
2.1.6. Стенд для оценки свойств смачивания	41
2.1.7. Проектирование трехкоординатной системы позиционирования	42
2.1.7.1. Проектирование блока управления координатной системой	42
2.1.7.2. Разработка программного кода и пользовательского интерфейса	45
2.2. Используемые материалы	48
2.3. Методы анализа образцов	48
2.3.1. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	48
2.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)	49

2.3.3. Спектрофотометрия	50
2.3.4. Инфракрасная спектроскопия	51
2.4. Численное моделирование испарения кремния.....	52
2.4.1. Неопределенность измерений	53
2.5. Выводы к главе 2	54
Глава 3. Контролируемое осаждение нанокompозитных материалов.....	55
3.1. Микрокапельная эмиссия при лазерном осаждении кремния	56
3.2. Влияние условий синтеза на морфологию покрытий	58
3.3. Влияние температуры на толщину и морфологию покрытий	61
3.4. Влияние условий синтеза на состав покрытий	64
3.5. Механизм окисления продуктов абляции кремния при осаждении.....	66
3.6. Выводы к Главе 3.....	71
Глава 4. Создание бифильных покрытий методом лазерной абляции.....	73
4.1. Влияние фоновых условий на свойства смачивания материала.....	74
4.2. Получение супергидрофильных поверхностей методом ИЛА	76
4.3. Функционализация супергидрофильных поверхностей.....	81
4.4. Получение бифильных поверхностей методом ИЛА	86
4.4.1. Определение порогового значения энергии	87
4.4.2. Оптимизация процесса удаления	88
4.5. Области применения получаемых материалов.....	90
4.6. Выводы к Главе 4.....	92
Заключение	94
Список сокращений.....	95
Публикации по теме диссертации	97
Список литературы.....	98

Введение

Актуальность темы диссертации

Развитие методов обработки поверхности на микро– и наноуровне открывает путь к 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 и в научном сообществе нет единого консенсуса в определениях, наиболее часто принято считать супергидрофобными материалы с краевым углом смачивания более 150° и углом скатывания менее 10° , а супергидрофильные – краевым углом смачивания менее 5° и высокой впитывающей способностью. 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 определяется не только их функциональными возможностями, но и перспективой сочетания свойств гидрофильности или гидрофобности с другими характеристиками, такими как оптические, каталитические и бактерицидные свойства.

Хорошо известно, что свойства смачиваемости материалов определяются двумя факторами – их поверхностной энергией и морфологией [1]. Гидрофобные свойства, как правило, обеспечиваются за счёт комбинации низкой поверхностной энергии материала и наличия микро– и наноструктур. В свою очередь, гидрофильность достигается путём увеличения энергии поверхности и/или введения полярных функциональных групп, способствующих взаимодействию с водой. При этом важную роль могут также 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 лазерная текстуризация. 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 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 ИЛА. 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 сложным ансамблем физико-химических процессов. Лазерная плазма, образующаяся в процессе абляции, экранирует мишень от излучения, влияет на теплообмен и инициирует химические реакции. Эти эффекты ограничивают глубину абляции и могут снижать равномерность формируемых структур. Оптимизация параметров лазерной обработки, таких как энергия импульсов и частота повторения, стабилизирует процесс синтеза наноструктур [2]. 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.

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

Задачи:

1. Провести модернизацию экспериментального стенда, предназначенного для лазерной обработки и осаждения материалов в контролируемом газовом окружении, с целью расширения его функциональных возможностей.

2. 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.
3. Исследовать влияние фонового окружения и режимов наносекундного лазерного осаждения на свойства смачивания наноструктур Al_2O_3 прозрачных в видимом и ИК диапазонах.
4. 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 фоновых газа (2-60 Па) и температуры фоновых 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 немоного 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.

Глава 1. Лазерная абляция как метод синтеза и обработки материалов

1.1. Эффективность лазерной абляции

Лазерная абляция является сложным процессом, эффективность которого зависит от множества параметров, включая длительность лазерного импульса, плотность энергии, частоту следования импульсов, пространственные характеристики излучения и его взаимодействие с окружающей средой [3,4]. Основные механизмы абляции могут различаться в зависимости от режима работы лазера, что влияет на морфологию облучаемого материала, кинетику уноса вещества и характеристики плазменного факела [5].

Одним из ключевых параметров лазерной абляции является длительность импульса, определяющая характер взаимодействия излучения с веществом. Было показано, что при увеличении длительности импульса возрастает глубина проникновения излучения в материал, а также скорость удаления вещества, несмотря на снижение пиковой мощности. Например, для волоконного лазера с длиной волны 1064 нм, энергией в пучке 0,5 мДж, пиковой мощностью до 10 кВт и длительностью импульса 10–250 нс было установлено, что увеличение длительности импульса способствует более интенсивной абляции кремния [6].

Для объяснения данного эффекта была предложена тепловая модель, учитывающая термодиффузию и пространственное распределение температуры в мишени. Согласно модели, абляция определяется нелинейной температурной зависимостью коэффициента поглощения кремния. При длительности импульса более 10 нс процесс становится преимущественно тепловым, и глубина удаления материала определяется балансом между поглощенной энергией и её рассеянием в объеме мишени [7]. В данной модели принимается, что входной лазерный пучок обладает прямоугольным пространственным профилем, а процесс абляции описывается как последовательное нагревание, плавление и испарение материала. Таким образом, длительность импульса играет важную роль в динамике лазерного воздействия, определяя глубину кратера, скорость удаления вещества и температурный режим в зоне абляции.

Не менее важным фактором является пространственное распределение лазерного излучения, в частности его фокусировка. Было установлено, что эффективность лазерной абляции зависит от диаметра лазерного пятна, что проявляется в изменении количества уносимого материала. Экспериментальные исследования, проведенные с наносекундным эксимерным лазером ($\lambda = 248$ нм, длительность импульса 20 нс, плотность энергии 7,5–

13 Дж/см²), показали, что уменьшение диаметра пятна с 220 мкм до 9 мкм приводит к десятикратному увеличению массы уносимого вещества [6].

Снижение диаметра пятна сопровождается изменением углового распределения разлета продуктов абляции. В центральной части лазерного факела наблюдается увеличение плотности частиц, что приводит к изменению условий экранировки излучения. Плазменная экранировка является ключевым эффектом, ограничивающим эффективность абляции в наносекундном режиме. Она заключается в том, что продукты абляции, образующиеся в течение лазерного импульса, частично поглощают падающее излучение, снижая его воздействие на мишень [8].

Для наносекундного лазера плазма в начальный момент времени расширяется сферически, а поглощение лазерного излучения плазмой приводит к снижению глубины кратера. В результате, при одинаковой плотности энергии глубина кратера при наносекундной абляции оказывается в два раза меньше, чем при фемтосекундной абляции [9,10].

При фемтосекундных импульсах лазерное воздействие завершается до того, как продукты абляции покинут поверхность мишени, что предотвращает экранирование. В результате энергия передается непосредственно в мишень, а температура и плотность плазмы после фемтосекундного импульса снижаются быстрее, чем после наносекундного. Подобный эффект наблюдается также для УФ-лазеров с длительностью импульсов 60 пс, где экранировка также отсутствует, и эффективность абляции оксида кремния не зависит от диаметра пятна [9].

Эффективность абляции также определяется длиной волны лазерного излучения, поскольку разные материалы обладают различными коэффициентами поглощения на различных длинах волн. В случае наносекундной абляции кремния на длине волны 264 нм (длительность импульса 3 нс) наблюдается образование расплавленного слоя, сопровождаемое выбросом микрокапель диаметром от сотен нанометров до нескольких сотен микрон.

При последовательном воздействии лазерных импульсов формируется кратер с выраженным окаймлением. Глубина кратера линейно увеличивается с ростом числа импульсов (для 50 импульсного режима облучения). Центральная часть дна кратера, образовавшегося в ходе лазерной абляции кремния, гладкая, даже при плотности энергии лазерного излучения ~ 18 Дж/см² [11]. На поверхности присутствуют замороженные волны на периферии кратера как в одноимпульсном, так и в пяти импульсном режиме облучения. Направление потока таких волн радиальное и вызвано давлением лазерной плазмы.²

На длине волны 1064 нм морфология кратеров зависит от плотности энергии. При низких плотностях энергии ($\sim 1,6$ Дж/см²) структура кратеров схожа с таковой для 266 нм. Однако при ~ 2 Дж/см² по всей площади кратера наблюдаются замороженные волны с увеличенной амплитудой, что свидетельствует о большей толщине слоя расплава. При дальнейшем

увеличении плотности энергии (~ 3 Дж/см²) формируются полости круглой формы – места зарождения пузырьков.

При облучении кремния на 1064 нм в узком диапазоне плотностей энергии наблюдается растрескивание поверхности с образованием сетки микротрещин, ориентация которых соответствует кристаллографическим направлениям [12]. Растрескивание мишени обусловлено наличием высоких радиальных напряжений на этапах плавления и затвердевания расплава материала. При дальнейшем облучении такой сетки в кислородсодержащей атмосфере, в её узлах наблюдается формирование бугорков, наличие которых придает поверхности свойства супергидрофильности. Однако для облучения на длине волны 532 нм не наблюдается образования подобных структур, соответственно отсутствуют и свойства супергидрофильности, однако поверхность остается гидрофильной. Морфология повреждения на длине волны 532 нм (2ω) представляет собой комбинацию морфологии повреждения на длине волны 355 нм (3ω , где преобладают термомеханические явления) и на длине волны 1064 нм (1ω , где плазма, расширяющаяся в воздухе, приводит к образованию кольца) [13]. Кратеры с кольцевым рисунком составляют от 10% до 40% от общего числа образовавшихся кратеров при 2ω и увеличиваются с увеличением плотности энергии лазера.

Во многих материалах наблюдается снижение порога лазерно–индуцированного повреждения при увеличении числа импульсов, воздействующих на одну и ту же область поверхности. Этот эффект, известный как усталость материала, был зафиксирован как для аморфных структур [14], так и для монокристаллов кварца [15].

Существует две основные концепции, объясняющие снижение порога повреждения в испытаниях по S–on–1 методике (когда серия импульсов с фиксированной плотностью энергии воздействует на ранее необлученный участок образца с постоянным временным интервалом между импульсами, определяемым частотой повторения лазера) [16]:

- Статистическая усталость – повреждение материала происходит случайным образом, без его предварительной модификации. В этом случае вероятность разрушения в каждом импульсе зависит от локальной напряженности электрического поля, аналогично лавинному механизму ионизации [17].
- Реальная усталость – постепенное изменение структуры материала под действием многократных лазерных импульсов. В этом случае порог повреждения снижается за счёт накопления дефектов, изменения фазового состояния или роста микротрещин [18].

В случае лазерной обработки кремния было показано, что при длине волны 1064 нм усталость носит статистический характер, что указывает на отсутствие значительных структурных изменений мишени. Напротив, при длине волны 355 нм наблюдается усталость,

связанная с модификацией материала, что свидетельствует о накоплении лазерно-индуцированных изменений в его структуре [19].

При увеличении плотности энергии лазерного излучения наблюдается переход от линейного режима абляции к нелинейному, сопровождающемуся изменением морфологии кратера. Так, при УФ-облучении кремния с плотностью энергии >70 Дж/см² отмечается резкое увеличение объёма и глубины кратера, сопровождающееся выбросом крупных капель расплава с временной задержкой ~ 300 нс [20].

Ниже этого порога изменения глубины кратера от импульса к импульсу составляли порядка 2–4%, тогда как выше порогового значения увеличение глубины кратера превышало 20%. Такой резкий переход свидетельствует о включении дополнительных механизмов уноса материала.

Анализ показал, что для плотности энергии выше 70 Дж/см² процесс нельзя описывать только испарением. Достоверное совпадение экспериментальных и расчётных данных наблюдается при учёте двух эффектов:

1. Глубина кратера соответствует толщине перегретого жидкого слоя, нагретого до температуры чуть ниже критической, с характерной временной задержкой 200–300 нс. Выброс твёрдых частиц начинается именно в этом временном интервале.
2. Перегретый кремний изменяет фазовое состояние, переходя из жидкого металла в жидкий диэлектрик, что делает его прозрачным для падающего лазерного излучения.

Частота повторения лазерных импульсов оказывает значительное влияние на процесс абляции. Для твердотельного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, частота повторения 30–140 кГц) было показано, что при увеличении частоты следования импульсов эффективность уноса материала возрастает, несмотря на уменьшение энергии в отдельном импульсе [21].

Этот эффект объясняется балансом между временем охлаждения поверхности и накоплением тепла в зоне воздействия лазера.

- При длительных интервалах между импульсами поверхность мишени успевает остыть, и часть энергии каждого последующего импульса уходит на повторное плавление.
- При коротких интервалах между импульсами расплав остаётся нагретым, что снижает потери энергии на повторное плавление и увеличивает эффективность испарения материала.

Таким образом, частота следования импульсов определяет соотношение между термонакоплением и эффективностью уноса материала, что необходимо учитывать при выборе оптимального режима лазерной обработки.

Лазерное сверление является одним из перспективных направлений применения метода импульсной лазерной абляции, особенно при обработке полупроводниковых материалов.

Данный процесс активно используется для создания микропереходов в многоуровневых интегральных схемах и других микроэлектронных компонентах. По мере увеличения глубины отверстия наблюдаются значительные деформации его формы, обусловленные рядом факторов. Высокое давление паров и плазмы, возникающее вследствие отдачи выброшенного аблированного материала, приводит к изменению геометрии отверстия. Формирование бочкообразного поперечного сечения, изгиб канала и смещение центра выходного отверстия проявляются во всем диапазоне плотностей энергии лазера, но особенно выражены при высокой энергии импульсов [22].

При многократном отражении лазерного излучения от стенок канала происходит дополнительный нагрев плазмы, что изменяет кинетику уноса материала. В глубоких отверстиях с отношением глубины к диаметру 6:1 плотность плазмы на дне полости оказывается в три раза выше, чем на входе, а температура в два раза превышает температуру плазмы на поверхности. Повышенная плотность плазмы способствует более интенсивной передаче тепла в боковые стенки отверстия, что приводит к неравномерному удалению материала. В нижней части отверстия процесс абляции протекает быстрее, чем у его входа, что вызывает уширение канала. При увеличении энергии импульсов этот эффект становится еще более выраженным, так как высокая плотность плазмы препятствует её рассеянию [22].

Для предотвращения уширения канала и получения отверстий с ровными стенками применяется двухэтапный процесс сверления. На первом этапе формируется тонкий сквозной канал, а затем его диаметр увеличивается до требуемого размера. Такой подход позволяет снизить плотность плазмы внутри отверстия, обеспечивая свободный выход продуктов абляции, что предотвращает расширение канала [23].

Взаимодействие лазерного факела с фоновым газом представляет собой сложный процесс [24], зависящий от давления, состава и химической активности окружающей среды. В экспериментальных исследованиях лазерной абляции кремния при воздействии Nd:YAG-лазера с длиной волны 266 нм, плотностью энергии 120 Дж/см² и длительностью импульса 10 нс показано, что вблизи мишени формируется плотный лазерный факел, в котором возникают ударные волны [25]. Их наличие приводит к локальному повышению давления и температуры, особенно в области фронта волны.

Воздействие ударных волн способствует активной генерации водородных радикалов в газовой среде, что значительно влияет на химические процессы в лазерном факеле. Радикалы водорода активно взаимодействуют с аблированными частицами кремния, инициируя реакции, которые могут быть использованы для контроля состава осаждаемых наноструктур. Интенсивность химических реакций определяется размерами лазерного факела, влияющими на

объем реакционной зоны, а также плотностью водородных радикалов, определяющей их химическую активность.

Механизм образования наночастиц в газообразном водороде может быть аналогичен механизму образования наночастиц в инертных газах. Однако при увеличении давления в камере содержание водорода в структурах снижается, что указывает на уменьшение химической активности при повышенном давлении. Вероятной причиной этого является ограниченная подвижность радикалов водорода, что снижает вероятность их взаимодействия с продуктами абляции.

1.2. Лазерный синтез

Свойства наноструктур могут существенно отличаться от характеристик макрообъектов того же состава, что открывает возможности для создания новых материалов с уникальными параметрами, востребованных в различных областях науки и техники [26–28]. В настоящее время для осаждения наноструктур применяют различные методы, включая магнетронное и вакуумно–дуговое напыление, плазмохимический синтез и другие [4–6]. Среди них особое место занимает импульсная лазерная абляция (ИЛА) [29], отличающаяся высокой чистотой получаемых пленок, гибкостью в выборе мишенных материалов и возможностью управления составом фоновой среды.

Метод ИЛА позволяет тонко регулировать процесс осаждения за счет варьирования ключевых параметров. В условиях высокого вакуума основное влияние оказывают параметры лазерного воздействия (длина волны, интенсивность, частота импульсов и др. [30,31]) и характеристики подложки (химический состав, шероховатость, температура [32]). Использование фонового газа значительно расширяет возможности управления процессом осаждения. Начальная стадия формирования лазерного факела слабо зависит от окружающей среды, поскольку давление паров облучаемого вещества существенно превышает давление фонового газа. Однако на более поздних этапах взаимодействие продуктов абляции с газовой средой становится значимым [33,34].

При низких фоновых давлениях (<20 Па) продукты абляции распространяются в форме плотного факела, переходящего в режим рассеяния и диффузии [35–37]. При повышенных давлениях (>100 Па) их разлет подчиняется законам непрерывной газодинамики, сопровождаясь формированием ударных волн [25]. Характеристика разлета лазерного факела во многом определяет морфологию и состав осаждаемых пленок [38]. Дополнительно процесс усложняется

возможными химическими реакциями между продуктами абляции и фоновым газом, что может использоваться для контроля состава покрытия [39].

Лазерный синтез в газовой среде позволяет варьировать пористость осаждаемых наноструктур, что, в свою очередь, влияет на их смачиваемость [40]. Нанопористые структуры способны связывать –ОН группы, обеспечивая супергидрофильные свойства поверхности [41]. В данной работе исследовано влияние фоновой среды на морфологию, оптические характеристики и смачиваемость покрытий на примере пленок оксидов кремния и алюминия.

Тонкие пленки кремния широко применяются в качестве защитных и изолирующих покрытий, а также в качестве газобарьерных слоев [42–45]. Пленки субоксида кремния находят применение в фотовольтаике как поглощающие слои [46–48] и используются для формирования нанокристаллического кремния [24,49–51], обладающего выраженной фотолуминесценцией [52,53]. Функциональные свойства субоксидных пленок определяются их структурными характеристиками, включая степень аморфности, кристалличность и возможное сочетание аморфной и нанокристаллической фаз. Кроме того, важную роль играют степень окисления, гидрогенизация и морфология пленок. Дополнительная модификация материала возможна путем имплантации наночастиц благородных металлов, что позволяет изменять его оптические свойства.

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными физико–химическими свойствами, среди которых особый интерес вызывает локализованный плазмонный резонанс (ЛПР). Этот эффект связан с резонансными колебаниями свободных электронов в зоне проводимости наночастицы под действием оптического излучения. Варьируя размер, форму и окружение наночастиц, можно управлять положением пика ЛПР в видимом и ближнем ИК–диапазоне [54–56]. Эта способность открывает перспективы в области фотонных технологий, включая создание систем контроля пространственного распределения электромагнитных полей в солнечных элементах [57].

Помимо оптических свойств, наночастицы благородных металлов применяются в качестве катализаторов роста нанопроволок [58] и служат строительными блоками для формирования метаповерхностей с заданными свойствами [59–63]. В отличие от массивных материалов, наночастицы демонстрируют высокую химическую активность. Так, в работе [64] показана каталитическая активность золотых наночастиц диаметром менее 3,5 нм. Наночастицы серебра находят широкое применение в медицине благодаря выраженным антимикробным свойствам: соединения серебра [65] проявляют биоцидное действие против 12 видов бактерий, включая *Escherichia coli* [66]. В настоящее время серебро активно используется для предотвращения бактериального роста в стоматологии и лечении ожогов [67,68]. Снижение

размера частиц материалов является эффективным способом повышения их биосовместимости. Кроме того, наноматериалы можно модифицировать для улучшения их свойств, что расширяет их применение в медицине и биотехнологиях.

1.3. Лазерная обработка как метод получения черного кремния

Черный кремний (b-Si) представляет собой микро- и наноструктурированную форму кремния, получаемую с использованием лазерных, плазменных или химических методов обработки. Формирование таких структур приводит к значительным изменениям в оптических и смачивающих свойствах материала. Одной из ключевых характеристик b-Si является его чрезвычайно низкая отражательная способность (менее 5%) в видимом и инфракрасном диапазонах, что обусловлено многократным переотражением света внутри наноразмерных структур. Помимо этого, черный кремний обладает улучшенными электрическими свойствами при гиперлегировании и способен формировать как супергидрофобные, так и супергидрофильные поверхности, что расширяет его функциональные возможности. Эти свойства делают b-Si перспективным материалом для различных технологических приложений, включая солнечные элементы, фотодетекторы, биомедицинские покрытия и защитные материалы.

В фотовольтаике одной из основных проблем кремния является его низкий коэффициент поглощения света, который ограничивает эффективность преобразования солнечной энергии. Для увеличения поглощающей способности кремния в широком спектральном диапазоне используется модификация его поверхности, позволяющая сформировать структуру b-Si. Однако традиционные методы обработки, такие как химическое травление, часто оказываются недостаточными для создания морфологии, обеспечивающей эффективное многократное переотражение света внутри структуры. В связи с этим наибольший интерес представляют современные методы формирования черного кремния, такие как обработка фемтосекундными лазерными импульсами, реактивное ионное травление и металло-ассоциированное химическое травление. Эти подходы позволяют создавать наноструктуры с заданной высотой, плотностью и формой, что критически важно для управления оптическими, электрическими и смачивающими свойствами материала в зависимости от области применения.

Помимо использования в солнечных элементах, b-Si обладает антибактериальными и самоочищающимися свойствами, что делает его востребованным в биомедицинских и промышленных приложениях. Способность материала формировать супергидрофобные

покрытия позволяет создавать поверхности, устойчивые к загрязнению и биологическому обрастанию. В то же время супергидрофильные свойства черного кремния могут быть использованы для разработки биосовместимых покрытий с улучшенной адгезией клеток, что открывает перспективы для его применения в медицинских имплантах и сенсорах.

1.3.1. Методы создания черного кремния

Методы создания черного кремния продолжают совершенствоваться, что расширяет возможности выбора подхода в зависимости от конкретных условий и области применения. Реактивное ионное травление (RIE) является эффективным методом формирования наноструктурированного кремния с высокой анизотропией и малым размером элементов, достигнутым благодаря воздействию высокоэнергетической плазмы из газовых смесей, таких как SF_6 и O_2 , где SF_6 служит источником фтора, а O_2 усиливает анизотропность травления [69]. Этот процесс позволяет создавать вертикально ориентированные наноструктуры с высоким отношением высоты к диаметру, что критически важно для улучшения антиотражательных свойств и гидрофобности поверхности. Однако RIE требует точного контроля параметров, таких как давление, мощность радиочастотного (RF) и индуктивно-связанного (ICP) разрядов и соотношение газов, что может привести к образованию дефектов на поверхности и увеличению длительности технологического процесса. Несмотря на это, метод совместим с литографией, что делает его перспективным для производства наноструктурированных слоёв, используемых в солнечных элементах и фотодетекторах.

Альтернативный метод, металло-ассоциированное химическое травление (MACE), представляет собой экономичную и простую технологию, не требующую вакуумного оборудования. Он включает использование металлического катализатора, таких как наночастицы золота или серебра, для инициирования травления кремния в растворах HF и H_2O_2 [70,71]. MACE позволяет формировать плотные наноструктуры при использовании серебра и высокие анизотропные нанопроволоки при использовании золота. Несмотря на более низкие требования к оборудованию, MACE сталкивается с проблемой загрязнения катализатором, что ухудшает электрические свойства материала. Тем не менее, комбинирование MACE с термическим окислением или RIE улучшает оптические и химические свойства. Термическое окисление на основе SiO_2 , получаемое при температуре 800–1100°C, стабилизирует морфологию кремния, устраняя дефекты и повышая поглощение в видимом и инфракрасном диапазоне. Этот метод

также повышает химическую стойкость и долговечность b-Si, особенно для биомедицинских применений, однако может привести к деформации наноструктур при высоких температурах.

Комбинированные методы, такие как двухступенчатое текстурирование, использование MACE с термическим окислением и лазерное текстурирование с химическим травлением, позволяют создавать гибридные структуры с уникальными свойствами, включая улучшенные оптические характеристики, стойкость к коррозии и антимикробные свойства, что расширяет возможности для промышленного применения в фотовольтаике и оптоэлектронике [72,73]. Сочетание фемтосекундного лазерного текстурирования с химическим травлением позволяет создавать гибридные структуры, объединяющие высокую точность лазерной обработки с низкой стоимостью химических методов. Лазерное текстурирование может использоваться для формирования крупных наноструктур, которые впоследствии дорабатываются с использованием химического травления, что позволяет получить высокоанизотропные нанопроволоки [74].

Лазерная обработка является одним из наиболее эффективных методов формирования b-Si. Определяющими параметрами, влияющими на морфологию структуры и механизмы её формирования, являются длина волны излучения и длительность лазерных импульсов. Эти параметры определяют глубину проникновения энергии в материал, интенсивность плазмообразования, механизмы испарения и плавления, а также взаимодействие с окружающей средой.

Фемтосекундные лазерные импульсы с длительностью менее 1 пикосекунды обеспечивают минимальное тепловое воздействие, что способствует формированию структур через электрон-фононные взаимодействия, снижая термическое повреждение материала. При длине волны 800 нм образуются микроконусы высотой от 1 до 15 мкм с плотностью 1–5 мкм, что объясняется многоквантовой ионизацией и генерацией горячих электронов без значительного нагрева подложки [75]. Обработка в атмосфере SF₆ способствует гиперлегированию серой, что приводит к формированию глубоких уровней в запрещённой зоне кремния и увеличению его поглощения в инфракрасном диапазоне [76]. В ультрафиолетовом диапазоне (355 нм) высокая энергия фотонов инициирует однофотонную ионизацию, что приводит к генерации лазерно-индуцированных периодических структур (LIPSS) с высокой плотностью и малым размером элементов [77]. Увеличение длины волны до 1030–1064 нм приводит к преобладанию фототермического воздействия, сопровождающегося локальным плавлением и рекристаллизацией, что формирует иерархические структуры с увеличенным поглощением в ближнем инфракрасном диапазоне [78]. В среднем инфракрасном диапазоне (1,5–2,5 мкм) формируются глубокие наноконусы, обеспечивающие субзапретное поглощение, что дополнительно усиливается нанесением металлического покрытия перед обработкой [79].

Пикосекундные лазерные импульсы (1–100 пс) вызывают более выраженные тепловые эффекты, что приводит к увеличению размеров микроструктур. При длине волны 532 нм образуются иерархические микроканалы и нанокапилляры, обладающие высокой супергидрофильностью. Обработка в атмосфере аргона способствует образованию химически активных центров, улучшающих адгезионные и антибактериальные свойства поверхности [80]. В диапазоне 800–1064 нм пикосекундные импульсы формируют менее плотные структуры по сравнению с фемтосекундными, что связано с увеличенной глубиной проникновения тепла и появлением термически активированных дефектов. Эти дефекты улучшают оптические характеристики материала, но потенциально ухудшают его механические свойства [75].

Наносекундные лазерные импульсы (100 пс – 100 нс) приводят к образованию макроструктур с выраженной шероховатостью поверхности. В диапазоне 355–532 нм интенсивное плавление и испарение материала сопровождаются образованием микротрещин и нестабильных поверхностных дефектов [80]. В ближнем инфракрасном диапазоне (800–1064 нм) наносекундные импульсы вызывают глубокую термическую модификацию материала, что приводит к значительному снижению сопротивления обработанного слоя и увеличению плотности носителей заряда. Обработка в атмосфере SF_6 способствует формированию конусообразных структур высотой до 30 мкм, устойчивых к термической обработке [76]. Наносекундные лазеры также позволяют создавать супер–гидрофильные поверхности благодаря формированию иерархических структур, таких как микроканалы и нанокапилляры, а также их декорированию оксидными наночастицами. Хотя данный метод менее точен по сравнению с фемтосекундным текстурированием, он позволяет обрабатывать более крупные площади с меньшими затратами. В исследовании [80] показано, что использование наносекундного лазера с длиной волны 532 нм и длительностью импульса 7 нс позволяет получать кремниевые поверхности с углом смачивания менее 5° без необходимости в химической постобработке.

Фемтосекундные лазеры обеспечивают формирование мелкомасштабных структур с минимальным тепловым повреждением, что делает их оптимальными для создания наноструктурированных антиотражательных покрытий. Пикосекундные лазеры формируют более крупные и менее плотные структуры, что делает их подходящими для текстурирования больших площадей. Наносекундные лазеры обеспечивают глубокую модификацию материала, но приводят к значительному нагреву и возможному ухудшению механических свойств. Длина волны определяет глубину проникновения излучения: коротковолновые лазеры формируют плотные наноструктуры, в то время как длинноволновые способствуют образованию более глубоких макроструктур.

1.3.2. Формирование микроструктур черного кремния при лазерной обработке

Формирование шиповидных структур черного кремния при лазерной обработке зависит от динамики нагрева, испарения и перераспределения материала, которые различаются в зависимости от длительности лазерного импульса. Фемтосекундное (fs) и наносекундное (ns) воздействие приводят к различным механизмам взаимодействия излучения с материалом, определяя морфологию поверхности [81].

В фемтосекундном режиме поглощение энергии происходит за счет нелинейных эффектов, таких как многофотонная и туннельная ионизация. Электроны поглощают энергию лазерного импульса и передают ее решетке с характерной задержкой, что приводит к ультрабыстрому испарению и формированию плазменного облака. Однако из-за малой длительности импульса плазма не успевает достичь высокой плотности до завершения лазерного воздействия, поэтому экранирование падающей энергии практически отсутствует. В результате испарение происходит равномерно по всему пятну облучения, а переосаждение выброшенного материала способствует формированию аморфного или нанокристаллического слоя. Это приводит к образованию шиповидных структур с малым радиусом кривизны.

При наносекундном облучении механизм взаимодействия с материалом принципиально иной. В течение всего импульса лазерная энергия поглощается кремнием, приводя к значительному разогреву поверхности, плавлению и испарению материала. При интенсивностях выше порога абляции ($\sim 3 \text{ Дж/см}^2$) испарение становится активным, что приводит к формированию кратеров и локальному снижению плотности материала [80,82]. В отличие от фемтосекундного режима, испарение сопровождается длительным нагревом, способствующим образованию плотного плазменного облака еще до завершения импульса.

Развитие плазменного экранирования оказывает ключевое влияние на перераспределение энергии при ns-облучении. В центральной части пятна лазерного луча, где плазма наиболее плотная, экранирование ослабляет испарение, тогда как на периферии, где плотность плазмы ниже, испарение происходит активнее [81]. В результате формируется сложный рельеф с хаотично распределенными микроструктурами. В зонах с максимальной температурой материал остается расплавленным дольше, что способствует их росту, тогда как более холодные участки быстрее затвердевают, определяя геометрию формирующихся пиков [75].

Помимо испарения, значительную роль играет перераспределение расплава. В отличие от фемтосекундного воздействия, при котором зона плавления имеет малую толщину и быстро рекристаллизуется, в наносекундном режиме расплавленный слой может достигать сотен нанометров. Термокапиллярные силы способствуют перемещению жидкого кремния в зоны с

пониженной температурой, что приводит к утолщению и удлинению уже существующих выступов [76].

Газовая среда оказывает дополнительное влияние на формирование структуры. В атмосфере SF_6 испаренные атомы кремния могут взаимодействовать с газовой средой, образуя летучие соединения, которые затем осаждаются обратно на поверхность, изменяя морфологию структуры. При низком давлении переосаждение материала усиливается, что способствует формированию вытянутых пиков, тогда как при высоком давлении доминируют процессы конденсации и образования оксидных пленок, снижающих выраженность шиповидной поверхности [78].

Таким образом, различия в механизмах испарения, переосаждения и перераспределения материала при fs- и ns-облучении определяют особенности морфологии черного кремния. Фемтосекундная обработка обеспечивает равномерное испарение и формирование высокоострых структур, тогда как наносекундная приводит к плазменному экранированию, локальному перераспределению расплава и формированию более вытянутых шиповидных структур.

Процесс формирования шиповидных структур черного кремния при наносекундной лазерной обработке определяется плотностью энергии импульсов и частотой их повторения. Изменение этих параметров влияет на глубину абляции, динамику роста структур и степень кристалличности поверхности. В отличие от фемтосекундного воздействия, где рост структур определяется мгновенной абляцией и переосаждением материала, в случае наносекундных лазеров структурирование связано с постепенным накоплением лазерной энергии и развитием зон локального плавления [82].

При плотности энергии, близкой к порогу абляции кремния ($\sim 3 \text{ Дж/см}^2$), формирование вытянутых пиков начинается в течение первых 50 импульсов. Дальнейшее увеличение числа импульсов приводит к углублению межпиковых областей и росту структур в высоту. Если плотность энергии превышает 4 Дж/см^2 , шиповидные структуры формируются уже после нескольких импульсов, причем их ориентация определяется направлением газодинамического расширения плазменного облака, возникающего при испарении материала [76].

Частота повторения импульсов оказывает влияние на процессы тепловой диффузии и накопления дефектов. При высокой частоте повторения ($>10 \text{ Гц}$) зоны плавления не успевают полностью остыть между импульсами, что увеличивает время жизни жидкой фазы. Это приводит к менее эффективной рекристаллизации и более хаотичному росту структур из-за накопления дефектов, вакансий и дислокаций. При низкой частоте повторения ($<1 \text{ Гц}$) охлаждение между

импульсами происходит полнее, что способствует более упорядоченному росту структур и формированию однородных массивов вытянутых шипов.

При низкой плотности энергии ($\sim 0,5$ Дж/см²) рост пиков происходит медленно, а образующиеся структуры имеют малый аспектный коэффициент (отношение высоты к ширине). При увеличении плотности энергии до 3 Дж/см² высота пиков возрастает, а межпиковые углубления становятся более выраженными. Однако при значительном превышении порога абляции (>5 Дж/см²) поверхность становится менее упорядоченной из-за интенсивного испарения материала и турбулентных потоков в зоне расплава, что препятствует направленному росту вытянутых структур [75].

Таким образом, частота повторения импульсов и плотность энергии оказывают комплексное влияние на формирование черного кремния при наносекундной обработке. Оптимальный рост вытянутых структур достигается при плотности энергии 2,5–4 Дж/см² и частоте повторения 1–10 Гц, обеспечивающих баланс между испарением материала, перераспределением расплава и термической рекристаллизацией.

1.3.3. Свойства черного кремния

Черный кремний обладает уникальными свойствами, которые формируются благодаря его наноструктурированной поверхности и химической модификации. Эти свойства делают b-Si перспективным материалом для широкого спектра приложений в оптоэлектронике, солнечной энергетике, фотонике, биомедицине и других областях. Основными характеристиками черного кремния являются его оптические, электрические, гидрофобные и механические свойства, которые тесно связаны с методами его изготовления и параметрами обработки. Свойства черного кремния находятся в тесной зависимости от параметров обработки. Например, высота наноструктур и их плотность определяют уровень отражения и гидрофобности, а концентрация легирующих элементов влияет на электрические характеристики. Это подчеркивает важность оптимизации методов изготовления для достижения требуемых свойств материала.

Черный кремний обладает уникальными оптическими характеристиками, такими как низкая отражательная способность и высокий коэффициент поглощения света. Эти свойства обусловлены наличием микронных и нанометровых структур, которые обеспечивают многократные внутренние отражения и подавляют потери энергии на отражение [83–85]. Геометрия наноструктур играет ключевую роль в управлении отражательной способностью: наноконусы высотой 8 мкм и шагом 4 мкм, сформированные фемтосекундным лазерным

травлением в среде SF_6 , позволяют снизить коэффициент отражения до 4% в диапазоне длин волн 0,25–2,5 мкм. Это объясняется сочетанием дифракционных эффектов и многократного рассеяния света внутри структуры, что значительно увеличивает коэффициент поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне [77].

Исследования показывают, что черный кремний, полученный методом сухого плазменного травления, демонстрирует коэффициент отражения менее 2% при длине волны 515 нм [86]. Высокоориентированные игольчатые структуры, возникающие при этом методе, способствуют многократному рассеянию падающего света. Дополнительное нанесение металлических покрытий, таких как золото, не приводит к увеличению отражения, а, наоборот, способствует дополнительному поглощению за счет образования перколяционных наноструктур.

Отражательная способность черного кремния может быть снижена до менее 5% благодаря формированию таких наноструктур, как нанопроволоки, гребни и конические выступы. Эти элементы увеличивают путь прохождения света в материале за счет последовательного рассеяния и дифракции. В частности, лазерное текстурирование фемтосекундным лазером в среде SF_6 приводит к снижению коэффициента отражения до 4% в диапазоне 0,25–2,5 мкм [74]. Данный эффект объясняется подавлением отражения на границе «воздух–наноструктура» и усилением захвата света в наноструктурированном материале.

Высота, диаметр и плотность наноструктур определяют эффективность поглощения света. Например, нанопроволоки высотой 10 мкм обеспечивают низкую отражательную способность даже в ближнем инфракрасном диапазоне, где традиционные антиотражательные покрытия менее эффективны. Исследования показывают, что черный кремний с двухступенчатыми микроструктурами демонстрирует отражение менее 10% в диапазоне 250–1100 нм [72]. Лазерно–структурированный черный кремний с коническими микроструктурами обеспечивает поглощение более 95% в спектре 250–2500 нм, что объясняется дифракцией и многократным рассеянием света.

Гиперлегирование черного кремния серой, селеном или теллуром создает глубокие уровни в запрещенной зоне, что увеличивает коэффициент поглощения в инфракрасном диапазоне [87]. Исследования показали, что легирование серой позволяет повысить поглощение в диапазоне 1,1–1,5 мкм, делая b-Si перспективным материалом для инфракрасных фотодетекторов [88]. Лазерно–гиперлегированный черный кремний демонстрирует коэффициент экстинкции $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает его широкополосное поглощение в видимой и ближней инфракрасной областях. После наносекундного отжига структура сохраняется, а отражательная способность остается низкой [89].

Дополнительное увеличение коэффициента поглощения достигается путем нанесения металлических слоев. В частности, при предварительном осаждении алюминиевого покрытия толщиной 100 нм перед фемтосекундной лазерной обработкой коэффициент поглощения черного кремния достигает 96% в диапазоне 240–1000 нм и 65% в диапазоне 2,0–2,4 мкм [79]. Это связано с формированием иерархических микроструктур, улавливающих падающее излучение через многоступенчатое рассеяние.

Однако чрезмерное легирование или высокая плотность наноструктур могут повысить рекомбинацию носителей заряда, что снижает эффективность материала в солнечных элементах. Оптимизация структуры и химического состава b-Si необходима для поддержания баланса между низким отражением и высокой эффективностью.

Электрические характеристики черного кремния зависят от его наноструктурированной поверхности и химической модификации, что делает его перспективным материалом для солнечных элементов, фотодетекторов и других оптоэлектронных устройств. Основное внимание в исследованиях электрических свойств сосредоточено на повышении проводимости, снижении рекомбинации носителей заряда и расширении спектральной области поглощения.

Гиперлегирование b-Si такими элементами, как сера (S), селен (Se) и теллур (Te), играет ключевую роль в изменении его электронных свойств. Эти элементы формируют глубокие уровни в запрещенной зоне, что уменьшает ширину запрещенной зоны и улучшает поглощение в инфракрасном диапазоне. В частности, концентрация серы, достигаемая при лазерной обработке в среде SF₆, может составлять до 10¹⁹ атомов/см³, что приводит к увеличению плотности носителей заряда и повышению электропроводности [88]. Этот эффект делает черный кремний особенно перспективным для использования в инфракрасных сенсорах и солнечных элементах.

Наноструктурирование поверхности также оказывает значительное влияние на электрические свойства. Увеличенная площадь поверхности способствует улучшенному поглощению света и повышенной генерации носителей заряда. Однако это сопровождается ростом плотности поверхностных дефектов, что может усиливать рекомбинационные потери. Для уменьшения этих эффектов используется пассивация поверхности, например нанесение тонких слоев SiO₂. Исследования показывают, что покрытие SiO₂ на наноструктурах b-Si значительно снижает плотность дефектов и увеличивает время жизни носителей заряда, что улучшает электрические характеристики материала [70].

Метод формирования наноструктур также оказывает влияние на проводимость материала. Например, нанопроволоки, полученные методом металло-ассоциированного химического травления (MACE), демонстрируют более высокую электропроводность по сравнению со

структурами, созданными лазерной обработкой [90]. Это связано с различиями в морфологии поверхности и плотности дефектов.

Таким образом, электрические свойства черного кремния могут быть оптимизированы путем выбора метода легирования, пассивации поверхности и управления геометрией наноструктур. Комплексная оптимизация этих параметров позволяет адаптировать материал для различных приложений, включая оптоэлектронные устройства и солнечную энергетику.

Черный кремний обладает выраженными гидрофобными и самоочищающимися свойствами, что делает его перспективным материалом для создания антиобледенительных покрытий, биомедицинских имплантатов и защитных слоев. Эти свойства обусловлены наноструктурированной поверхностью, которая снижает площадь контакта воды с материалом и способствует эффекту Касси–Бакстера, при котором жидкость удерживается на вершинах структур, формируя воздушные карманы. В результате угол смачивания может превышать 150° , что соответствует супергидрофобному состоянию [90].

Формирование гидрофобных структур черного кремния возможно как без покрытия, так и с дополнительной химической модификацией поверхности. В случае металло–ассоциированного химического травления (MACE) наноструктуры демонстрируют стабильную супергидрофобность без нанесения дополнительных покрытий. При угле смачивания 118° капли воды не проникают внутрь микроструктур, а удерживаются на их вершинах, обеспечивая низкую адгезию загрязнений. Поверхность сохраняет свои свойства даже после многократных циклов увлажнения и высыхания [90]. В случае реактивного ионного травления (RIE) и глубокого реактивного ионного травления (DRIE) высота наноструктур может быть увеличена, что приводит к углу смачивания более 150° и углу скольжения менее 10° , что подтверждает устойчивость к загрязнениям и каплеобразованию [91]. Оптимальная геометрия структуры достигается при увеличении высоты наноигл до двукратного значения их начальной длины, что позволяет достигать углов смачивания $>170^\circ$ и минимизировать сцепление капель с поверхностью.

Дополнительная химическая модификация усиливает гидрофобные свойства черного кремния. Покрытие фторсодержащими соединениями, такими как трихлорперфтороктилсилан (TPFS), позволяет снизить поверхностную энергию, предотвращая деградацию структуры при длительном контакте с водой или агрессивными средами [92]. Использование черного кремния в качестве шаблона для создания полимерных структур, таких как PDMS, позволяет воспроизводить его супергидрофобные свойства в гибких материалах. Метод мягкой литографии с применением SU–8 формирует гибкие супергидрофобные поверхности с углом смачивания до 157° и минимальной гистерезисной разницей в 3° [93].

Самоочищающиеся свойства черного кремния обусловлены низкой адгезией воды и частиц загрязнений к его поверхности. При движении капля по поверхности происходит удаление пыли и органических примесей, что создаёт эффект "листа лотоса". Это свойство делает черный кремний перспективным для применения в солнечных панелях, оптических покрытиях и авиационных покрытиях с защитой от обледенения. Исследования показывают, что b-Si сохраняет свои гидрофобные свойства даже после многократных циклов увлажнения и высыхания, что подтверждает его устойчивость к длительной эксплуатации [80,90].

Таким образом, гидрофобные и самоочищающиеся свойства черного кремния определяются сочетанием его наноструктурированной поверхности и химической модификации. Оптимизация геометрии структур, нанесение гидрофобных покрытий и пассивация поверхности позволяют создавать долговечные материалы с уникальными функциональными характеристиками.

Тепловые свойства черного кремния и его устойчивость к обледенению обусловлены комбинацией наноструктурированной поверхности, гидрофобности и способности эффективно управлять тепловым излучением. Эти характеристики делают черный кремний перспективным материалом для применения в аэрокосмической и энергетической промышленности, а также в транспортных системах.

Одним из ключевых факторов, влияющих на устойчивость к обледенению, является снижение адгезии воды за счёт супергидрофобной структуры поверхности. Двухступенчатые структуры, сформированные методом реактивного ионного травления (RIE) с последующим нанесением нанопокрyтия, демонстрируют выраженные антиобледенительные свойства. Было установлено, что микростолбики высотой до 50 мкм, покрытые гидрофобным слоем, минимизируют контакт воды с материалом, предотвращая образование льда даже при температурах до $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такие структуры сохраняют устойчивость к циклам замораживания и оттаивания, что подтверждает их долговечность в условиях низких температур [72].

Дополнительно черный кремний способен эффективно управлять тепловым излучением, что снижает накопление льда за счёт пассивного подогрева поверхности. Покрытия, содержащие наноструктурированный b-Si , демонстрируют высокую поглощающую способность в инфракрасном диапазоне (1250–2500 нм), что позволяет снижать температуру поверхности на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с традиционными углеродными покрытиями. Экспериментально подтверждено, что подобные покрытия сохраняют свои оптические и тепловые характеристики в течение длительного времени, что делает их пригодными для защиты от перегрева и снижения теплового стресса в материалах [94].

Снижение адгезии льда на поверхности черного кремния достигается за счёт уменьшения силы сцепления между водой и материалом. Это обеспечивается комбинацией низкой поверхностной энергии и высокой наноструктурированной шероховатости, что уменьшает площадь контакта между льдом и поверхностью. Экспериментальные исследования показывают, что гидрофобные покрытия на основе фторированных соединений дополнительно снижают риск обледенения и обеспечивают долговечность материала даже в условиях переменной температуры и высокой влажности [91].

Благодаря сочетанию низкой отражательной способности и высокой поглощательной способности черный кремний способен нагреваться под воздействием солнечного излучения, препятствуя накоплению льда. Это свойство особенно полезно в авиации, где антиобледенительные покрытия, сформированные на основе b-Si, демонстрируют высокую эффективность при работе в экстремальных условиях. В исследованиях показано, что такие покрытия сохраняют устойчивость при низких температурах и защищают поверхность от намерзания [72].

Таким образом, тепловые свойства черного кремния и его устойчивость к обледенению обусловлены наноструктурированием поверхности, высокой поглощательной способностью и гидрофобностью. Оптимизация структуры b-Si позволяет повысить его эксплуатационные характеристики в условиях низких температур, влажности и термических нагрузок.

Механические свойства черного кремния определяются его наноструктурированной поверхностью, формируемой с использованием лазерного текстурирования, реактивного ионного травления (RIE) или металло-ассоциированного химического травления (MACE). Эти свойства имеют ключевое значение для практических применений b-Si, особенно в условиях механических нагрузок, износа и трения. Черный кремний демонстрирует высокую устойчивость к механическим деформациям, что обеспечивает его долговечность и делает перспективным для использования в экстремальных условиях.

Одной из важных характеристик механических свойств b-Si является способность сохранять наноструктуры при воздействии внешних нагрузок. Экспериментальные исследования показывают, что наноструктуры, сформированные методом фемтосекундного лазерного текстурирования, остаются стабильными даже после многократных механических воздействий, включая чистку, трение и контакт с твёрдыми материалами. Это обусловлено равномерным распределением механических напряжений в материалах с наноструктурированной поверхностью, что предотвращает их локальное разрушение [74]. Высокая механическая стабильность b-Si позволяет сохранять его функциональные свойства при длительной эксплуатации в условиях механического воздействия.

Адгезионные свойства черного кремния имеют важное значение при нанесении защитных и функциональных покрытий. Так как b-Si часто используется в сочетании с гидрофобными, антибактериальными или антиобледенительными покрытиями, критически важно обеспечить их прочное сцепление с наноструктурированной поверхностью. Исследования показывают, что использование фторированных соединений в качестве покрытия позволяет сохранять устойчивость к износу даже после многократных циклов механических нагрузок, таких как трение и абразивное воздействие [91]. Это делает черный кремний перспективным для применения в самоочищающихся покрытиях, эксплуатируемых в условиях постоянного механического воздействия, например, в транспортных системах или архитектурных конструкциях. Механическая стабильность b-Si также проявляется при воздействии термических циклов. Наноструктуры сохраняют свою геометрию и свойства даже после многократных циклов замораживания и оттаивания, что делает их пригодными для использования в условиях переменной температуры [72]. В частности, двухступенчатые структуры, включающие микростолбики и нанопокртия, демонстрируют устойчивость к температурным изменениям без значительной деградации поверхности. Это особенно важно для применения черного кремния в открытых конструкциях, подвергающихся воздействию климатических факторов. Метод формирования наноструктур оказывает значительное влияние на механические свойства b-Si . Исследования показывают, что структуры, полученные методом RIE, обладают высокой механической устойчивостью даже при интенсивном воздействии внешних сил. В частности, микроструктуры, сформированные глубоко реактивным ионным травлением (DRIE), демонстрируют высокую устойчивость к истиранию и механическому износу, что делает их перспективными для защиты от абразивных воздействий [92].

Таким образом, механические свойства черного кремния определяются комбинацией наноструктурирования, метода обработки и типа покрытия. Высокая устойчивость к механическим нагрузкам, термическим циклам и абразивному износу делает b-Si перспективным материалом для широкого спектра технологических применений, включая защитные покрытия, микроэлектромеханические системы (MEMS) и долговечные антифрикционные поверхности.

1.3.4. Применение черного кремния

Черный кремний нашел широкое применение в различных высокотехнологичных областях благодаря своим уникальным оптическим, электрическим, гидрофобным и

механическим свойствам. Этот материал активно используется в солнечных элементах, фотодетекторах, биомедицинских устройствах, самоочищающихся покрытиях и антиобледенительных системах. Способность черного кремния адаптироваться под конкретные задачи за счет различных методов его создания делает его ключевым материалом для передовых технологий. Перспективные направления его использования включают разработку оптических устройств, таких как терагерцовые излучатели и детекторы, а также применение в плазмонных структурах. Взаимодействие черного кремния со светом на наномасштабе делает его подходящим для создания метаматериалов и фотонных кристаллов. Таким образом, b-Si представляет собой универсальный материал для применения в оптоэлектронике, энергетике, биомедицине и других передовых технологиях.

Черный кремний является перспективным материалом для солнечных элементов, поскольку позволяет значительно снизить потери света на отражение и повысить эффективность преобразования солнечной энергии. Традиционные кремниевые фотоэлементы страдают от значительных потерь света из-за высокой отражательной способности. Наноструктурированные поверхности b-Si подавляют эти потери за счет увеличения пути распространения света внутри материала и многократного рассеяния.

Основное преимущество b-Si в солнечных элементах заключается в его низкой отражательной способности, которая может составлять менее 5% в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Это особенно важно для повышения производительности солнечных панелей при облачной погоде и низкой освещенности. Дополнительно, гиперлегирование b-Si, например, путем насыщения серой, увеличивает его поглощение в инфракрасном диапазоне, расширяя спектральный диапазон работы солнечных элементов. В результате повышается эффективность использования солнечного излучения, которое не может быть поглощено традиционными кремниевыми элементами.

Наноструктурированная поверхность черного кремния также способствует улучшению генерации носителей заряда, увеличивая вероятность их взаимодействия с фотонами. Однако увеличение площади поверхности сопровождается повышенной рекомбинацией носителей, что может снижать эффективность фотоэлемента. Для решения этой проблемы применяется пассивация поверхности, например, нанесение защитных слоев SiO_2 , которые снижают плотность поверхностных дефектов и продлевают время жизни носителей заряда. Исследования показывают, что солнечные элементы с пассивированной поверхностью b-Si демонстрируют более высокий КПД по сравнению с необработанными структурами [70].

Черный кремний совместим с промышленными методами производства солнечных элементов, включая литографию и реактивное ионное травление (RIE), что делает его внедрение

в массовое производство экономически оправданным. Применение комбинированных методов, таких как лазерное текстурирование с последующей химической обработкой, позволяет оптимизировать производственный процесс и снизить его себестоимость. Таким образом, черный кремний представляет собой ключевую технологию для создания высокоэффективных и долговечных солнечных элементов.

Черный кремний обладает высокой поглощательной способностью и возможностью модификации электрических свойств путем гиперлегирования, что делает его перспективным материалом для фотодетекторов с повышенной чувствительностью и низким уровнем шума. Основным механизмом повышения эффективности фотодетекторов на основе b-Si является уменьшение отражательной способности и увеличение взаимодействия света с материалом.

Еще одной важной особенностью фотодетекторов на основе b-Si является их высокая скорость отклика. Благодаря малой толщине активного слоя и высокой подвижности носителей заряда фотодетекторы b-Si демонстрируют быстрый отклик на изменения уровня освещенности, что делает их пригодными для использования в скоростных телекоммуникационных системах и высокочастотных сенсорах. Кроме того, черный кремний демонстрирует превосходные характеристики в условиях низкой освещенности. Его способность эффективно поглощать свет в инфракрасном диапазоне делает его незаменимым для создания фотодетекторов ночного видения и сенсоров, работающих в условиях слабого освещения. Исследования показывают, что фотодетекторы b-Si сохраняют высокую чувствительность даже при низкой интенсивности света, что позволяет использовать их в системах наблюдения и безопасности [91].

Таким образом, черный кремний открывает новые возможности для разработки высокоэффективных фотодетекторов с широким спектральным диапазоном, высокой чувствительностью и быстрым откликом. Эти устройства находят применение в телекоммуникациях, медицинской диагностике, системах ночного видения и других передовых технологиях.

Черный кремний является перспективным материалом для биомедицинских применений благодаря своим антимикробным свойствам. Наноструктурированная поверхность b-Si способна механически разрушать мембраны бактерий за счет острых наностолбиков, которые прокалывают клеточную оболочку, приводя к гибели микроорганизмов. Исследования подтверждают, что черный кремний эффективно снижает концентрацию бактерий на своей поверхности благодаря механическому разрушению и фотокаталитической активации [70]. Эффективность антимикробного действия дополнительно повышается при нанесении слоя TiO_2 , который под воздействием ультрафиолетового излучения генерирует активные формы кислорода (ROS), разрушающие клеточные мембраны.

Фотокаталитические свойства черного кремния делают его подходящим материалом для создания медицинских сенсоров и систем очистки воды. При нанесении на поверхность b-Si фотокаталитических покрытий, таких как TiO_2 , материал становится способным разрушать органические соединения и патогенные микроорганизмы. Это особенно важно для стерилизации медицинских инструментов, а также для создания сенсоров, работающих на основе спектроскопических методов детекции. Исследования показывают, что комбинированное использование b-Si и TiO_2 увеличивает генерацию ROS, что делает поверхность не только антимикробной, но и самоочищающейся [91].

Гидрофобные свойства черного кремния также важны в биомедицинских приложениях, поскольку они предотвращают адгезию биологических жидкостей и образование биопленок. Это делает b-Si перспективным материалом для создания медицинских имплантатов, катетеров и диагностических устройств. Таким образом, черный кремний представляет собой инновационный материал для биомедицины, обеспечивающий надежную защиту от микроорганизмов и долговечность медицинских устройств.

1.3.5. Обобщение и перспективы

Черный кремний представляет собой инновационный материал с уникальным сочетанием оптических, электрических, гидрофобных, механических и антиобледенительных свойств. Благодаря разнообразию методов его создания, таких как фемтосекундное лазерное текстурирование, реактивное ионное травление (RIE), металло-ассоциированное химическое травление (MACE) и их комбинации, b-Si может быть адаптирован под широкий спектр задач. Оптимизация геометрии наноструктур и химическая модификация поверхности позволяют существенно улучшить его характеристики, что делает данный материал перспективным для использования в высокотехнологичных приложениях.

Несмотря на достигнутый прогресс, ряд задач остается нерешенным. Одна из ключевых проблем – высокая стоимость некоторых методов производства, в частности, фемтосекундного лазерного текстурирования, что ограничивает массовое внедрение b-Si. Разработка более экономичных и масштабируемых подходов, таких как комбинированное использование химического травления и RIE, может значительно снизить затраты. Другой важной проблемой является высокая плотность поверхностных дефектов, приводящая к увеличенной рекомбинации носителей заряда, что ограничивает эффективность оптоэлектронных устройств. Решением может стать пассивация поверхности, например, нанесение слоев SiO_2 , что способствует

стабилизации электрических свойств материала. Перспективные направления исследований черного кремния включают:

- Развитие комбинированных методов обработки: интеграция лазерных, химических и плазменных методов с целью создания структур с заданными свойствами.
- Расширение областей применения: использование b-Si в биомедицине (антимикробные покрытия, дезинфекция воды), сенсорных технологиях, терагерцовых устройствах.
- Улучшение термостабильности: разработка наноструктур с повышенной устойчивостью к термическому воздействию и экстремальным климатическим условиям.
- Интеграция с CMOS-технологиями: адаптация черного кремния к существующим микроэлектронным процессам для создания высокоэффективных и компактных устройств.

Черный кремний обладает рядом уникальных свойств, таких как низкая отражательная способность, высокая поглощательная способность, гидрофобность, антимикробные характеристики и устойчивость к обледенению. Эти особенности делают его востребованным в таких сферах, как оптоэлектроника, солнечная энергетика, биомедицина, защитные покрытия и сенсорные технологии.

За последние десятилетия разработаны эффективные методы структурирования черного кремния, включая лазерное текстурирование, RIE, MACE и комбинированные подходы. Эти технологии позволяют создавать сложные наноструктуры, адаптированные к различным приложениям. Значительное внимание уделяется улучшению пассивации поверхности, повышению термостабильности и разработке методов, обеспечивающих массовое производство.

Черный кремний продемонстрировал высокую эффективность в солнечных элементах, снижая отражение и увеличивая коэффициент преобразования энергии. В фотодетекторах он обеспечивает повышенную чувствительность в широком спектральном диапазоне. В биомедицине его антибактериальные и гидрофобные свойства находят применение в медицинских покрытиях, сенсорах и системах стерилизации. Самоочищающиеся и антиобледенительные покрытия на основе b-Si используются в транспорте, энергетике и строительстве, обеспечивая защиту от загрязнений и экстремальных погодных условий.

Тем не менее, остается ряд вызовов, включая необходимость снижения стоимости производства, улучшение стабильности наноструктур и масштабируемость технологий. Решение этих проблем возможно за счет разработки более экономичных и экологически чистых методов обработки, а также путем внедрения гибридных технологий, объединяющих преимущества различных подходов.

Черный кремний остается перспективным материалом для научных исследований и технологических разработок. Его уникальные свойства, широкий спектр методов создания и

возможность адаптации к конкретным задачам делают его важным элементом в решении актуальных проблем современной науки и техники.

1.4. Нерешенные проблемы

- Влияние наночастиц металла на состав и оптические свойства нанокомпозитных материалов металл–полупроводник
- На каком этапе происходит окисление продуктов лазерной абляции, на этапе разлета или на поверхности подложки
- Синтез прозрачных (в видимом и ИК диапазоне) материалов с экстремальными свойствами смачивания
- Влияние плазменной экранировки на облучение материала вблизи его порога абляции

Глава 2. Методы и подходы

Данная глава описывает экспериментальные установки, использованные в работе. Лазерный синтез и последующая обработка проводились в различных газовых средах при широком диапазоне давлений. Из-за быстротечности протекающих процессов их прямое наблюдение затруднено, поэтому анализ осуществлялся на основе исследования конечных продуктов лазерного воздействия. Для комплексного изучения образцов применялся ряд аналитических методов. Морфология наноструктур определялась методом SEM, состав методами EDX, FTIR, XPS, оптические характеристики методом спектрофотометрии.

2.1. Экспериментальные стенды

2.1.1. Лазерная система

Облучение мишеней проводилось с использованием второй гармоники твердотельного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм), полученной с помощью нелинейного кристалла КТП (Рисунок 2.1). Излучение основной гармоники отсекалось с помощью оптического фильтра. Временной профиль лазерного импульса имел гауссову форму с шириной на полувысоте 10 нс. Частота следования импульсов варьировалась в диапазоне 7–15 Гц. Регулирование энергии в импульсе осуществлялось посредством оптической системы, включавшей полуволновую пластинку, призму Глана, КТП кристалл и фильтр, призму Глана–Тейлора и пирозлектрический измеритель энергии (Ophir PE25bf-DIF-C).

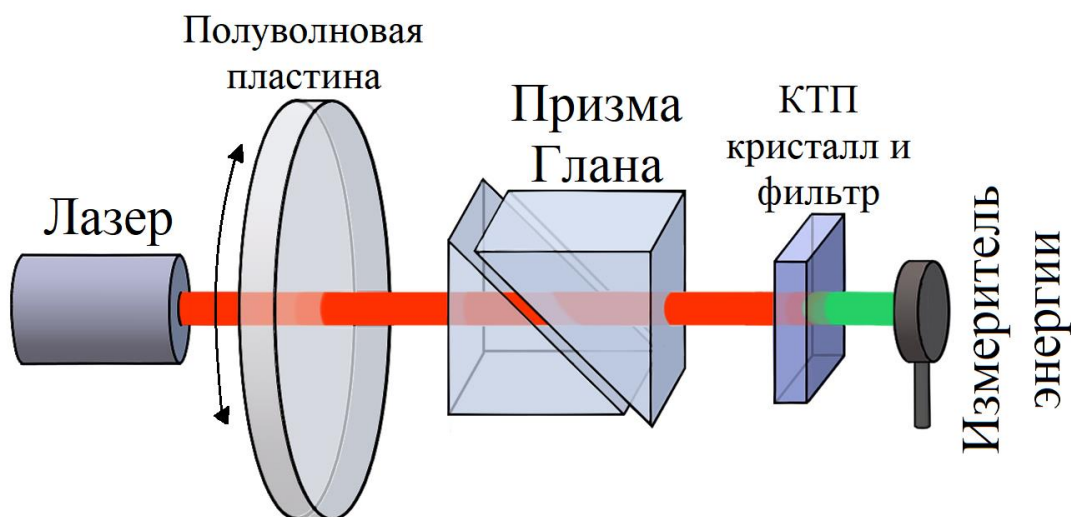


Рисунок 2.1. Схема лазерной системы

Плотность энергии лазерного излучения контролировалась двумя методами: изменением поляризации выходного излучения с помощью поляризатора и изменением фокусировки

лазерного пучка, что позволяло варьировать размер эффективного пятна облучения. Эффективная площадь пятна изменялась в диапазоне $0,03\text{--}0,4\text{ мм}^2$, определяемом по критерию $1/e^2$ с использованием профилометра лазерного пучка BEAMAGE-3.0 (Gentec-EO). Синтез пленок осуществлялся при плотности энергии лазерного излучения $12\text{--}18\text{ Дж/см}^2$. Лазерная обработка поверхности проводилась в диапазоне плотностей энергии $0,4\text{--}28\text{ Дж/см}^2$.

2.1.2. Стенд для лазерного осаждения с нагревом

Эксперименты по лазерному осаждению с подогревом зоны синтеза проводились в вакуумной камере, представляющей собой герметичную кварцевую трубку длиной 650 мм и диаметром 45 мм (Рисунок 2.2). Вдоль периметра камеры установлен нагревательный элемент, обеспечивающий разогрев её внутреннего объёма до заданной температуры (не выше 800 °C) и её стабилизацию в течение всего процесса. Откачка камеры осуществлялась системой на базе безмасляного форвакуумного насоса ANEST IWATA Corporation ISP – 250C, позволяющей достигать давления $\sim 2\text{ Па}$.

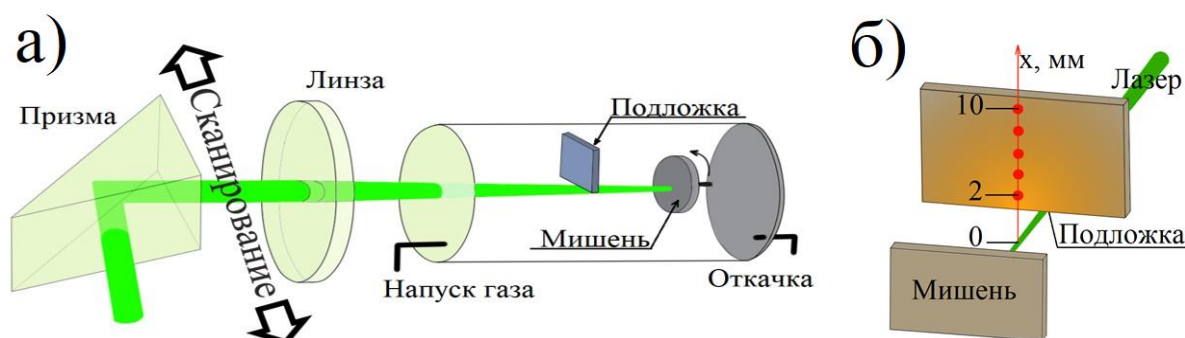


Рисунок 2.2. Экспериментальная установка. а) общий вид. б) схема расположения подложки относительно мишени. Расстояние вдоль оси подложки отсчитываются от центра лазерного пучка

Конструкция камеры предусматривала возможность подачи двух различных фоновых газов с контролем их давления в режиме прокачки при малых расходах. Расход газов регулировался с помощью расходомеров РРГ10. В качестве фоновой среды использовались кислород, воздух и аргон, а система напуска позволяла варьировать парциальное давление каждого газа. Перед началом эксперимента камера откачивалась до давления $\sim 2\text{ Па}$, после чего осуществлялся напуск газа до требуемого уровня. В течение характерного времени синтеза (~ 1 часа) натекание газа не превышало 1 Па , что обеспечивало остаточное давление воздуха в камере в пределах $2\text{--}3\text{ Па}$, что эквивалентно давлению $\sim 0,5\text{--}0,6\text{ Па}$ кислорода. В ходе экспериментов фоновое давление варьировалось в диапазоне $2\text{--}140\text{ Па}$.

Мишень и подложка вводились в камеру на специальной консоли, при этом расстояние между ними во всех экспериментах составляло 20 мм. Лазерное излучение фокусировалось на мишени по нормали к её поверхности с помощью подвижной оптической системы, состоящей из поворотной призмы и линзы с фокусным расстоянием 500 мм. Конструкция оптической системы позволяла перемещать лазерный луч в горизонтальном направлении относительно мишени и подложки. Для получения покрытия заданной толщины на подложке мишень подвергалась воздействию десятков тысяч лазерных импульсов.

В процессе работы была проведена модернизация экспериментального стенда, в ходе которой держатель мишени был установлен на электродвигатель постоянного тока (Рисунок 2.3). Для его питания в вакуумную камеру были подготовлены электрические вводы. Внесённые изменения позволили осуществлять независимое вращение мишени в плоскости, перпендикулярной направлению лазерного излучения, что применялось в экспериментах при комнатной температуре.

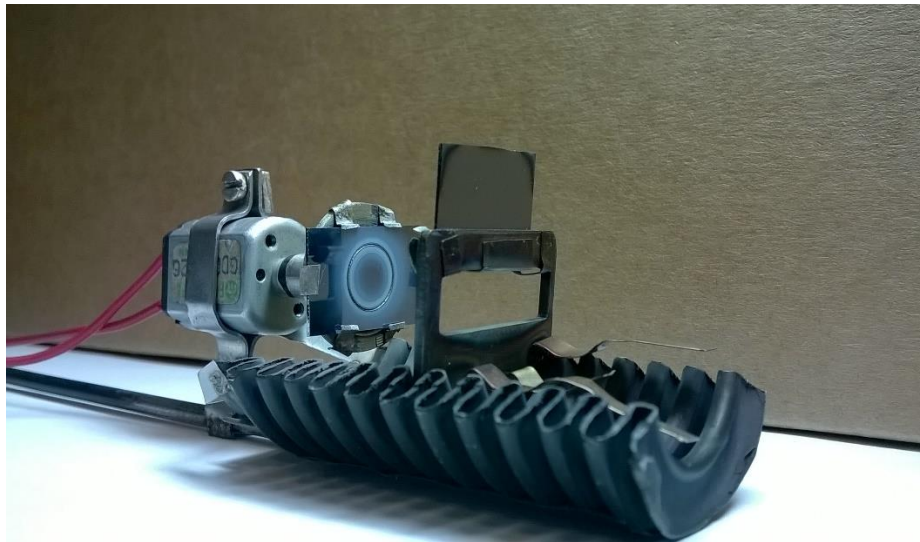


Рисунок 2.3. Держатель мишени на консоли, вводимой в вакуумную камеру

Конфигурация экспериментального стенда позволяла проводить лазерное облучение мишени в трёх различных режимах (Рисунок 2.4):

- сканирование лазерного луча относительно мишени и подложки (Рисунок 2.4, в);
- вращение мишени в плоскости, перпендикулярной лучу (Рисунок 2.4, б);
- комбинированный режим, включающий сканирование луча и вращение мишени (Рисунок 2.4, а), что позволяло обрабатывать большие площади.

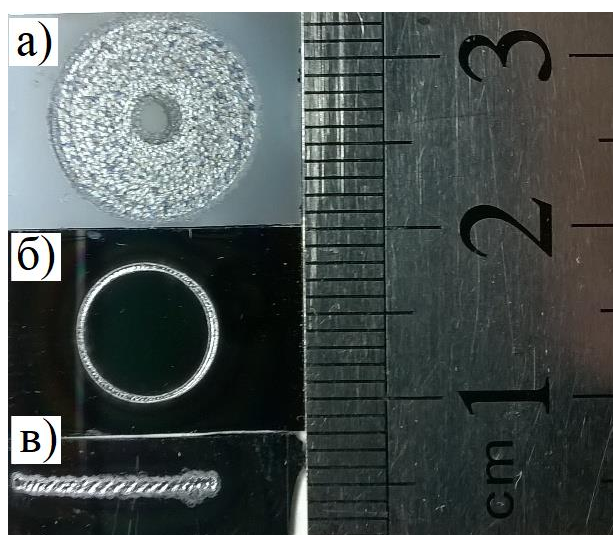


Рисунок 2.4. Мишени, обработанные в различных режимах, а – одновременное сканирование лазерного пучка и вращение мишени, б – вращение мишени, в – сканирование лазерного пучка

Применение данных режимов значительно увеличило количество импульсов, которые могли воздействовать на мишень до её пробития. Например, при плотности энергии 18 Дж/см^2 пробитие происходило уже при 18 000 импульсах в режиме «линии», в то время как в режиме «диска» более 200 000 импульсов не приводили к пробитию мишени.

2.1.3. Стенд для лазерной обработки и осаждения при различных давлениях

Эксперименты, требующие более глубокого вакуума, проводились в экспериментальном стенде представленном на Рисунок 5. Откачка вакуумной камеры до давления $P \sim 10^{-5} \text{ Па}$ (контролируемого вакуумметром Мерадат–ВИТ–19ИТ (–ВИТ19ИТ2)) обеспечивалась безмасляной системой на базе форвакуумного насоса ANEST IWATA Corporation ISP–500С и турбомолекулярного насоса КУКУ FF–200/1300Е. Конструкция камеры позволяла осуществлять контролируемый напуск фоновых газа с использованием двухканального регулятора расхода газа УФПГС–2.

В зависимости от условий эксперимента угол между мишенью и лазерным пучком составлял 45° или 90° . Была проведена модификация стенда, обеспечившая возможность работы системы позиционирования в условиях вакуума. Данная система позволяла сканировать мишень по двум координатам в плоскости, параллельной поверхности подложки. Фокусировка лазерного излучения на мишени осуществлялась линзой с фокусным расстоянием 300 мм. Давление фоновых газа в экспериментах варьировалось в диапазоне 10^{-5} – 10^5 Па .

Экспериментальный стенд позволял воздействовать на материалы лазерным излучением различной длительности (импульсным с длительностью 10–20 нс, а также континуальным) и

длинами волн 532 и 1064 нм в широком диапазоне плотностей энергии. Помимо лазерного осаждения, на данном стенде проводилась лазерная обработка кремниевых пластин в различных режимах для модификации их смачивающих свойств.

Супергидрофильные поверхности формировались в результате наносекундной лазерной обработки кремния при воздействии лазерных импульсов длительностью 10 нс и длиной волны 532 нм при атмосферном давлении воздуха. Оптимальное количество импульсов на единицу поверхности превышало 50, а средняя плотность энергии лазерного излучения составляла 3–6 Дж/см².

Формирование супергидрофильных поверхностей с развитой морфологией, характерной для b-Si, происходило при воздействии наносекундных (15 нс) лазерных импульсов с длиной волны 532 нм в атмосфере воздуха и аргона. Оптимальное количество импульсов на единицу поверхности превышало 500 при перекрытии пятен 80%. Частота следования импульсов составляла 15 Гц, а средняя плотность энергии лазерного излучения варьировалась в диапазоне 2–4 Дж/см².

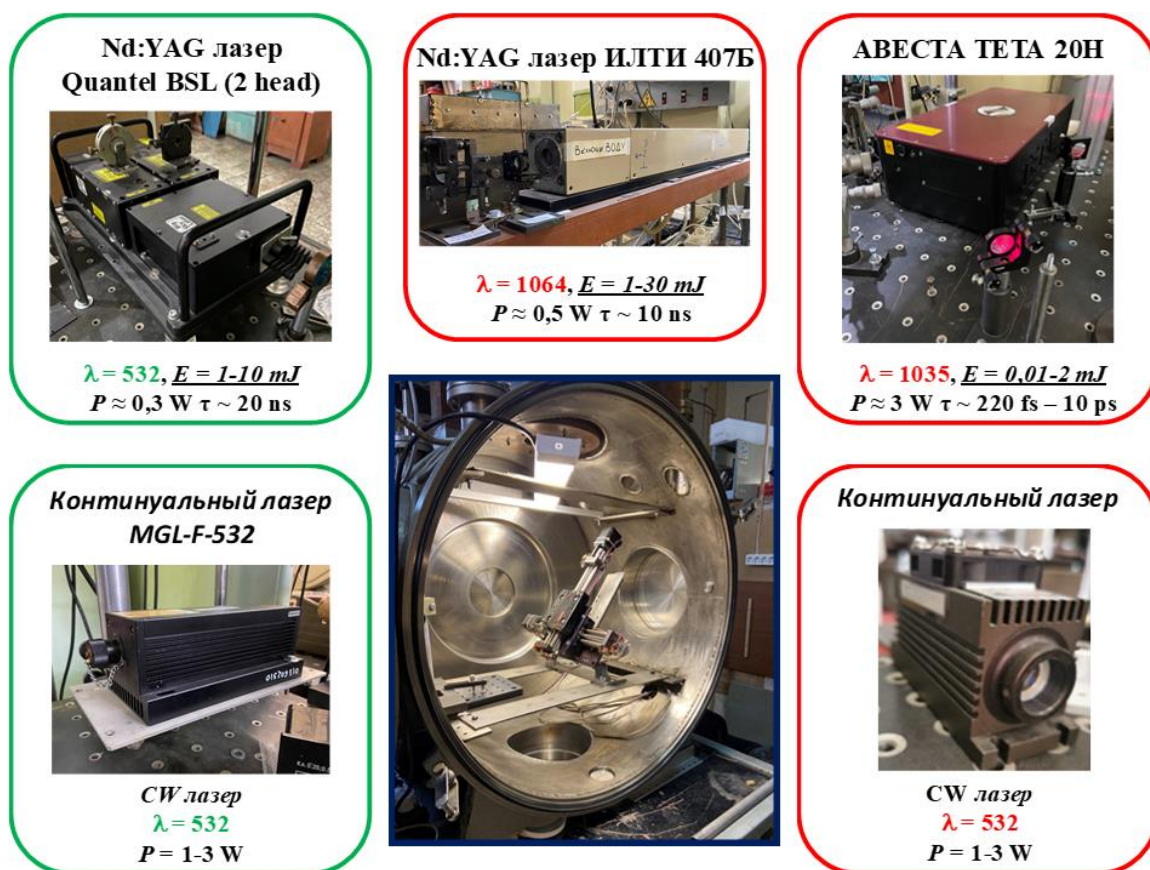


Рисунок 2.5. Экспериментальный стенд для воздействия на материалы различных источников лазерного излучения в широком диапазоне давлений $10^{-3} - 10^5 \text{ Па}$

2.1.4. Стенд для лазерного сверления кремния

Эксперименты по лазерному сверлению кремниевых пластин на длине волны 532 нм проводились для оценки эффективности лазерной абляции (Рисунок 2.6). Для выполнения экспериментов при атмосферном давлении был разработан держатель мишени, установленный на координатный механизм. Конструкция держателя обеспечивала свободное прохождение лазерного пучка через пробиваемый материал.

Исследования проводились в широком диапазоне давлений ($2\text{--}10^5$ Па) в воздухе и аргон–воздушной смеси. Помимо давления фоновых газов варьировалась плотность энергии лазерного излучения ($0,8\text{--}28$ Дж/см²) и фокусировка лазерного пучка (размер эффективного пятна изменялся в диапазоне $0,03\text{--}0,06$ мм²). Для определения эффективного размера лазерного пятна на поверхности мишени проводилось облучение кремния 50 лазерными импульсами. Размер пятна оценивался по графической зависимости логарифма энергии от площади лазерных пятен на поверхности мишени.

При сверлении в атмосфере лазерное излучение фокусировалось на мишени с помощью линзы с фокусным расстоянием 150 мм. Регулировка фокусировки осуществлялась за счёт смещения линзы относительно поверхности мишени. Частота следования лазерных импульсов составляла 7 Гц. Для регистрации момента пробития мишени измеритель энергии был установлен за мишенью. Однако при низких плотностях энергии лазерного излучения чувствительность измерителя оказывалась недостаточной, и в таких случаях контроль пробития осуществлялся визуально.

Эксперименты по лазерному сверлению в разреженной газовой среде проводились в вакуумной камере, описанной ранее (Рисунок 2.2). Однако конструкция камеры не позволяла установить в неё измеритель энергии, поэтому контроль пробития мишени в этих экспериментах также осуществлялся визуально.

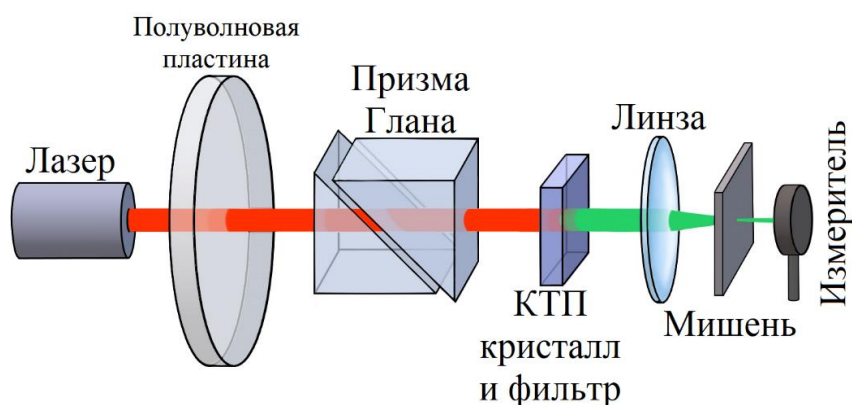


Рисунок 2.6. Схема стенда для лазерного сверления

2.1.5. Стенд для измерения плазменной экранировки

Эксперименты по оценке эффективности плазменной экранировки проводились с использованием экспериментального стенда, схема которого представлена на рисунке 2.7. Для исследования был подготовлен набор кремниевых мишеней с отверстием, сформированным методом лазерного сверления при плотности энергии ~ 1 Дж/см². Мишень фиксировалась в плоскости, перпендикулярной оси непрерывного лазера, таким образом, чтобы его излучение проходило через отверстие и достигало фотодиода.

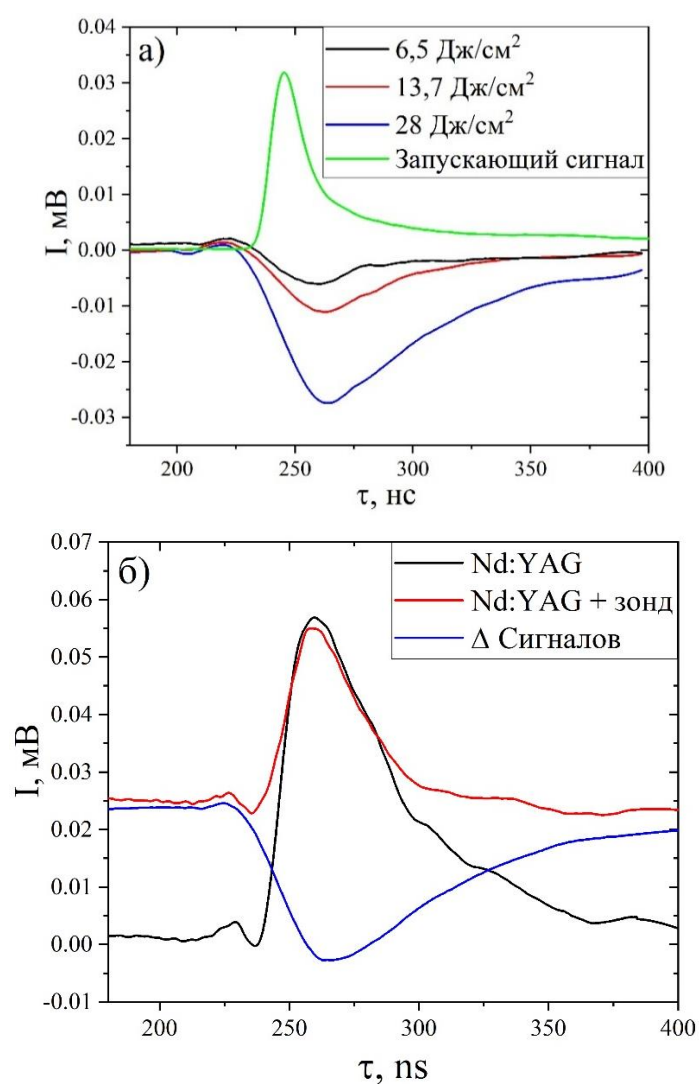


Рисунок 2.7. а) – результирующий сигнал при различной плотности энергии импульсного лазера; б) – сигнал на фотодиоде; в) – схема стенда для оценки поглощения плазмой

С помощью оптической системы излучение импульсного Nd:YAG лазера направлялось на мишень таким образом, чтобы оно не попадало на регистрирующий фотодиод. Для минимизации фоновой засветки, вызванной частичным отражением лазерного излучения от элементов оптической системы, все компоненты оптической схемы были помещены в защитный короб.

Отверстия для ввода и вывода излучения формировались методом лазерного воздействия. Дополнительно защитный экран был установлен на фотодиод, а на его входе размещён узкополосный оптический фильтр, пропускающий только излучение континуального лазера.

Регистрация сигнала фотодиода осуществлялась с помощью осциллографа (Digital Phosphor Oscilloscope Tektronix TDS 5034), триггерный запуск которого выполнялся по сигналу вспомогательного фотодиода, регистрирующего излучение первого оптического элемента системы. В первой серии экспериментов фиксировался сигнал континуального лазера без воздействия импульсного лазера. Затем измерялся сигнал в момент работы импульсного лазера. Оценка эффективности плазменной экранировки производилась на основе разности зарегистрированных сигналов. Темновой сигнал не учитывался отдельно, так как он присутствовал в первом измерении и автоматически исключался при обработке данных. Разность сигналов представлена на рисунке 2.7.

Эксперименты проводились в широком диапазоне энергий лазерного импульса, при этом учитывалось влияние размеров отверстия. Для исключения систематических эффектов измерения выполнялись при последовательном изменении энергии импульса в сторону увеличения и уменьшения. Исследования проводились на различных подложках в нескольких сериях. Полученные результаты позволили количественно оценить степень экранирования континуального излучения плазменным облаком.

2.1.6. Стенд для оценки свойств смачивания

Дополнительно были проведены эксперименты по изучению свойств смачивания супергидрофильных поверхностей. Для этого была собрана экспериментальная установка, включающая систему точной подачи воды, состоящую из шприца с контролируемым расходом жидкости, фторопластовой иглы с внутренним диаметром 0,7 мм, высокоскоростной камеры, системы координатного позиционирования и компьютера (Рисунок 2.8).

В процессе измерений в иглу набиралась дистиллированная вода, после чего на её конце формировался мениск строго заданного размера. Образец, закреплённый в системе координатного позиционирования, перемещался к игле до момента касания с жидкостью. Динамика растекания капли фиксировалась с использованием высокоскоростной CCD-камеры, что позволило провести детальный анализ взаимодействия жидкости с наноструктурированной поверхностью.

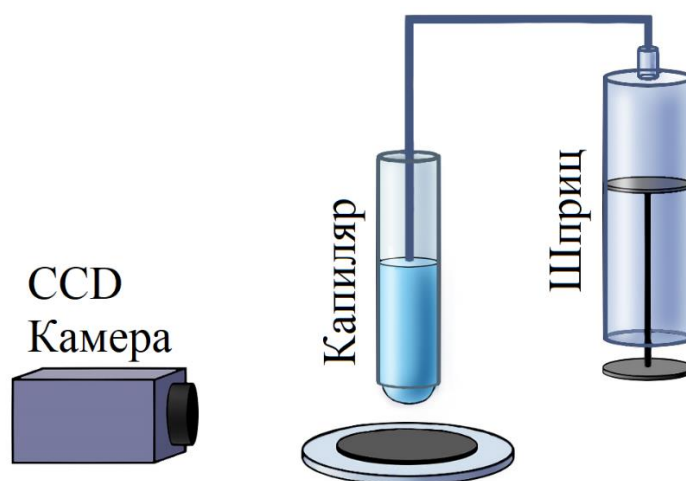


Рисунок 2.8. Схема экспериментального стенда для оценки свойств смачивания

2.1.7. Проектирование трехкоординатной системы позиционирования

Для реализации поставленных целей и задач к системе позиционирования лазерного излучения предъявляется ряд требований, включая возможность работы как в газовой среде, так и в вакууме, а также обеспечение синхронной работы с различными импульсными лазерами. Система должна поддерживать подключение различных типов шаговых двигателей, обеспечивать возможность изменения скорости и смещения каждой координаты в процессе обработки, а также работать в режиме поточечного облучения с заданной частотой следования импульсов.

Дополнительно необходима возможность подключения системы обратной связи, что позволит контролировать параметры обработки в режиме реального времени. Важным требованием является гибкость настройки системы, включая возможность обработки образцов по произвольным шаблонам. Также система должна обеспечивать удобство эксплуатации и адаптацию под различные экспериментальные задачи.

В связи с отсутствием доступных коммерческих решений, удовлетворяющих всем заявленным требованиям, была разработана собственная система позиционирования, обеспечивающая требуемый уровень точности, надёжности и функциональности.

2.1.7.1. Проектирование блока управления координатной системой

В рамках разработки системы позиционирования был спроектирован блок управления координатной системой с использованием микроконтроллера Arduino Nano в качестве основной

вычислительной платформы (Рисунок 2.9). Конструкция блока включает в себя источник питания, управляющую микросхему и интерфейсы для подключения шаговых двигателей, персонального компьютера и лазерного устройства.

Управляющая микросхема представляет собой специализированную печатную плату (Рисунок 2.10), на которой размещены микроконтроллер Arduino Nano и драйверы шаговых двигателей. Блок выполняет ключевую функцию в управлении движением координатной системы, обеспечивая взаимодействие между персональным компьютером, лазером и шаговыми двигателями. На этапе первоначального проектирования плата была разработана для управления двухкоординатной системой, собрана вручную и протестирована в экспериментальных условиях. После успешной проверки работоспособности конструкция была доработана для управления третьей координатой.

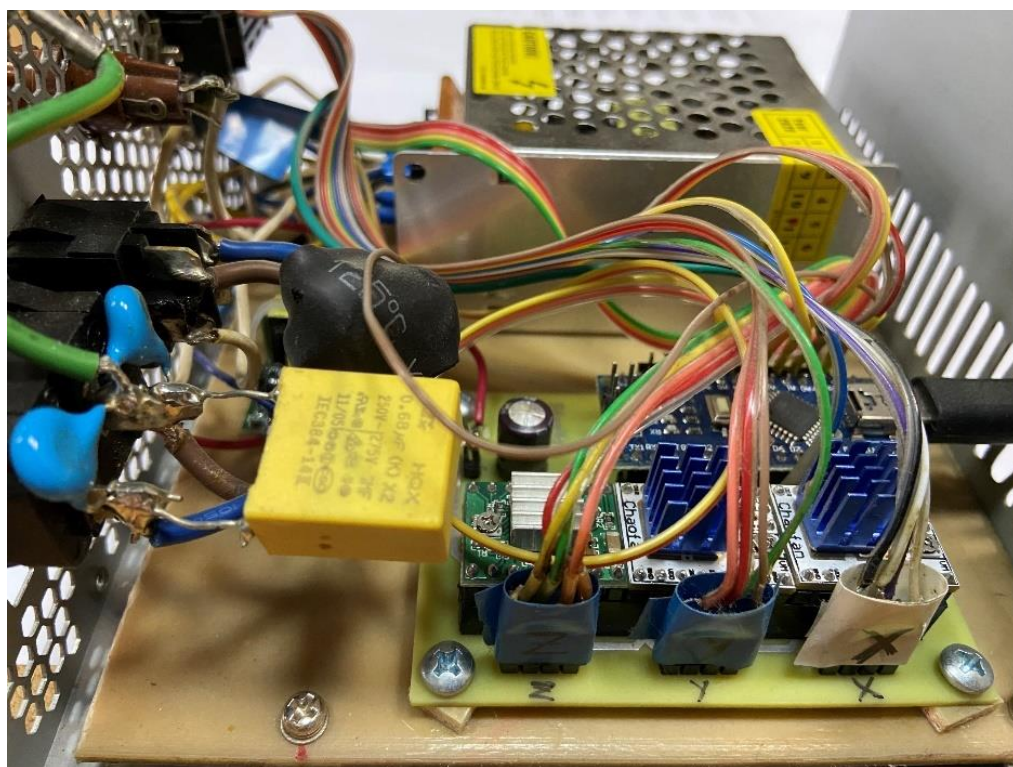


Рисунок 2.9. Блок управления координатной системы

Для обеспечения высокой точности и повторяемости процесса модифицированная схема платы была переработана в специализированном программном обеспечении Sprint-Layout 6.0. Это позволило автоматизировать проектирование и оптимизировать размещение компонентов. После завершения разработки печатные платы были изготовлены в заводских условиях, что повысило их качество и соответствие техническим требованиям.

Для питания блока управления был установлен источник напряжением 12 В, обеспечивающий энергию для всех компонентов системы. Силовая часть блока, отвечающая за питание шаговых двигателей, поддерживает диапазон рабочих напряжений 12–36 В, что

позволяет использовать двигатели различной мощности в зависимости от задачи. Для питания логической части платы, включающей Arduino Nano и драйверы шаговых двигателей, применён понижающий преобразователь, стабилизирующий напряжение на уровне 5 В, что гарантирует стабильное функционирование управляющей электроники.

Для калибровки координатной системы и точного определения её начального положения интегрированы механические концевые выключатели, фиксирующие достижение нулевых координат. Однако, из-за механических колебаний контактов при срабатывании, может возникать дребезг контактов, вызывающий кратковременные скачки сигнала. Это может привести к ложным срабатываниям, поэтому применены конденсаторы, подключённые параллельно выключателям, что позволило сгладить временные колебания и обеспечить стабильность сигнала.

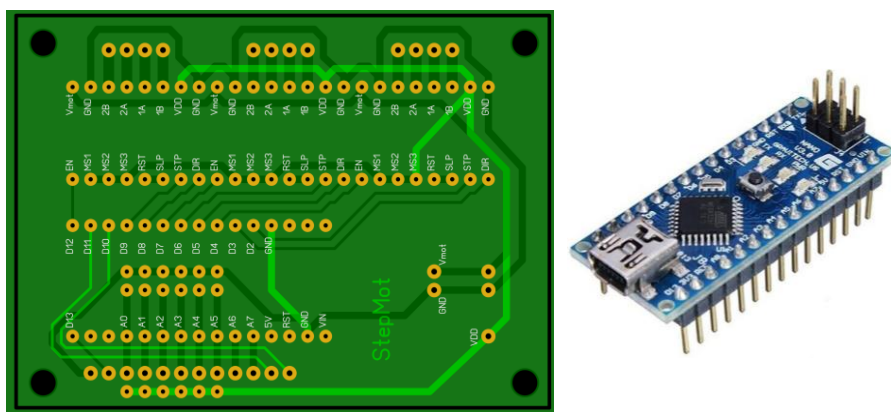


Рисунок 2.10. Печатная плата блока управления (слева) и микроконтроллер Arduino Nano (справа)

Для предотвращения перегрева блока управления разработана и установлена система воздушного охлаждения, поддерживающая оптимальный температурный режим при интенсивной эксплуатации. Это позволило избежать термической деградации компонентов и повысить надёжность системы.

На этапе первоначальной конфигурации использовались драйверы A4988, обеспечивающие точное и стабильное движение шаговых двигателей. Однако, для повышения плавности движения и точности позиционирования, впоследствии был внедрён драйвер TMC2209, поддерживающий технологию дробления шага до 1/256. Это позволило существенно улучшить плавность хода и повысить разрешение перемещений. Дополнительно драйвер TMC2209 оснащён функцией обратной связи, позволяющей контролировать текущее положение двигателя, что повысило точность и надёжность системы.

Сигналы управления передаются на микроконтроллер Arduino Nano через COM-порт. После получения команды микроконтроллер анализирует данные, формирует управляющий

сигнал и передаёт его на драйвер шагового двигателя. Драйвер преобразует входной сигнал в импульсы тока, подаваемые на обмотки двигателя, генерируя синусоидальный управляющий ток, что минимизирует вибрации и повышает плавность движения.

Для обеспечения стабильности и плавности перемещения в системе использованы направляющие рельсы, состоящие из каретки и винтового механизма. Шаговые двигатели соединены с направляющими через муфты, передающие вращательное движение от вала двигателя к винтовому механизму, который преобразует его в линейное перемещение каретки вдоль направляющих рельсов. Направление движения определяется вращением винта, а величина перемещения рассчитывается исходя из шага резьбы и количества полных оборотов.

Перед установкой системы в вакуумную камеру проведена разборка и очистка всех её компонентов для предотвращения загрязнения образцов углеродными соединениями, выделяющимися из заводской смазки. Подвижные части механизма обработаны вакуумной смазкой с низким давлением насыщенных паров ($\sim 10^{-7}$ Па), что исключает загрязнение синтезируемых образцов и гарантирует стабильную работу в условиях вакуума.

Таким образом, разработана высокоточная система позиционирования, обладающая надёжностью, гибкостью настройки и возможностью адаптации под различные экспериментальные условия.

2.1.7.2. Разработка программного кода и пользовательского интерфейса

Для управления координатной системой разработано специализированное программное обеспечение, созданное в среде разработки Arduino IDE. Программный код обеспечивает полную функциональность системы, позволяя реализовывать задачи в соответствии с заранее заданными шаблонами (Рисунок 2.11). Ключевой особенностью программного обеспечения является его модульная архитектура, обеспечивающая возможность интеграции дополнительных функций и адаптации системы к новым задачам.

В качестве вычислительной платформы используется микроконтроллер ATmega328P с тактовой частотой 16 МГц, функционирующий в однопоточном режиме. Однако благодаря высокой скорости обработки команд реализован псевдомногопоточный режим, при котором за счёт быстрого переключения между задачами создаётся эффект одновременного выполнения нескольких операций, включая движение координатной системы по трём осям. Реализация этого механизма потребовала тщательной оптимизации кода для минимизации задержек.

На ранних этапах разработки ограничивающим фактором являлась недостаточная скорость обработки сигналов с пинов Arduino Nano. Использование стандартных функций опроса снижало производительность системы, особенно при высокочастотном управлении шаговыми двигателями. Для устранения данного ограничения часть функций была переписана с использованием низкоуровневого доступа к регистрам микроконтроллера, что позволило увеличить скорость опроса в 10 раз – с 5,5 мкс до 0,5 мкс. Достигнутое ускорение обеспечило интеграцию лазерных систем с высокой частотой следования импульсов (до 100 кГц), что открыло возможности для выполнения задач, требующих высокой точности и скорости обработки.

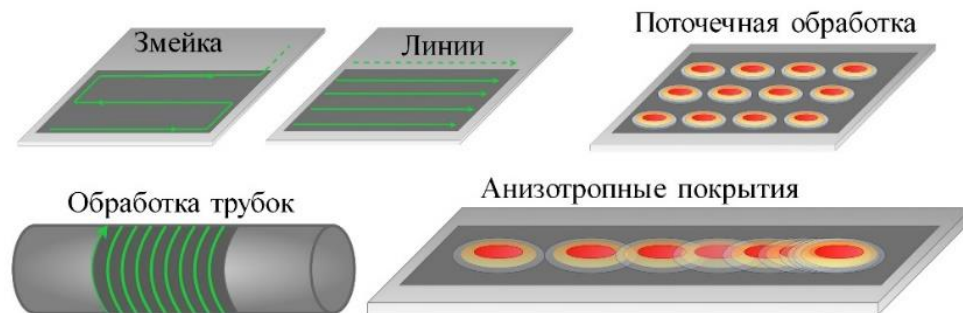


Рисунок 2.11. Типичные шаблоны обработки

Для удобства эксплуатации системы и упрощения взаимодействия с пользователем разработан специализированный графический интерфейс на языке C++ (Рисунок 2.12). Он обеспечивает управление координатной системой и мониторинг её работы через COM-порт, предоставляя удобный инструмент для настройки параметров и выполнения операций. Пользовательский интерфейс значительно упрощает интеграцию новых координатных систем и лазерных устройств, обеспечивая универсальность программного обеспечения.

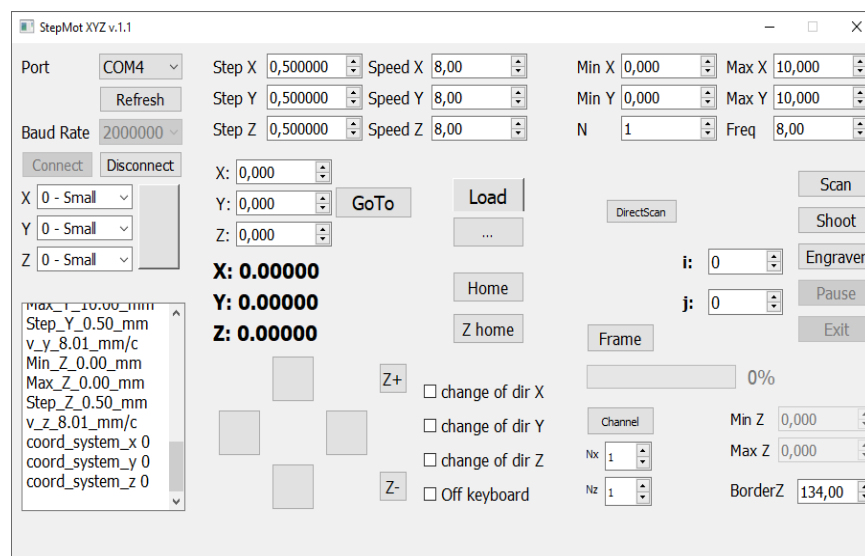


Рисунок 2.12. Пользовательский интерфейс системы позиционирования

Корректная работа интерфейса требует предварительной настройки ключевых параметров системы. Для каждой оси координатной системы необходимо задать смещение, соответствующее одному микрошагу. При работе с импульсными лазерами определяется логический уровень сигнала (0 или 5 В), интерпретируемый как активное состояние. Это позволяет обеспечивать точное управление лазерным устройством и обработку поступающих команд.

В условиях вакуума, где визуальный контроль работы системы затруднён, реализована возможность подключения питания и концевых выключателей через специализированные входы. Для повышения точности работы в вакууме введена система обратной связи, основанная на функциональных возможностях драйвера шаговых двигателей. Данная система позволяет контролировать положение и движение координатной системы в реальном времени, что существенно повышает точность и надёжность работы устройства.

На текущем этапе система трёхкоординатного позиционирования демонстрирует точность перемещения по каждой оси на уровне 10 мкм. Основным фактором, ограничивающим дальнейшее повышение точности, являются технические характеристики шаговых двигателей, определяющие предельные параметры позиционирования. Одним из ключевых преимуществ системы является возможность загрузки шаблонов траекторий любой сложности (Рисунок 2.13), что позволяет реализовывать сложные сценарии перемещения. Эта функциональность делает систему востребованной в прецизионном производстве, научных исследованиях и других сферах, требующих высокой точности управления.



Рисунок 2.13. Обработка кремниевой мишени по заданному шаблону

Программное обеспечение включает развитый пользовательский интерфейс, обеспечивающий настройку рабочих параметров, загрузку и сохранение конфигураций, мониторинг состояния системы и выполнение управляющих команд. Эти возможности позволяют пользователям легко адаптировать систему к специфическим задачам, обеспечивая

эффективное выполнение процессов позиционирования при минимальных затратах времени и усилий.

2.2. Используемые материалы

В качестве мишеней использовались пластины монокристаллического кремния (100), а также металлы высокой чистоты: золото (99,9999%), серебро (99,9999%) и алюминий (99%). В качестве подложек применялись пластины монокристаллического кремния (100), кремниевые пластины с нанесённым слоем золота (~1 мкм), кварцевое стекло и стальные сетки.

Перед проведением экспериментов подложки подвергались последовательной процедуре очистки. Сначала осуществлялась ультразвуковая обработка в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) в течение 30 минут, затем проводилась 15-минутная ультразвуковая обработка в дистиллированной воде с заменой воды каждые 5 минут. Далее образцы подвергались 30-минутной ультразвуковой обработке в изопропиловом спирте, после чего повторно очищались в дистиллированной воде аналогичным 15-минутным циклом с заменой воды.

2.3. Методы анализа образцов

2.3.1. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия [95] основана на взаимодействии высокоэнергетичных электронов с атомами исследуемого образца. В процессе такого взаимодействия электроны с высокой энергией выбивают электроны с внутренних оболочек атомов, создавая вакансию. Заполнение вакантного состояния электроном с более высокой оболочки сопровождается эмиссией характеристического рентгеновского излучения, специфичного для каждого химического элемента (Рисунок 2.14). Таким образом, анализируя энергию эмитируемых фотонов, можно определить элементный состав исследуемого образца.

Интенсивность характеристических пиков в спектре пропорциональна количественному содержанию соответствующих элементов в образце. Кроме характеристического излучения в рентгеновском спектре присутствует сплошной фон, известный как тормозное излучение. Оно возникает в результате замедления электронов при их прохождении через образец и не зависит от химического состава исследуемого материала.

Пространственное разрешение и глубинная чувствительность метода зависят от энергии электронного пучка и плотности материала. К ограничениям метода относятся ограниченная эффективность обнаружения элементов с низкой атомной массой, а также вероятность детектирования двух рентгеновских фотонов с малым временным интервалом, что может быть интерпретировано как один фотон с более высокой энергией, приводя к искажению спектра. Для минимизации взаимодействия электронов с молекулами фонового газа в рабочей зоне спектрометра требуется поддержание высокого вакуума, что обеспечивает точность измерений и снижает вероятность рассеяния первичного электронного пучка.

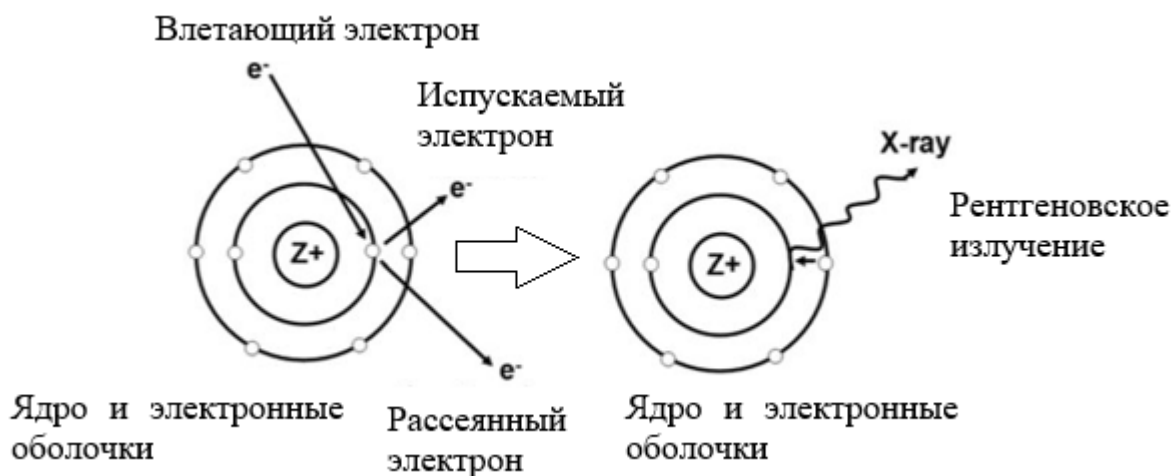


Рисунок 2.14. Схема появления рентгеновского излучения

2.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [96] основана на облучении исследуемого образца рентгеновскими фотонами, что приводит к выбиванию электронов из атомных орбиталей. Кинетическая энергия испущенных фотоэлектронов E_{kin} определяется уравнением: $h\nu = E_b + E_{kin} + \phi$, где $h\nu$ – энергия падающего рентгеновского излучения, E_b – энергия связи электрона в атоме, а ϕ – работа выхода спектрометра. Измерение энергии связи (химического сдвига) позволяет определить химический состав материала и химическое состояние элементов в образце.

Химический сдвиг линии элемента зависит от степени окисления, то есть от перераспределения электронной плотности между исследуемым атомом и его окружением. С ростом степени окисления величина химического сдвига увеличивается. Количественное содержание различных элементов в образце определяется площадью фотоэлектронных линий в спектре и фактором чувствительности, который учитывает фотоэлектронное сечение атомной

орбитали, вероятность фотоионизации, глубину выхода фотоэлектронов и аппаратную функцию спектрометра. Несмотря на высокую проникающую способность рентгеновского излучения, испущенные фотоэлектроны испытывают значительное поглощение в веществе. Поэтому метод позволяет анализировать химический состав только приповерхностного слоя материала толщиной в несколько нанометров. Рентгеновская фотоэлектронная микроскопия расширяет возможности метода, позволяя получать пространственно-разрешённые химические карты поверхности тонкопленочных структур. Это делает XPS эффективным инструментом для изучения поверхностной химии, тонких покрытий и наноматериалов. Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) осуществлялась с использованием полусферического анализатора SPCS PHOIBOS 100, оснащенного 5-канальным детектором, и источника рентгеновского излучения SPECS XR50 с двойным анодом (Al и Mg), что обеспечивало точное определение химического состава поверхности и распределения элементов.

2.3.3. Спектрофотометрия

Поглощение и отражение света меняется в зависимости от соотношения энергии кванта $\hbar\omega$ и ширины запрещенной зоны E_g . В случае $\hbar\omega > E_g$ поглощение обусловлено взаимодействием света с электронами верхних оболочек атома. Случай $\hbar\omega < E_g$ относят к поглощению на примесях и дефектах. При $\hbar\omega \cong E_g$ существенно взаимодействие света с электронами и дырками, энергии которых расположены вблизи краев запрещенной зоны. Вблизи границ запрещенной зоны в полупроводниках наблюдается край собственного поглощения. Ширина запрещенной зоны определяется составом материала. Таким образом, изменение состава материала влияет на коэффициент поглощения. В экспериментах определяют коэффициент пропускания образца. Переход к коэффициенту поглощения α может быть осуществлен с помощью выражения $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}$, где R – коэффициент отражения, T – коэффициент пропускания, d – оптическая длина пути.

С помощью спектрофотометра (Рисунок 2.15) могут быть получены спектры пропускания пленок, нанесенных на прозрачные подложки (стекло, кварц), в видимом, ультрафиолетовом и ИК диапазоне. Свет от источника проходит через образец и попадает в монохроматор, который выделяет узкую полосу излучения источника. Монохроматор раскладывает свет на спектр с помощью дифракционной решетки или призмы. После чего свет попадает на детектор. Прибором

регистрируется зависимость коэффициента пропускания от длины волны. Коэффициент пропускания определяют относительно опорного образца.

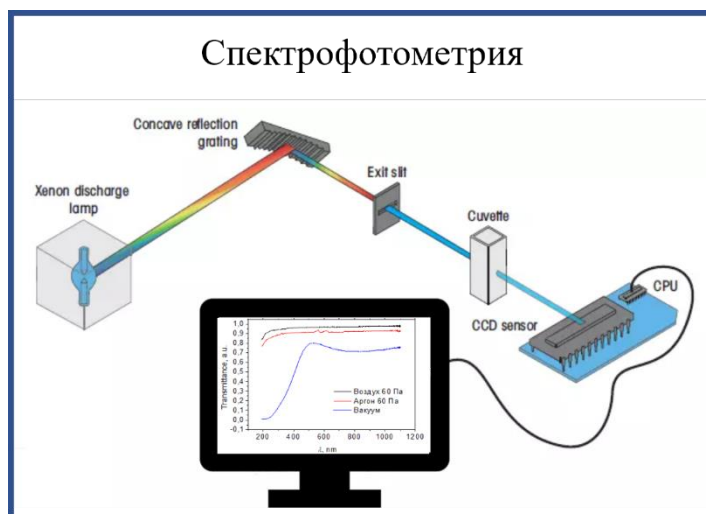


Рисунок 2.15. Схема работы спектрофотометра

Оптические свойства пленок в ультрафиолетовой и видимой областях спектра анализировались с помощью спектрофотометра СФ–2000.

2.3.4. Инфракрасная спектроскопия

Фурье–ИК–спектроскопия (Рисунок 2.16) проводилась на спектрометре Scimitar FTS 2000, что позволило исследовать химический состав и строение осажденных пленок. Степень окисления образцов может быть установлена с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии [97]. Анализ ИК спектров пропускания позволяет определить число Si–O–Si связей в образцах [98]. Для пленок SiO_x инфракрасные спектры пропускания характеризуются широкой полосой в области 900 – 1300 см⁻¹. Характерная полоса с максимумом в области 1030 – 1070 см⁻¹ соответствует колебательно – ассиметричному растяжению TO₁ моды. По положению центра этой моды, в соответствии с результатами работы [99] стехиометрический коэффициент для модели случайных связей может быть оценен как:

$$x = \frac{\omega - 940}{60}. \quad (1)$$

Для пленок с высоким содержанием кислорода характерно плечо, расположенное в области высоких волновых чисел ~ 1150 см⁻¹. Это плечо является результатом перекрытия высокочастотных полос, соответствующих трем симметричным модам растяжения. Две продольные (LO₂ и LO₁) оптические моды при 1150 и 1250 см⁻¹ и одна поперечная (TO₂) оптическая мода при 1200 см⁻¹. Обычно LO₁ мода неактивна в инфракрасном диапазоне и представляет собой продольную часть частотного расщепления LO – TO сильной инфракрасной

активной моды TO_1 . Однако она может стать оптически активной при определенных условиях поляризации в диэлектрической матрице, что можно наблюдать в системе SiO_2 при наличии неупорядоченной механической связи двух мод TO [100].

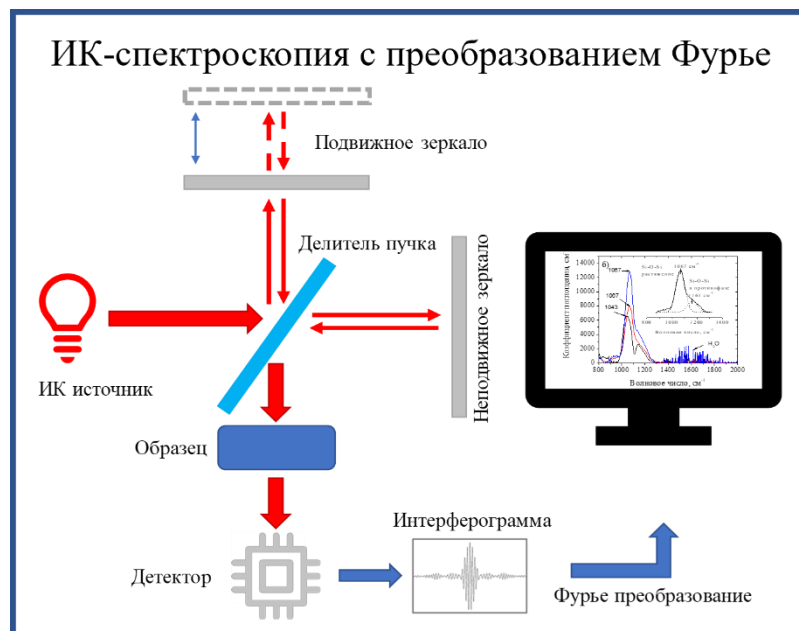


Рисунок 2.16. Схема работы ИК спектрофотометра

2.4. Численное моделирование испарения кремния

Было проведено численное моделирование испарения материала мишени под действием наносекундного лазерного излучения, для подтверждения предложенного механизма уноса массы. Описание процессов нагрева мишени и испарения материала проведено с использованием тепловой модели, основанной на решении нестационарного уравнения теплопроводности с объемным источником энергии, соответствующим поглощенному лазерному излучению. Математическое описание теплового процесса включает уравнение теплопроводности с учетом фазового перехода:

$$\left(C_p + L_{pt} \delta(T - T_{pt}) \right) \left[\frac{\partial T}{\partial t} - u(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right] = \frac{d}{dz} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q(t, z), \quad (2)$$

где C_p – удельная теплоемкость, k – коэффициент теплопроводности, L_{pv} – теплота фазового перехода (парообразования), T_p – температура фазового перехода (испарения), $Q(t, z)$ – объемный источник энергии, обусловленный поглощением лазерного излучения. Интенсивность лазерного излучения на поверхности мишени описывается выражением:

$$I(t) = I_0(t) \exp(-\Lambda(t)), \quad (3)$$

где $I_0(t)$ – интенсивность падающего излучения, $\Lambda(t)$ – полная оптическая толщина плазмы. Скорость испарения материала определяется по уравнению Герца–Кнудсена:

$$u(t) = u(T_s(t)) = \frac{1 - \beta}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi k B T_s}} p_{\text{нас}}(T_s), \quad (4)$$

где $p_{\text{нас}}(T_s)$ – давление насыщенного пара при температуре T_s , β – коэффициент учета обратного потока частиц, возвращающихся на поверхность. Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$p_{\text{нас}}(T_s) = p_b \exp \left[\frac{L_{\text{vap}}}{K_b} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (5)$$

где p_b – давление насыщенного пара при температуре T_b , L_v – удельная теплота парообразования. Для учета влияния плазмы на процесс абляции в модели включено уравнение поглощения излучения в плазме:

$$\Lambda(t) = a \Delta z(t) + b E_a(t), \quad (6)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, определяемые экспериментально.

Коэффициенты a и b были подобраны таким образом, чтобы расчетная эффективность экранирования согласовывалась с экспериментальными данными эффективности плазменной экранировки. Верификация численной модели проводилась путем сопоставления полученных температурных профилей с пороговыми значениями температур для кремния. В частности, при пороговой плотности энергии (около 2 Дж/см²) кремний достигал температуры плавления при этом в исследуемом диапазоне плотностей энергии не достигал критической точки.

2.4.1. Неопределенность измерений

Источники неопределённости в измерениях включают нестабильность энергии лазерного импульса, которая составляет порядка 5%. Для повышения точности измерений применяется усреднение по большому количеству лазерных импульсов. В случаях, когда флуктуации энергии превышали 5% от установленного значения, параметры лазера корректировались для минимизации разброса.

Определение неопределённости плотности энергии лазерного излучения учитывает как погрешность измерения энергии лазерного импульса, так и неопределённость площади лазерного пятна. Эффективная площадь пятна определялась с использованием лазерного профилометра, причём неопределённость измерения составила ~5%. В совокупности с нестабильностью энергии лазерного импульса общая неопределённость плотности энергии составила ~10%.

Основным источником неопределённости в точности позиционирования является погрешность поворота шагового двигателя. Учитывая заявленную точность применяемых двигателей и режимы их работы, неопределённость величины смещения составляет порядка 15%.

2.5. Выводы к главе 2

В данной главе представлены экспериментальные и теоретические методы исследования, разнообразие которых обусловлено необходимостью комплексного анализа образцов в условиях невозможности прямого наблюдения всех процессов, протекающих при наносекундной лазерной абляции. Приведено подробное описание экспериментальных стендов и проведённых модификаций, направленных на повышение точности, гибкости и воспроизводимости исследований:

1. Модернизированы экспериментальные установки для расширения их функциональных возможностей и повышения точности измерений.
2. Спроектирован и собран блок управления координатной системой, обеспечивающий точность позиционирования до 10 мкм, поддержку перемещения по трём координатам и возможность выполнения сложных задач позиционирования.
3. Разработано программное обеспечение для управления процессами обработки, включающее алгоритмы реализации сложных траекторий и режимов работы, адаптированные для прецизионных задач.
4. Создан пользовательский интерфейс, обеспечивающий управление координатной системой, синхронизацию с лазерным устройством и удобство эксплуатации системы.

Эти усовершенствования позволили значительно повысить эффективность и воспроизводимость экспериментов.

Глава 3. Контролируемое осаждение нанокompозитных материалов

В данной главе рассматриваются теоретические аспекты тепломассообмена, возникающие при лазерном синтезе материалов, обладающих супергидрофильными и супергидрофобными свойствами. Анализируются особенности резонансного оптического отклика, включая явление локализованного плазмонного резонанса, обусловленного совпадением частоты падающего излучения с собственной частотой колебаний электронов проводимости в материале. Положение плазмонного резонанса зависит как от типа материала, так и от диэлектрических свойств окружающей среды, включая её комплексную диэлектрическую проницаемость. Так, согласно решению задачи Ми о рассеянии света на сферическом объекте, для наночастиц диаметром ~ 20 нм в вакууме плазмонный резонанс наблюдается при длинах волн 380 нм, 500 нм и 550 нм, если частица состоит из серебра, золота или меди соответственно [101]. В приближении малых размеров коэффициент поглощения света K ансамблем наночастиц с объёмной концентрацией C и длиной волны λ_0 описывается уравнением [102]: $K = \frac{18\pi C \varepsilon_0^{3/2}}{\lambda_0} \times \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_2^2}$, где ε_1 и ε_2 – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости материала частицы, а ε_0 – диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Данное выражение описывает сложную зависимость плазмонного отклика от оптических свойств окружения, включая даже изотропные среды.

Достижение супергидрофильных или супергидрофобных свойств материалов требует целенаправленного изменения морфологии поверхности, включая варьирование пористости, шероховатости и химического состава. Согласно теории Максвелла–Гарнетта [103], изменение пористости покрытия, связанное с варьированием толщины диэлектрического слоя, приводит к сдвигу положения плазмонного резонанса [104]. Дополнительно толщина гидрофобизирующего функционального слоя оказывает влияние на характеристики смачивания [105,106]. Это подчёркивает сложность комбинирования управляемых свойств смачивания и плазмонного резонанса. Влияние наночастиц на кинетику формирования функционального покрытия также существенно: в ряде методов, таких как PECVD, было продемонстрировано, что наличие наночастиц изменяет динамику осаждения материала [4]. Однако существуют подходы, при которых конечные характеристики покрытия остаются независимыми от присутствия наночастиц [107].

С точки зрения химического состава значительную роль играет процесс окисления, который может определять конечные свойства материала. Известно, что плазмонные наночастицы золота могут катализировать окисление кремния при осаждении тонких плёнок. В

данной главе рассматриваются механизмы формирования композитных материалов, обладающих одновременно супергидрофильными и плазмонными свойствами, с акцентом на процесс окисления продуктов лазерной абляции кремния. Ключевым вопросом является определение этапа, на котором происходит окисление: в момент разлёта частиц или в процессе осаждения материала на подложку с плазмонными наночастицами. Вторым сценарий значительно усложняет контроль постоянства химического состава осаждаемых плёнок. Дополнительно анализируются влияние температуры, давления и состава фоновых газа на процессы формирования структур.

3.1. Микрокапельная эмиссия при лазерном осаждении кремния

Процесс лазерного осаждения материалов сопровождается рядом физических явлений, существенно влияющих на формирование покрытий. Одним из наиболее значимых факторов, определяющих качество осаждаемого материала, является эмиссия микрокапель, возникающих в результате лазерной абляции [108]. Наличие микрокапель в составе осаждённого слоя приводит к изменению его морфологии, что отрицательно сказывается на механических, оптических и электрических характеристиках покрытия. Понимание механизмов образования микрокапель и выявление условий, при которых их образование минимизируется, имеет ключевое значение для оптимизации технологии лазерного осаждения.

Морфологические характеристики осажденных наноструктур исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy, СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6700F с разрешающей способностью до 1 нм. На рисунке 3.1 (а, б) представлены результаты СЭМ поверхности кремниевой подложки после осаждения продуктов лазерной абляции в атмосфере аргона при давлении $P = 60$ Па и различной плотности энергии лазерного излучения $\langle F \rangle = 9$ и 17 Дж/см²). Установлено, что при относительно низкой плотности энергии (9 Дж/см²) на поверхности образуется значительное количество микрокапель, превышающее 5×10^4 мм⁻². По грубой оценке, это соответствует эмиссии одной капли в телесный угол $1/400$, что эквивалентно генерации около 2000 капель на один лазерный импульс, или приблизительно одной капле на 40 мкм². Эти значения соответствуют размеру гидродинамической ячейки (см. главу 4).

Оценка характера эмиссии указывает на её связь с развитием гидродинамических неустойчивостей на поверхности расплавленного слоя мишени. В литературе, посвящённой процессам лазерной абляции металлов при наносекундных импульсах [108–111], показано, что

на начальных этапах облучения (первые сотни импульсов) доминирует неустойчивость Рэлей–Тейлора. Однако с увеличением шероховатости поверхности и интенсивности испарения ведущую роль начинает играть неустойчивость Кельвина–Гельмгольца. В условиях рассматриваемых экспериментов скорость накопления кислорода на поверхности мишени невысока, что позволяет исключить влияние неустойчивости Рихтмайера–Мешкова, которая, согласно данным [112], определяет тип микроструктур, формирующихся на поверхности.

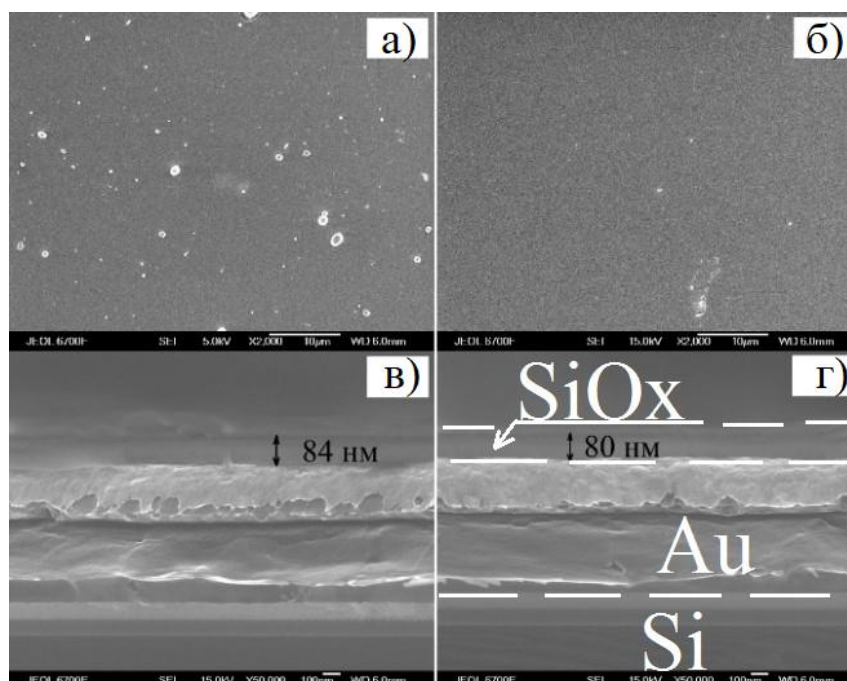


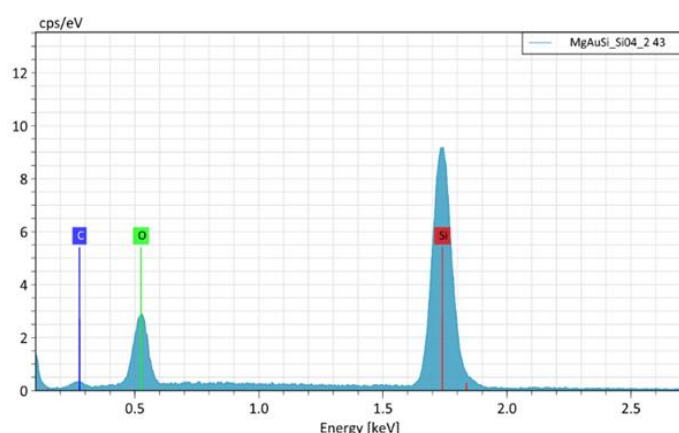
Рисунок 3.1. Результаты SEM анализа пленок, а, в – $N = 40000$, $F = 9$ Дж/см²; б, г – $N = 16000$, $F = 17$ Дж/см². Давление фонового аргона 60 Па

Ввиду исключения последней¹, а также на основании данных работ [113–115], указывающих на то, что режим взрывного вскипания кремния реализуется при значительно более высоких плотностях энергии лазерного излучения², в соответствии с результатами исследований [116,117] нами было продемонстрировано существенное уменьшение эмиссии микрокапель при увеличении плотности энергии лазерного излучения. (Рисунок 3.1, б). Для достоверного сравнения были определены условия синтеза (число лазерных импульсов), обеспечивающие формирование идентичных по толщине плёнок при различных плотностях энергии (9 и 17 Дж/см²), что подтверждено СЭМ–исследованием торцевого слома образца (Рисунок 3.1, в и г).

¹ Интенсивность ударной волны с ростом плотности энергии может только возрастать [158], что будет приводить к большей эмиссии микрокапель.

² Взрывное вскипание также приводит к резкому увеличению выноса капельной фазы при превышении плотности энергии, обеспечивающей разогрев мишени до температур близких к критическим [159].

Дополнительно был проведён энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) состава микрокапель (рисунок 3.2). Установлено, что более 70% их состава составляет кремний, оставшаяся часть представлена кислородом и углеродом. Толщина естественного оксидного слоя кремния составляет около 10 нм, в то время как размеры микрокапель достигают 500 нм (рисунок 1,а). По оценке концентрации кислорода, на его долю, связанную с естественным окислением поверхности капель, приходится около 10% их объёма. Однако реальное содержание кислорода может быть выше, что обусловлено осаждением на капли продуктов абляции, взаимодействующих с фоновым газом (см. п. 3.4). Анализ состава подтверждает гипотезу о прямой эмиссии капель с поверхности мишени, поскольку в противном случае следовало бы ожидать идентичности их состава с основным материалом покрытия.



Элемент	Атомов, %
Углерод	3,09
Кислород	25,7
Кремний	71,21

Рисунок 3.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия анализ микрокапель; давление аргона 60 Па, число импульсов 30000, плотность энергии лазера 17 Дж/см²

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что образование микрокапель обусловлено развитием гидродинамических неустойчивостей на поверхности расплавленного слоя мишени. Оптимизация параметров лазерного воздействия, в частности увеличение плотности энергии лазерного излучения и регулирование состава фоновых газа, позволяет существенно снизить интенсивность эмиссии микрокапель, что, в свою очередь, улучшает однородность и эксплуатационные характеристики получаемых покрытий.

3.2. Влияние условий синтеза на морфологию покрытий

Морфология и состав покрытий, получаемых методом ИЛА, определяются совокупностью параметров, среди которых ключевыми являются плотность энергии лазерного излучения, давление и состав фоновых газа. Рассмотрим влияние этих факторов на характеристики осаждаемых плёнок.

Одним из основных параметров, влияющих на формирование покрытия, является плотность энергии лазерного излучения. Экспериментальные исследования показывают, что увеличение плотности энергии приводит к изменениям в микроструктуре плёнок. При сравнительно низкой плотности энергии (~ 8 Дж/см²) морфология покрытия характеризуется относительно крупными и неоднородными зёрнами. Однако при увеличении этого параметра до 16 Дж/см² структура становится значительно более однородной, а размеры зёрен уменьшаются (рисунок 3.3). Этот эффект обусловлен повышенной кинетической энергией частиц, что способствует их интенсивному испарению, высокой мобильности и равномерному распределению на подложке. Полученные результаты согласуются с данными работы [118], в которой исследовалось влияние плотности энергии на осаждение двумерных плёнок. Сообщалось, что оптимальный диапазон плотностей энергии способствует улучшению кристалличности и снижению шероховатости покрытий. Аналогичные выводы были сделаны в работе [119], где при увеличении плотности энергии с 70 до 100 мДж/см² наблюдалось повышение однородности и кристалличности MoS₂-плёнок, тогда как превышение 110 мДж/см² приводило к разрушению их структуры из-за чрезмерной кинетической энергии частиц.

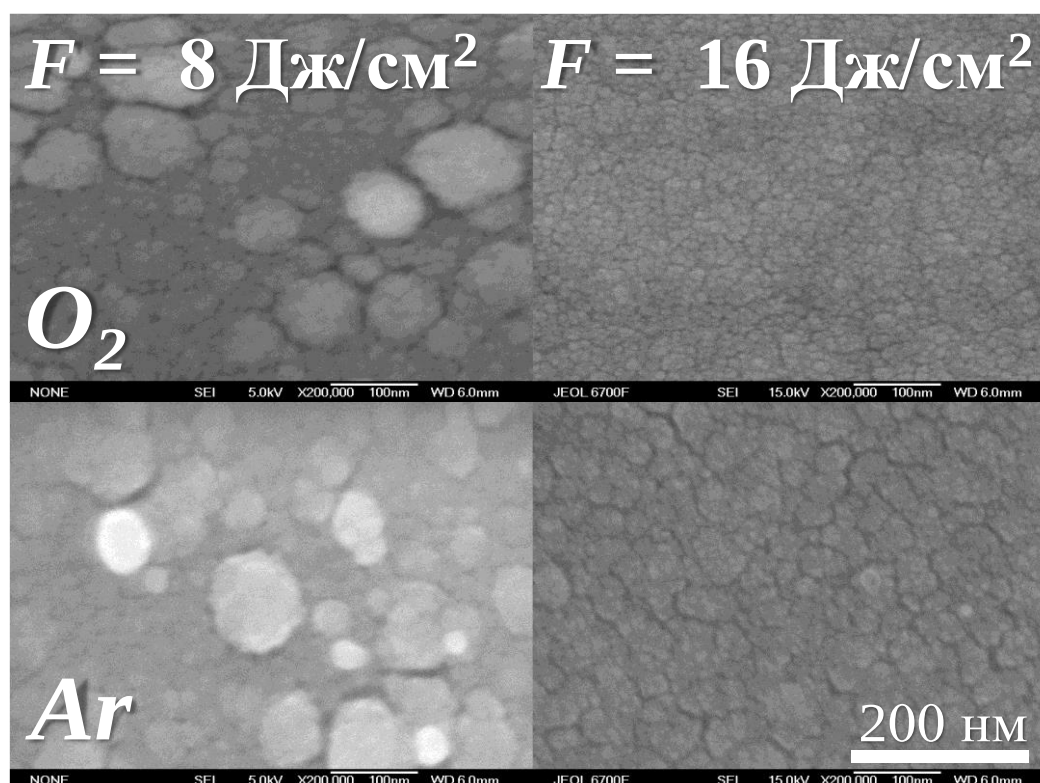


Рисунок 3.3. СЭМ снимки поверхности пленок, осажденных в аргоне (в, г) и кислороде (а, б). Плотность энергии лазера 8 Дж/см² (а, в) и 16 Дж/см² (б, г). Давление 60 Па

Давление фоновых газа оказывает существенное влияние на кинетическую энергию частиц, их взаимодействие в плазменном факеле и, как следствие, на морфологию осаждаемых покрытий. При низком давлении (~ 2 Па) лазерный факел свободно расширяется, что позволяет

частицам сохранять высокую скорость и энергию. В этих условиях формируются плотные и однородные покрытия (рисунок 3.4), поскольку высокая кинетическая энергия частиц способствует их быстрому осаждению и снижает вероятность столкновений в факеле. При увеличении давления до 60 Па значительно возрастает частота столкновений частиц с молекулами газа, что приводит к снижению их кинетической энергии. В результате процесс осаждения замедляется, увеличивается неоднородность покрытия, а его плотность снижается. При дальнейшем повышении давления перераспределение энергии в факеле оказывает дополнительное влияние на формирование структуры покрытия.

Полученные результаты согласуются с работой [120], где исследовались механизмы торможения частиц при различных значениях фонового давления, а также его влияние на процессы десорбции при формировании оксидов кремния. В диапазоне 0,01–10 Па было установлено, что при повышении давления существенно снижается скорость осаждения, а покрытие становится менее однородным. В работе [121] продемонстрировано, что увеличение давления кислорода до 5 мбар способствует формированию нанокристаллических плёнок VO_2 за счёт замедления частиц и их более равномерного распределения на подложке.

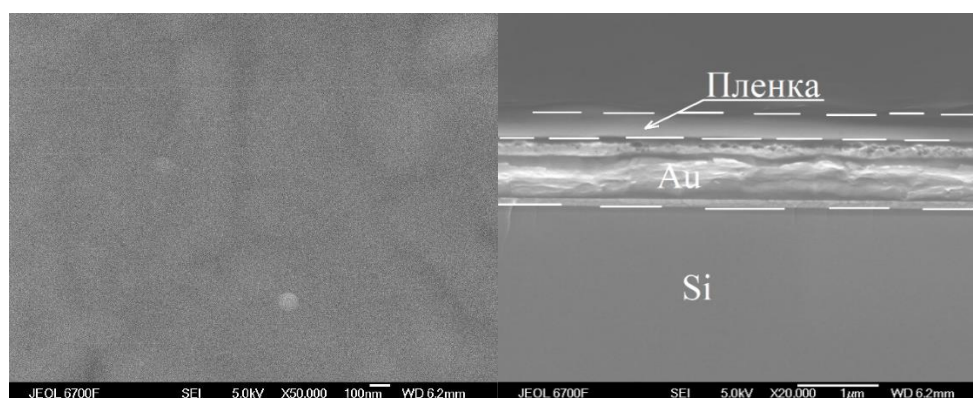


Рисунок 3.4. СЭМ снимок поверхности и торцевого слома пленки, осажденной в воздухе. Давление 2 Па, число импульсов 20000, плотность энергии лазера 16 Дж/см²

Состав фонового газа оказывает значительное влияние на химический состав, толщину и структуру покрытий. В частности, увеличение парциального давления кислорода при общем давлении 60 Па приводит к увеличению толщины покрытия с 83 до 189 нм (рисунок 3.5). Этот эффект обусловлен ростом доли окисленных фаз в составе покрытия, которые характеризуются меньшей плотностью по сравнению с исходным материалом. Несмотря на неизменную массу осаждаемых частиц, снижение плотности слоя связано с замещением исходных фаз менее плотными окисленными структурами. Кроме того, присутствие кислорода в газовой фазе способствует реакциям окисления частиц в факеле, что приводит к изменению фазового состава покрытия.

Подобные эффекты были описаны в работе [122], где установлено, что парциальное давление кислорода оказывает значительное влияние на фазовый состав и микроструктуру плёнок. Эти результаты также согласуются с выводами [121], где высокое давление кислорода (до 5 Па) способствовало формированию нанокристаллических структур, а увеличение содержания кислорода изменяло морфологию покрытий за счёт изменения процессов агрегации частиц.

Таким образом, морфология и состав покрытий, осаждаемых методом ИЛА, зависят от комплекса параметров. Оптимизация плотности энергии лазерного излучения, давления и состава фоновых газа позволяет целенаправленно изменять структуру и физико-химические свойства получаемых плёнок, что открывает широкие возможности для их применения в различных технологических областях.

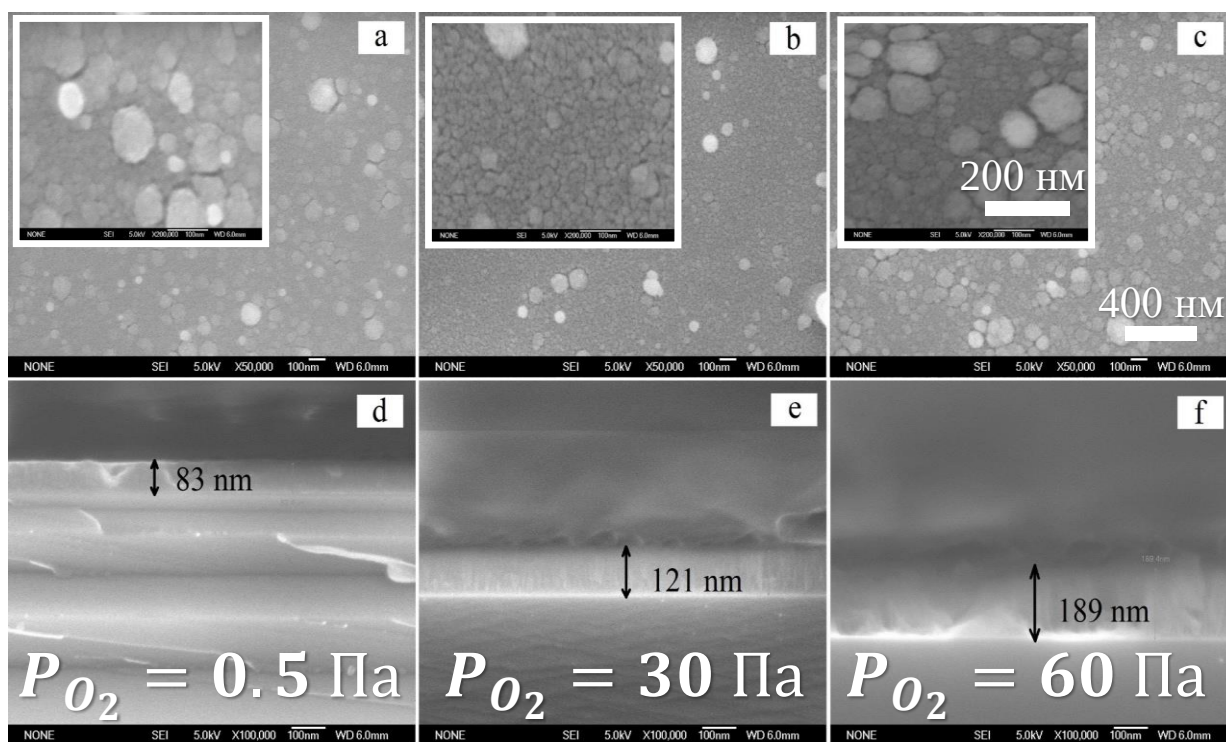


Рисунок 3.5. Снимки СЭМ поверхности (верхний ряд) и торцевого слома (нижний ряд), а – аргон, б – смесь аргона и кислорода в соотношении 1 к 1, в – кислород. Плотность энергии лазера 8 Дж/см², общее давление фоновых газа 60 Па, число импульсов 30000

3.3. Влияние температуры на толщину и морфологию покрытий

Определение толщины пленок осуществлялось методом СЭМ-анализа торцевого слома. Для этого образцы подвергались охлаждению до температуры жидкого азота, после чего разламывались, а исследование структуры проводилось в области образовавшегося излома. Дополнительно проводились измерения с использованием спектрального и сканирующего

эллипсометров, разработанных и изготовленных в Институте физики полупроводников СО РАН, что обеспечивало прецизионное определение толщины и оптических параметров пленок.

Анализ влияния толщины осаждаемых покрытий показал, что этот параметр зависит как от расстояния до центральной оси лазерного пучка, так и от температуры подложки (Рисунок 3.6). Толщина плёнки измерялась двумя методами: спектральной эллипсометрией (сплошные линии на графике) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по торцевому слою образцов (точки на графике). Исследования выявили две ключевые закономерности: линейное уменьшение толщины покрытия с увеличением расстояния от центральной оси лазерного пучка и снижение общей толщины плёнки при росте температуры подложки.

При низком давлении (~ 2 Па) частицы в плазменном факеле движутся преимущественно по баллистическим траекториям, формируя узкий угловой конус. Поскольку толщина покрытия пропорциональна плотности частиц, её уменьшение с увеличением расстояния от оси носит линейный характер.

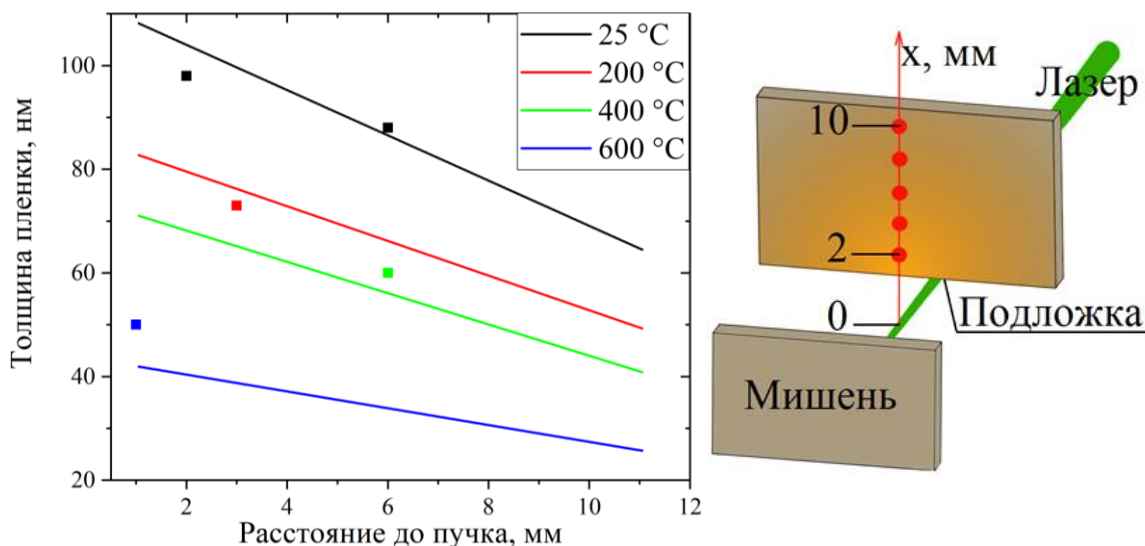


Рисунок. 3.6. Зависимость толщины пленки от расстояния до пучка, полученная методом эллипсометрии, точками обозначены результаты СЭМ анализа толщин торцевого слоя

Установлено, что при повышении температуры подложки в диапазоне 20–600 °C происходит уменьшение толщины покрытий. Это связано с совокупным воздействием термических процессов, таких как термическая десорбция, усиление диффузии адатомов, перераспределение вещества и переходы между различными режимами роста.

Термическая десорбция оксидов кремния может быть исключена из рассмотрения поскольку. При температурах ниже 900 °C этот процесс замедлен из-за высокой энергии активации (~ 3.54 эВ), что препятствует испарению атомов. Однако при превышении этого порога интенсивность испарения резко возрастает, так как преодолевается энергетический барьер для сублимации кластеров SiO [120]. Это особенно выражено в тонких покрытиях, где

атомы поверхности менее связаны с соседними атомами и, следовательно, более подвержены испарению. В результате происходит уменьшение массы покрытия и его локальное истончение. Быстрая десорбция в областях с высокой концентрацией атомов также приводит к образованию неоднородностей, ухудшая равномерность слоя.

Повышенная температура активизирует поверхностную диффузию адатомов, что способствует перераспределению материала. Согласно [123], увеличение кинетической энергии частиц позволяет атомам активно перемещаться по поверхности, стремясь к более стабильным энергетическим зонам, таким как ступени или края кластеров. Этот процесс, известный как коарсирование, приводит к укрупнению нуклеационных центров и перераспределению вещества в покрытии.

Молекулярно–динамическое моделирование, проведённое в работе [122], демонстрирует, что длина поверхностной диффузии увеличивается с ростом температуры, а энергия активации этого процесса составляет $\sim 0,97$ эВ. В результате формируются более плотные и стабильные зоны, что приводит к локальному истончению покрытия. Активная диффузия также способствует сглаживанию поверхности, улучшая её морфологию.

При повышении температуры синтеза наблюдается переход от двумерного послойного роста (layer-by-layer) к трёхмерному островковому механизму. Этот процесс, начинающий доминировать при температурах выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, сопровождается значительными изменениями морфологии покрытий. В исследовании [118] показано, что при высоких температурах формируются отдельные удлинённые островки вместо непрерывных плёнок. Эти изменения обусловлены усилением капиллярных сил и повышенной подвижностью атомов, что снижает плотность и равномерность покрытия. Переход к трёхмерному росту приводит к снижению средней толщины покрытия и ухудшению его однородности. Взаимодействие капиллярных и диффузионных процессов вызывает разуплотнение структуры, способствуя формированию менее однородных покрытий.

Температура синтеза также влияет на степень кристалличности покрытий. При температурах около $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируются преимущественно аморфные плёнки с гладкой поверхностью. Однако при дальнейшем повышении температуры до $584\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается переход к поликристаллической структуре с выраженной зернистостью и увеличенной шероховатостью поверхности. Это связано с возрастанием подвижности атомов, что приводит к укрупнению зерен и агломерации материала [118]. Более тонкие слои кристаллизуются при меньших температурах, поскольку обладают повышенной термодинамической чувствительностью.

Полученные результаты согласуются с работой [124], в которой показано, что при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ усиленная подвижность адатомов способствует формированию

гладких и высокоориентированных плёнок. Это подчёркивает необходимость контроля температуры подложки для получения покрытий с заданными свойствами.

3.4. Влияние условий синтеза на состав покрытий

Исследовано влияние состава и давления фонового газа на стехиометрию покрытий, полученных методом осаждения продуктов лазерной абляции монокристаллического кремния. Осаждение проводилось в атмосфере смеси аргона и кислорода при фиксированном парциальном давлении кислорода 0,5 Па, в то время как парциальное давление аргона варьировалось в диапазоне от 0 до 60 Па. Также было исследовано влияние температуры фонового газа в диапазоне от 20 до 600 °С при осаждении в воздухе при давлении 2 Па. Как показали предыдущие исследования, данный метод позволяет точно оценивать стехиометрию материалов. Данные о содержании кислорода, полученные с использованием Фурье ИК-спектроскопии, были верифицированы более сложными методами, такими как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS, SPCS PHOIBOS 100) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX, Quantax 200), для плёнок, осаждённых при давлении фонового газа 2 Па (рисунок 3.7).

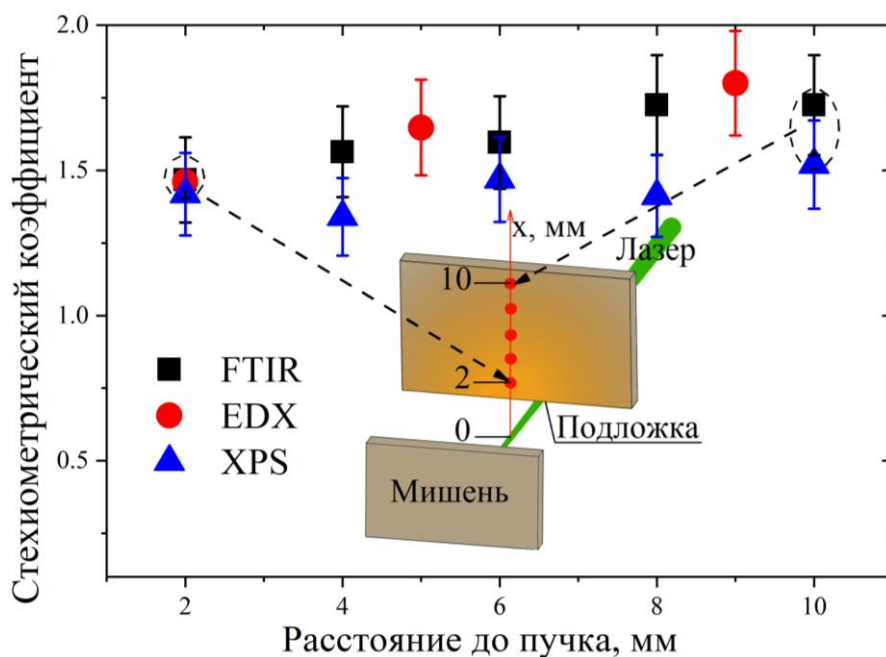


Рисунок 3.7. Сопоставление стехиометрического коэффициента для плёнок, синтезированных в воздухе; давление 2 Па, число импульсов 40000, плотность энергии лазера 16 Дж/см²

Плёнки осаждались на кремниевые подложки с золотым покрытием для анализа методом EDX. Толщина золотого слоя превышала проникающую способность метода EDX, что позволяло корректно измерять состав плёнки. Несмотря на различия в проникающей способности, все три

методики (FTIR, XPS, EDX) показали согласующиеся результаты, подтверждающие равномерное распределение кислорода по всей глубине плёнки.

Результаты анализа спектров Фурье ИК-спектроскопии выявили наличие характерного высокочастотного плеча в спектрах поглощения (рисунок 3.8), которое соответствует смещению атомов кремния и кислорода в противофазе. Появление этого плеча указывает на превышение степени окисления значения 1,2, что подтверждает высокую интенсивность окислительных процессов в заданных условиях синтеза.

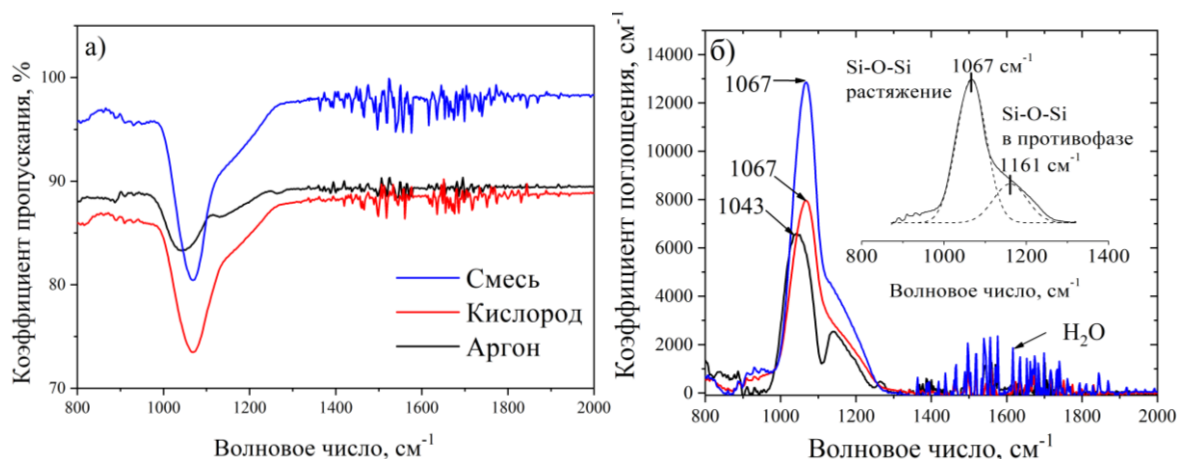


Рисунок 3.81. Спектры пропускания пленок SiO_x, синтезированных в различных средах. На вставке разложение спектра поглощения пленки, синтезированной в кислороде

Состав и температура фоновых газов оказывают значительное влияние на степень окисления покрытий. Парциальное давление кислорода является основным фактором, определяющим стехиометрию формируемых плёнок. Как показано на рисунке 3.9, а, изменение давления кислорода приводит к резким скачкам степени окисления, что связано с высокой реакционной способностью кислорода и сложностью контроля протекающих процессов.

Для более плавного регулирования степени окисления покрытий необходимо поддерживать постоянное парциальное давление кислорода, одновременно увеличивая общее давление фоновых газов за счёт введения инертного компонента, например аргона. Повышение давления приводит к сжатию лазерного факела, что увеличивает его температуру и изменяет динамику взаимодействия частиц плазмы с молекулами газовой среды. Это способствует интенсификации химических реакций в газовой фазе, повышая степень окисления продуктов абляции. Однако сжатие факела приводит к снижению кинетической энергии частиц и уменьшению их дальности разлёта, что может негативно сказаться на равномерности осаждаемых покрытий и эффективности синтеза.

Температура области синтеза также оказывает значительное влияние на степень окисления. Увеличение температуры фоновых газов с 20 до 600 °С приводит к росту стехиометрического коэффициента покрытий с 1,4 до 2 (Рисунок 3.9, б). Это обусловлено

катализом химических реакций между продуктами абляции и молекулами кислорода, а также снижением вероятности рекомбинации частиц. Повышенная температура способствует формированию более плотных и равномерных покрытий.

Сравнительный анализ показал, что покрытия, синтезированные при температуре 600 °С, обладают более высокой степенью окисления по сравнению с покрытиями, полученными при комнатной температуре с последующим отжигом при 600 °С. Это связано с тем, что при термическом отжиге окислению подвергаются преимущественно верхние слои покрытия, контактирующие с кислородом, тогда как нижние слои остаются менее окисленными. Таким образом, высокая температура области синтеза играет ключевую роль в обеспечении полного окисления продуктов абляции непосредственно в газовой фазе.

Результаты исследования показывают, что состав и температура фонового газа являются ключевыми параметрами, определяющими степень окисления покрытий. Контроль температуры позволяет добиться более равномерного окисления, минимизировать резкие скачки стехиометрии и повысить качество формируемых слоёв.

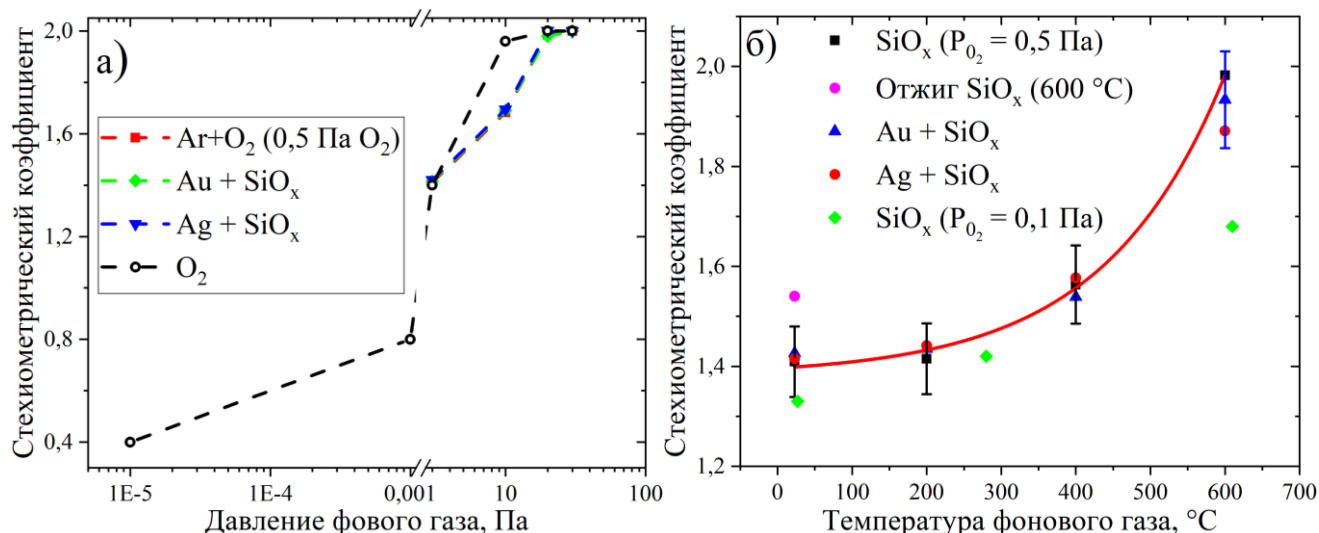


Рисунок 3.9. Зависимость степени окисления композитных материалов на основе Ag, Au и субоксида кремния от давления и температуры области синтеза

3.5. Механизм окисления продуктов абляции кремния при осаждении

Оптические свойства наночастиц благородных металлов активно изучаются на протяжении нескольких десятилетий [125,126]. Развитие современных оптических технологий и телекоммуникационных систем требует создания новых материалов для устройств активной и пассивной фотоники, включая волноводы, интерферометры и переключатели. Перспективным направлением является использование нанокompозитных пленок, содержащих металлические

наночастицы, такие как золото [127,128], серебро [129] и медь [130], внедренные в диэлектрическую матрицу. Для получения таких нанокомпозитных покрытий применяются различные технологии, включая распыление [131,132], методы на основе коллоидных растворов [133], ионную имплантацию [134], а также гибридные подходы, такие как комбинирование плазменно–усиленного химического осаждения из паровой фазы (PECVD) и распыления [135].

Наночастицы благородных металлов, встроенные в диэлектрическую матрицу, демонстрируют выраженные оптические резонансы в видимом диапазоне. При возбуждении электромагнитным излучением они проявляют эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), который возникает в результате коллективных колебаний электронов проводимости. Резонансное возбуждение ЛППР приводит к селективному поглощению фотонов и значительному усилению локальных электромагнитных полей вблизи наночастиц. Длина волны ЛППР определяется рядом факторов, включая размер, форму, межчастичное распределение, объемную долю металла и диэлектрическую проницаемость матрицы, в которой находятся наночастицы. Одним из способов управления положением ЛППР является формирование нанооболочек, например, нанесение слоя кремния на наночастицы золота приводит к заметному красному смещению резонанса, что позволяет его точную настройку [136].

В работе [137] исследуется изменение плазмонного резонанса за счет варьирования геометрии частиц и формирования нанооболочек кремния. Было установлено, что при увеличении диаметра наночастиц от 20 до 80 нм экстинкция значительно возрастает, а вклад рассеяния в экстинкцию существенно усиливается. Так, для золотых наночастиц диаметром ~40 нм поперечное сечение поглощения на несколько порядков выше, чем у флуоресцентных красителей. Однако изменение размера наносфер не позволяет гибко настраивать положение пика плазмонного резонанса: его красное смещение при увеличении размера сфер с 20 до 80 нм составляет всего 30 нм (от 520 до 550 нм), что ограничивает их применение в биосенсорах, так как в диапазоне 500–600 нм гемоглобин обладает сильным поглощением. Использование кремниевых нанооболочек вокруг золотых частиц позволяет добиться большего красного смещения. Настройка положения пика поглощения осуществляется путем регулирования толщины оболочек: уменьшение толщины приводит к смещению резонанса в сторону более длинных волн.

Наночастицы золота на нанокристаллическом кремнии широко применяются для повышения биосовместимости подложек, так как их электрохимический потенциал составляет +0,332 мВ, а поверхностная энергия около 25 эрг/см², что соответствует значениям, характерным для живых тканей. Важную роль играет ориентация нанокристаллитов золота на поверхности

нанокристаллического кремния. Поверхность Au(111)/nc-Si обладает более высокой плотностью атомов по сравнению с Au(100), что способствует более эффективному прикреплению биомолекул. Наночастицы серебра, осажденные на нанокристаллический кремний, проявляют выраженные антимикробные свойства, что делает их перспективными для медицинских применений [138].

Наночастицы золота, внедренные в аморфную кремниевую матрицу, могут быть использованы в тонкопленочных солнечных элементах. В таких системах наночастицы обеспечивают эффективное управление пространственным распределением электромагнитного поля в слое гидрогенизированного аморфного кремния, что способствует повышению эффективности преобразования солнечной энергии [139]. В ряде работ сообщается о проникновении наночастиц золота внутрь слоя диоксида кремния [140]. Данный процесс затрудняет их удаление механическим способом. В эксперименте коллоидные наночастицы золота наносили на поверхность SiO₂, после чего проводили термообработку при 1000 °C в течение 100 минут. В результате наночастицы погружались в толщу слоя SiO₂, оставляя на поверхности поры диаметром около 20 нм, несмотря на исходный размер частиц ~40 нм. Предполагается, что механизм проникновения связан с окислительно-восстановительной реакцией, протекающей с участием золота. Образование пор сопровождается их сужением, что объясняется окислением стенок. Глубину проникновения можно контролировать за счет времени отжига или состава фоновой газовой среды. Например, отжиг в атмосфере азота не приводит к образованию пор, что может свидетельствовать о возможном азотировании поверхности.

Наноматериалы не только открывают перспективы для создания новых функциональных покрытий и оптических устройств, но и находят применение в биомедицине. Металлические наночастицы, обладая высокой удельной поверхностью и специфической кристаллографической структурой, демонстрируют повышенную химическую активность. Особое внимание уделяется наночастицам серебра, обладающим выраженными антибактериальными свойствами. В исследовании [65] показано, что бактерицидные свойства наночастиц зависят от их размера: наиболее эффективными оказываются частицы диаметром 1–10 нм, которые способны проникать в бактериальные клетки. Помимо антибактериального действия, наночастицы серебра обладают уникальными оптоэлектронными свойствами, обусловленными локализованным поверхностным плазмонным резонансом.

Различные формы и размеры наночастиц серебра демонстрируют значительное усиление электромагнитного поля, достигающее порядка 10^{14} – 10^{15} раз. Это позволяет применять их для усиления рамановских сигналов в спектроскопии комбинационного рассеяния (SERS). Локализованный плазмонный резонанс существенно повышает чувствительность SERS–

спектроскопии, делая возможным детектирование одиночных молекул [141]. Обнаружение различных биомолекул с использованием плазмонных сенсоров является одной из перспективных областей исследований, так как плазмонные свойства серебряных наночастиц активно способствуют увеличению интенсивности комбинационного рассеяния света. За счет их адсорбции на специфических зонах наночастиц (так называемых «горячих точках») наблюдается значительное усиление сигнала, достаточное для обнаружения единичных молекул [142].

Гипотеза о локализации процесса окисления на подложке была проверена с использованием наночастиц благородных металлов – золота и серебра, обладающих различной каталитической активностью. Предполагалось, что золото, известное своей высокой каталитической способностью, усилит процессы окисления на поверхности подложки, в то время как серебро, характеризующееся меньшей активностью, будет служить контрольным образцом. Для проверки этой гипотезы наночастицы покрывались слоем субоксида кремния, а синтез проводился при фиксированном парциальном давлении кислорода (0,5 Па) с варьированием температуры и общего давления фоновых газов.

Для исключения влияния размеров наночастиц на результаты эксперимента синтезированные наночастицы золота и серебра имели одинаковые размеры, что было достигнуто оптимизацией параметров синтеза, включая температуру, количество лазерных импульсов и расстояние до центра лазерного пучка. На рисунке 3.10 представлены СЭМ-снимки наночастиц серебра и золота, осаждённых на подложке при различных расстояниях от центра лазерного воздействия. Оптимальные параметры синтеза наночастиц серебра составили: температура 250 °С, количество лазерных импульсов – 5000, расстояние до центра лазера – 8 мм. Для золота аналогичные параметры составили 500 °С, 1500 импульсов и 4 мм соответственно.

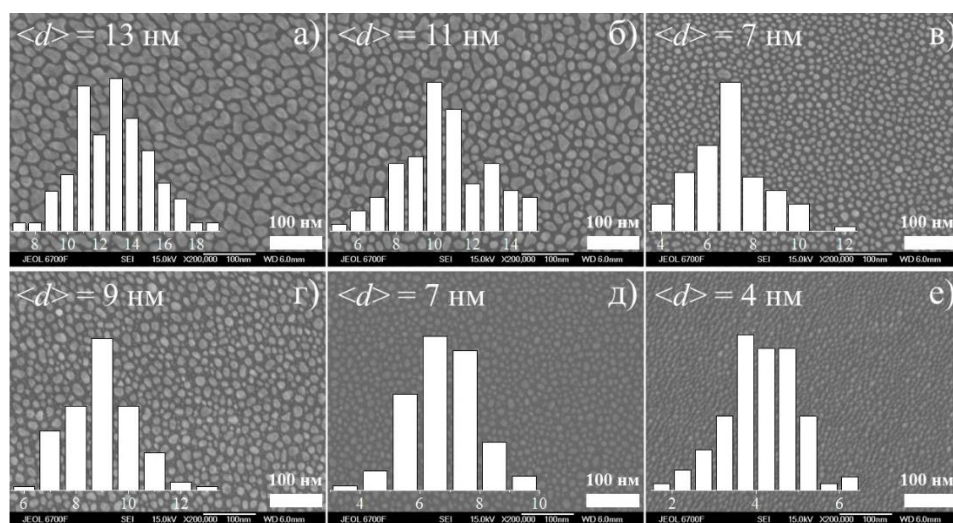


Рисунок 3.10. СЭМ снимки наночастиц; а–в – наночастицы серебра, г–е, – наночастицы золота, на расстоянии соответственно 1, 4, 8 мм от центра лазерного пучка вдоль центра подложек

Для исследования влияния наночастиц на оптические и физико–химические свойства покрытий использовались методы эллипсометрии и спектрального анализа. Коэффициент преломления, чувствительный к изменениям морфологии и стехиометрии субоксида кремния, изменялся в диапазоне $n = 1,6–1,4$ при изменении стехиометрического параметра x от 1,4 до 2, что подтверждает влияние условий синтеза на оптические характеристики покрытия. Однако результаты анализа плазмонного резонанса оказались неожиданными. Вместо предполагаемого сдвига плазмонного пика в коротковолновую область, который должен был сопровождать снижение диэлектрической постоянной среды, было зафиксировано смещение пика в длинноволновую область (~ 30 нм, Рисунок 3.11). Наблюдаемое красное смещение может быть обусловлено несколькими факторами: локальными неоднородностями структуры покрытия, такими как пористость или дефекты, которые снижают эффективную диэлектрическую постоянную среды; а также локальным окислением субоксида, что приводит к увеличению диэлектрической проницаемости.

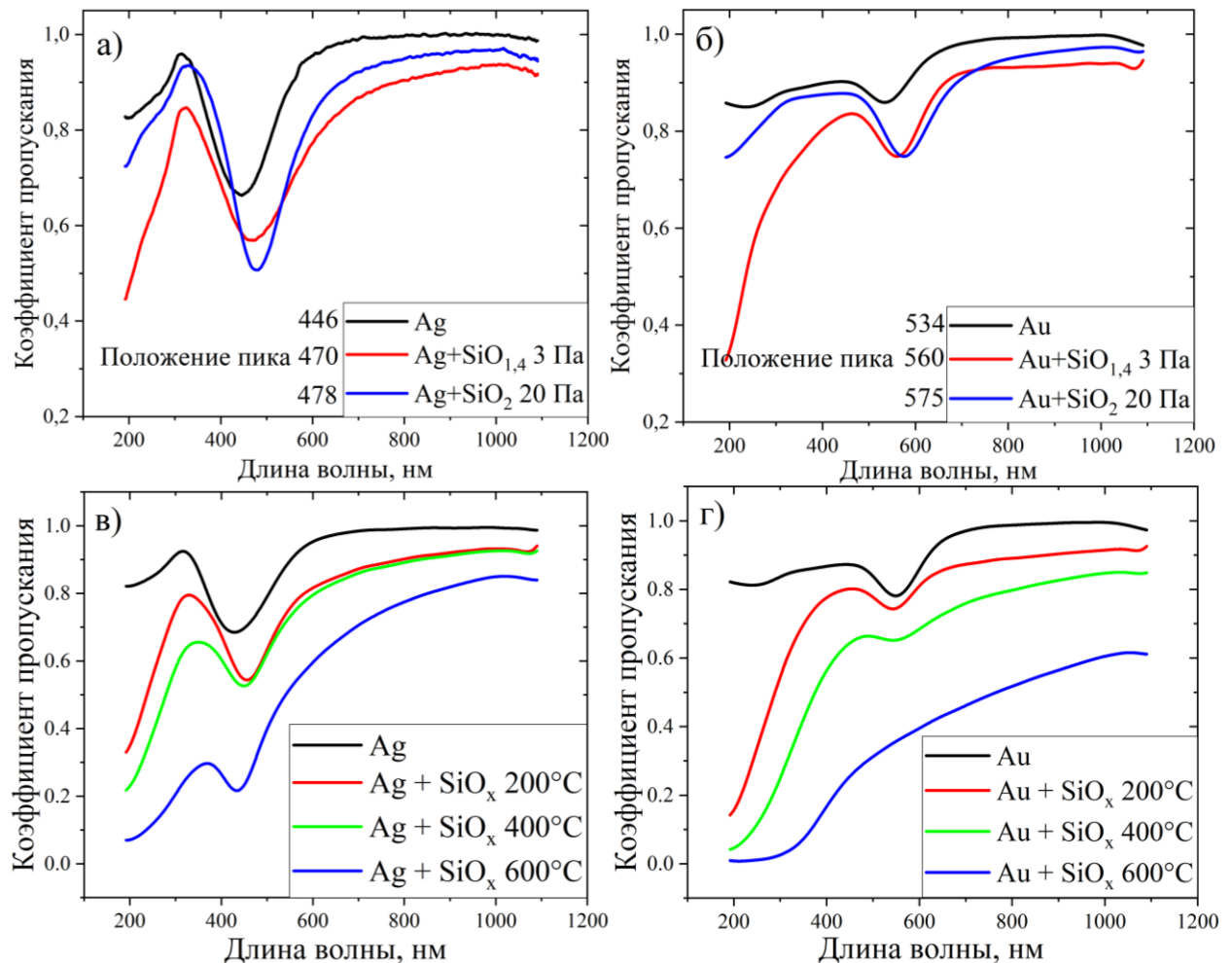


Рисунок 3.11. Оптические спектры наночастиц Au (б, г) и Ag (а, в) покрытые субоксидом кремния; а), б) – синтез субоксида при разном фоновом давлении аргона; в), г) – при различной температуре области синтеза; спектры получены в точках поверхности с наночастицами равного размера

Результаты FTIR-анализа показали, что присутствие наночастиц золота и серебра на подложке не оказывает значительного влияния на степень окисления покрытий. Это свидетельствует о том, что основной процесс окисления происходит на этапе разлёта продуктов абляции в газовой фазе, а не на поверхности подложки. В пользу этого также говорит выраженная зависимость степени окисления от состава и давления фонового газа, а также температуры области синтеза, тогда как каталитические свойства подложки оказывают лишь второстепенное влияние. Проведённое исследование подчеркнуло ключевую роль параметров газовой среды – её состава, давления и температуры – в управлении характеристиками покрытий. Учитывая влияние таких факторов, как сжатие плазменного факела и локальные изменения диэлектрической среды, можно целенаправленно оптимизировать процессы синтеза для разработки нанокompозитных материалов с заданными функциональными свойствами, включая их оптические и механические характеристики.

3.6. Выводы к Главе 3

В данной главе проведен детальный анализ факторов, влияющих на процесс лазерного осаждения покрытий с управляемыми оптическими, химическими и морфологическими характеристиками. Рассмотрены механизмы формирования покрытий, включая влияние плотности энергии лазерного излучения, давления и состава фонового газа, а также температуры области синтеза. Проведенные эксперименты позволили установить основные закономерности, определяющие морфологию, толщину, степень окисления и структуру осаждаемых плёнок.

1. Увеличение с 9 до 17 Дж/см² плотности энергии лазерного излучения при синтезе плёнок кремния способствует снижению количества микрокапель на поверхности подложки. Кроме того, независимо от сорта газа (аргон или воздух) формируются более однородные покрытия с меньшей зернистостью.
2. Исследовано влияние температуры синтеза на толщину и структуру плёнок субоксид кремния. Установлено, что повышение температуры подложки с 20 до 600 °С приводит к уменьшению толщины покрытий с 25 до 100 нм (на расстоянии 2 мм от оси лазера) за счёт усиления диффузии адатомов.
3. Выявлено, что повышение температуры области синтеза более эффективно способствует окислению плёнок, осажденных при абляции кремния, по сравнению с термообработкой (вакуумным отжигом) после осаждения. Рост температуры синтеза с 20 до 600 °С позволил

повысить степень окисления композитного материала с 1,4 до 2. Отжиг при 600 °С повысил степень окисления с 1,4 до 1,55.

4. Показано, что каталитическое окисление на подложке с использованием наночастиц благородных металлов не оказывает значительного влияния на химический состав покрытий, осажденных при абляции чистого кремния, что подтверждает гипотезу о преобладании газофазного механизма окисления.
5. Исследования плазмонного резонанса композитных покрытий на основе субоксида кремния и наночастиц серебра и золота выявили его зависимость от локальной диэлектрической среды и морфологии покрытия. Показано, что изменения в стехиометрии субоксида кремния приводят к неожиданному красному смещению плазмонного пика, что может быть связано с изменением локальных оптических свойств среды.

Глава 4. Создание бифильных покрытий методом лазерной абляции

Современные технологии и материалы требуют разработки покрытий с управляемыми свойствами смачивания, поскольку гидрофильные, гидрофобные и бифильные поверхности находят широкое применение в промышленных и научных областях. Контроль смачиваемости позволяет оптимизировать теплообменные процессы, предотвращать образование льда, снижать гидродинамическое трение, а также разрабатывать самоочищающиеся и антиадгезионные покрытия.

Одним из перспективных методов модификации поверхностей является лазерная обработка, позволяющая управлять морфологией материала и формировать наноструктуры с заданными физико–химическими свойствами [143]. В частности, черный кремний (b-Si), полученный методом лазерного структурирования, характеризуется высокой поглощающей способностью (~90 % в широком спектральном диапазоне) и может демонстрировать супергидрофильные или супергидрофобные свойства в зависимости от параметров обработки. Другим классом функциональных покрытий являются наноструктурированные оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , отличающиеся высокой прозрачностью, химической стабильностью и управляемой смачиваемостью. Несмотря на достигнутые успехи в создании покрытий с экстремальными свойствами смачивания, остаётся ряд нерешённых вопросов, связанных с их устойчивостью, воспроизводимостью и контролируемостью процесса формирования.

В данной главе рассматривается процесс создания покрытий с управляемыми гидрофильными и гидрофобными свойствами, включая материалы с высокой прозрачностью или высокой поглощающей способностью. В зависимости от условий синтеза, предполагалось получение супергидрофильных покрытий с коэффициентом пропускания более 60% либо высокопоглощающих структур с коэффициентом поглощения свыше 90% в видимом и инфракрасном диапазонах. Для этого были выполнены синтез прозрачных покрытий на основе оксида алюминия, а также проведена лазерная обработка кремния для формирования структур с высокой поглощающей способностью. Проведён комплексный анализ процесса формирования наноструктурированных поверхностей, включая оптимизацию параметров обработки и исследование механизмов их образования. Найдены условия лазерного воздействия, обеспечивающие формирование покрытий с заданными характеристиками, и выполнен анализ их физико–химических свойств. Полученные результаты позволяют оценить перспективы применения данных покрытий в различных технологических областях.

4.1. Влияние фоновых условий на свойства смачивания материала

Исследован лазерный синтез наноструктур оксида алюминия методом ИЛА алюминия в кислородсодержащем фоновом окружении при различном давлении. Полученные покрытия обладают высокой прозрачностью и супергидрофильностью, а их морфология существенно варьируется в зависимости от условий синтеза.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 4.1) показал, что осаждённые покрытия характеризуются зернистой структурой, причем изменение морфологии поверхности обусловлено конкурирующими процессами. Увеличение давления кислорода приводит к формированию ударных волн в плазменном факеле, сопровождающихся локальным повышением давления и температуры в зоне фронта волны. Это способствует усилению окислительных реакций, протекающих преимущественно в фазе разлёта факела. Однако рост давления с 20 до 140 Па вызывает сокращение зоны разлёта (почти вдвое), что снижает количество частиц, осаждающихся на подложку, и замедляет формирование покрытия. Оптимальное соотношение между интенсивностью окисления и эффективностью осаждения достигается при давлении около 80 Па, при котором формируется развитая микроструктура с шероховатостью $R_a = 21$ мкм и $R_q = 4$ мкм. Структурированная поверхность способствует высокой плотности активных центров, способных связывать гидроксильные группы, что и обуславливает изначальную супергидрофильность покрытия.

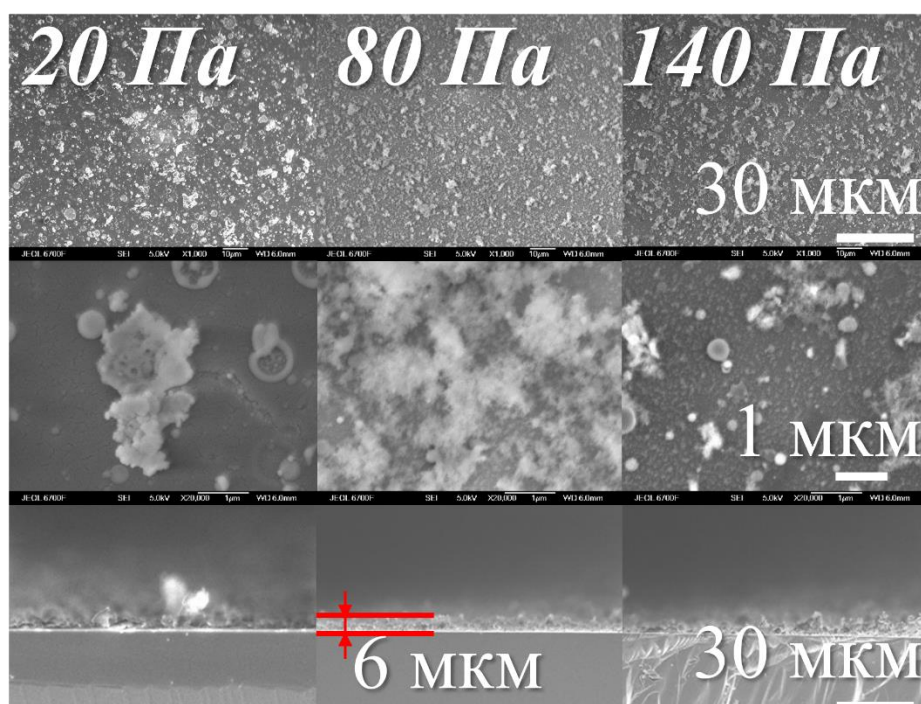


Рисунок 4.1. СЭМ–изображение поверхности и сечения покрытий, синтезированных при разном фоновом давлении; нижний ряд – СЭМ торцевого слома образцов

Методом сидячей капли измерены статические краевые углы смачивания (Рисунок 4.2, а). Установлено, что для исходных подложек угол составляет около 90° , тогда как после осаждения снижается до менее чем 5° , что подтверждает супергидрофильность покрытий. Однако спустя 30 дней хранения на воздухе наблюдается увеличение угла смачивания ($>100^\circ$), связанное с абсорбцией органических соединений из окружающей среды. При этом покрытия, полученные при более низком давлении (20 Па), изначально менее гидрофильны вследствие менее развитой морфологии.

Анализ оптических спектров (Рисунок 4.2, б), полученных сразу после осаждения, выявил немонотонное поведение коэффициента пропускания при изменении давления фонового кислорода: минимальные значения наблюдаются при 80 Па, что связано с увеличением шероховатости и, как следствие, усиленным рассеянием света. Дополнительное увеличение числа лазерных импульсов, сопровождающееся ростом толщины покрытия, также снижает коэффициент пропускания.

Анализ результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что при оптимальном давлении кислорода (~ 80 Па) отношение кислорода к алюминию составляет $\approx 3:1$. Повышенное содержание кислорода, вероятно, связано с абсорбцией молекул воды, однако сравнительный анализ с литературными данными и предыдущими исследованиями подтверждает формирование стабильного оксида алюминия.

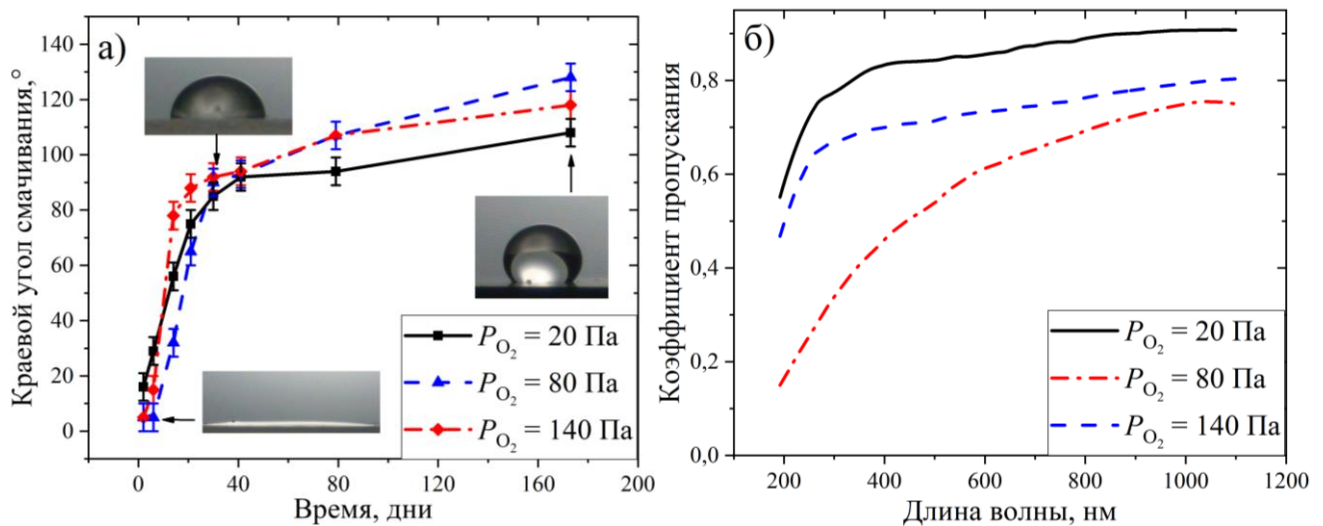


Рисунок 4.2. Эволюция контактного угла смачивания с течением времени (а), зависимость коэффициента пропускания образцов от давления фонового кислорода (б), число актов абляции $N = 40000$. Адаптировано из [144]

Таким образом, лазерный синтез в фоновом кислороде при давлении 80 Па обеспечивает получение прозрачных оксидных покрытий с выраженной супергидрофильностью. Морфология и химический состав поверхности играют ключевую роль в определении их смачивающих и оптических характеристик.

4.2. Получение супергидрофильных поверхностей методом ИЛА

Была проведена лазерная обработка монокристаллического кремния в фоновом газе различного давления. Исследованы механизмы лазерной абляции с акцентом на влияние плазменного экранирования на эффективность обработки. Одним из ключевых параметров, определяющих морфологию поверхности и, как следствие, функциональные свойства полученных покрытий, является плотность энергии лазерного излучения. Обработка кремния проводилась в широком диапазоне плотностей энергии, что позволило выделить четыре характерные области поведения поверхности (Рисунок 4.3). При низких значениях плотности энергии ($<1 \text{ Дж/см}^2$), незначительно превышающих порог модификации кремния ($0,5 \text{ Дж/см}^2$ для использованной длины волны (532 нм)), массовый поток испаряемого материала практически отсутствует.

В этом режиме изменения морфологии поверхности минимальны и обусловлены поглощением излучения на дефектах, локальными процессами плавления и последующей рекристаллизацией. Напротив, при высоких плотностях энергии ($>8 \text{ Дж/см}^2$, но ниже критической плотности, при которой наблюдается фазовый взрыв) преобладает процесс испарения материала. Это приводит к сглаживанию рельефа и ухудшению функциональных характеристик поверхности. Промежуточный диапазон плотностей энергии позволил получить поверхности с развитой морфологией, среди которых выделены две основные категории: черный кремний ($2\text{--}3 \text{ Дж/см}^2$) и серый кремний $3\text{--}6 \text{ Дж/см}^2$ (поверхность с менее выраженной микроструктурой и умеренными поглощающими свойствами в сравнении с b-Si).

Оба типа поверхностей демонстрируют супергидрофильные свойства, что связано с наличием обратного потока окисленных продуктов абляции под действием фонового газа. Под воздействием наносекундных лазерных импульсов с плотностью энергии $2\text{--}4 \text{ Дж/см}^2$ происходит саморганизованное формирование вытянутых пиков обусловленное совокупностью термических, гидродинамических и плазменных процессов [76,81]. Начальная стадия формирования микрорельефа связана с неоднородным распределением плотности энергии в пятне лазерного излучения, что приводит к образованию кратеров, являющихся центрами роста пиков [76].

Кроме того, на морфологию поверхности влияет плазменное экранирование. В центральной части лазерного пятна плотность плазмы выше, что снижает эффективность испарения материала, тогда как на периферии испарение интенсивнее, что способствует формированию наклонных структур. Дополнительно термокапиллярные потоки, возникающие вследствие температурных градиентов, способствуют перемещению расплавленного кремния к вершинам формирующихся пиков, обеспечивая их рост [75].

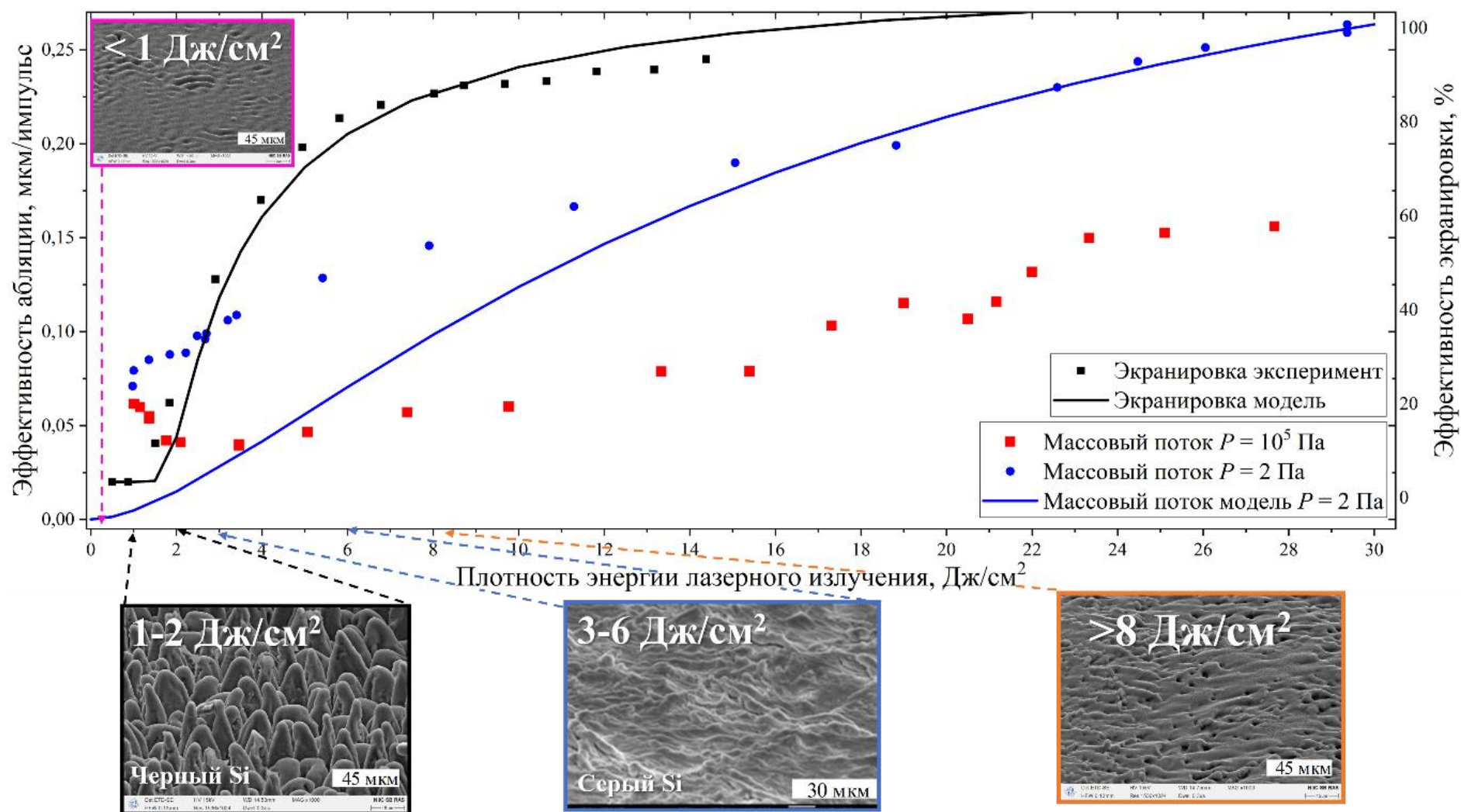


Рисунок 4.3. Зависимость эффективности лазерного сверления кремния от плотности энергии излучения при атмосферном давлении и вакууме; СЭМ–снимки поверхностей в диапазонах плотностей энергии; сопоставление экспериментальных и численных данных о плазменной экранировке

Параметры лазерного воздействия, такие как оптимальная плотность энергии (2,5–4 Дж/см²) и частота повторения импульсов (1–10 Гц), а также условия окружающей среды (тип и давление фонового газа, температура подложки), регулируют процессы испарения, переосаждения и перераспределения расплава, определяя конечную морфологию поверхности [75,76,80,82].

Анализ результатов исследования показал, что оптимизация параметров лазерной обработки, в частности плотности энергии излучения и состава фонового газа, позволяет получать кремний с высокой поглощающей способностью (~90%) и супергидрофильными характеристиками. Для формирования высокоразвитой морфологии, характерной для «чёрного кремния», были определены оптимальные параметры обработки:

- количество импульсов на единицу поверхности – 500 (при перекрытии пятен 80%);
- частота следования импульсов – 15 Гц;
- средняя плотность энергии лазерного излучения – 2–4 Дж/см².

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 4.4) показал, что состав фонового газа не оказывает значительного влияния на морфологию образцов, что согласуется с ранее опубликованными данными. Однако увеличение давления фонового газа усиливает обратный поток окисленных продуктов абляции, что приводит к формированию пористого слоя на поверхности конусообразных структур. Как установлено ранее, эти продукты обладают развитой морфологией, что придаёт им гидрофильные свойства. Кроме того, повышение давления фонового газа существенно снижает эффективность удаления материала с поверхности мишени (Рисунок 4.3)

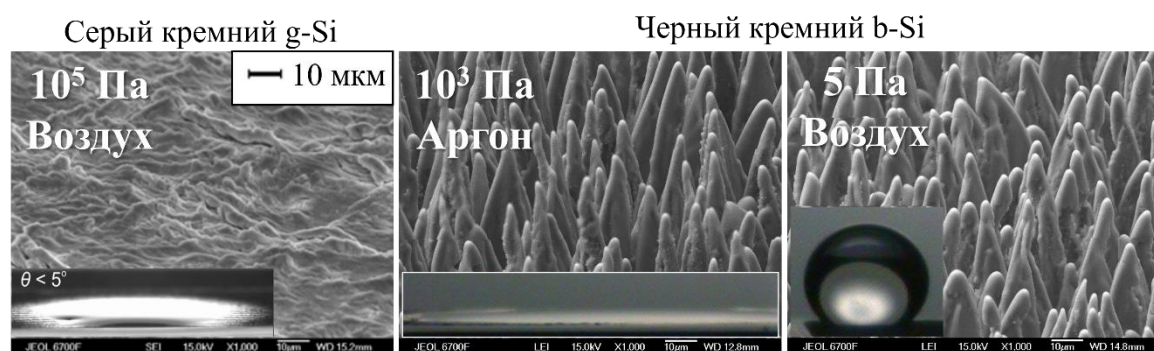


Рисунок 4.4. СЭМ снимки поверхности Si, модифицированной при различном давлении фонового газа, на вставках снимки капель воды на поверхности кремния

Анализ полученной зависимости массового потока кремния от плотности энергии лазерного излучения выявил наличие немоного участка в области 2 Дж/см². Была выдвинута гипотеза подобная зависимость связана с переходом от гидродинамического уноса материала мишени к испарительному, а также влиянием плазменной экранировки. На начальном этапе обработки лазерное излучение непосредственно взаимодействует с поверхностью мишени,

обеспечивая максимальную эффективность абляции. Однако при увеличении плотности энергии до 2 Дж/см^2 начинается испарение и образуется плазма, которая начинает поглощать значительную часть энергии импульса, снижая интенсивность излучения, достигающего поверхности мишени. При дальнейшем увеличении плотности энергии экранировка достигает насыщения, в результате чего эффективность абляции стабилизируется.

Для проверки гипотезы были проведены эксперименты, по количественной оценке, экранировки. Экспериментальные данные показали, что экранирующий эффект становится значительным при плотности энергии около 2 Дж/см^2 , что совпадает с началом снижения эффективности абляции. Численный анализ, выполненный с использованием неявного метода конечных разностей, подтвердил это наблюдение. Результаты численного моделирования также показали, что до достижения 2 Дж/см^2 унос массы определяется исключительно гидродинамической неустойчивостью поверхности, а плазменная экранировка отсутствует. Это согласуется с экспериментальными данными, согласно которым при низких плотностях энергии лазерного излучения унос массы минимален, а влияние экранировки не проявляется. Экспериментальные данные подтвердили, что эффективность лазерной абляции не зависит от состава фонового газа. Кроме того, пороговая плотность энергии лазерного излучения не изменяется при варьировании давления фонового газа. Однако уменьшение давления фонового газа существенно увеличивает эффективность абляции. Анализ полученных данных позволил установить, что механизмы формирования «чёрного» и «серого» кремния различны. «Чёрный кремний» формируется в области плотностей энергии, где испарение материала незначительно, а поверхность мишени подвергается преимущественно гидродинамическим процессам. В этом случае начальная неустойчивость поверхности приводит к формированию конусообразных структур, которые затем развиваются под действием лазерного облучения. Морфологические особенности таких структур обуславливают их высокую поглощающую способность и гидрофильность. В отличие от этого, «серый кремний» формируется в области, где испарение материала активно. Морфология поверхности в данном случае менее развита, что приводит к отличиям в её функциональных характеристиках.

Проведенные исследования подтвердили, что эффективность лазерной абляции кремния определяется сочетанием гидродинамических и термических процессов. Численные расчеты, выполненные с учетом плазменной экранировки, показали хорошее соответствие с экспериментальными данными. В результате было установлено, что экранировка начинает существенно снижать эффективность абляции при плотностях энергии выше 2 Дж/см^2 , после чего эффективность выходит на насыщение. Анализ морфологических особенностей поверхности показал, что характер испарения материала играет ключевую роль в формировании

различных типов структур («чёрного» и «серого» кремния). Полученные результаты позволяют детально описать процессы, происходящие при лазерной обработке кремния, и могут быть использованы для оптимизации параметров технологических процессов.

Обратный поток окисленных продуктов абляции играет ключевую роль в формировании слоя с развитой микроструктурой на поверхности кремния, обеспечивающего супергидрофильные свойства как «чёрного», так и «серого» кремния. Различия в интенсивности испарения и степени осаждения окисленных продуктов определяют особенности морфологии покрытий, что, в свою очередь, влияет на их смачивающие характеристики.

Поскольку измеренные контактные углы смачивания (КУС) [2] для обоих типов образцов составляют менее 5° , стандартные методы оценки не позволяют провести детальное количественное сравнение. Для решения этой задачи был разработан экспериментальный стенд, позволяющий измерять объём воды, впитываемой в микроструктуру материала с высокой точностью (Рисунок 4.5).

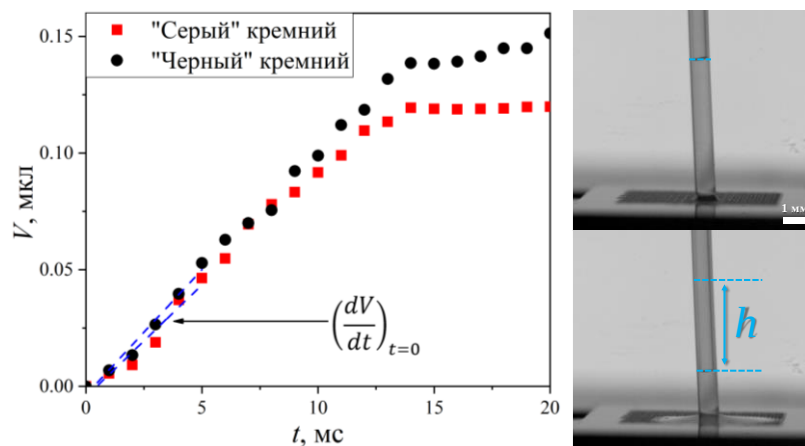


Рисунок 4.5 Скорость впитывания воды в микро– и наноструктуру поверхности

Результаты экспериментов показали, что повышение давления фоновых газов в процессе обработки усиливает обратный поток окисленных продуктов, что способствует улучшению смачивающих свойств поверхности. Особенно высокие показатели смачивания продемонстрировал образец, полученный в режиме b–Si, превосходящий по этим характеристикам как другие исследуемые поверхности, так и материалы, описанные в литературе [1,3].

Проведён детальный анализ влияния давления и типа фоновых газов на морфологию материалов, полученных при лазерной обработке монокристаллического кремния в режиме b–Si (Рисунок 4.4). Установлено, что параметры фоновой среды существенно влияют на развитие микроструктуры поверхности. В атмосфере аргона формируется более ровная морфология за счёт снижения числа химических реакций, сопровождающих лазерное воздействие. Это

подтверждает возможность управления структурой и смачивающими свойствами покрытий путём изменения условий обработки.

Проведённые исследования позволили детально изучить механизмы формирования кремниевых структур, выявить ключевые факторы, влияющие на их свойства, включая роль плазменной экранировки в изменении эффективности абляции и формировании микроструктуры поверхности. Полученные результаты демонстрируют уникальность разработанных методик лазерной обработки для создания материалов с экстремальными характеристиками смачивания, что открывает перспективы их применения в оптических, энергетических и других технологически значимых областях.

4.3. Функционализация супергидрофильных поверхностей

Чем более развитой морфологией обладает образец, тем более выраженные свойства можно получить после его функционализации. Дальнейшая функционализация супергидрофильной поверхности тонким фторполимерным покрытием (PTFE) с использованием технологии HW CVD позволяет нам изменять энергию поверхности при сохранении ее морфологии [145], осаждение фторполимерного покрытия было проведено нашими коллегами. В методе HWCVD для активации газа–предшественника используется горячая каталитическая металлическая проволочная сетка. Экспериментальная установка для нанесения покрытий была подробно описана в [146]. В качестве газа–предшественника фторполимерной пленки использовали гексафторпропиленоксид C_3F_6O . Кремниевые подложки помещали в охлаждаемый держатель в вакуумной камере. На расстоянии 30 мм над подложками находился каталитический активатор в виде сетки, изготовленной из спирально намотанной нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм с шагом 20 мм. Температуру сетки фиксировали на уровне 580 °C и контролировали с помощью вольтамперных измерений (Mastech MS8050, Huayi Mastach Co., Shen–zhen, Китай). Давление газа–предшественника в камере осаждения составляло 66 Па, а расход газа составлял 20 см³/мин. Температура подложки во время осаждения составляла около 30°C. Толщину фторполимерного покрытия контролировали путем изменения времени осаждения в диапазоне от 30 с до 750 с.

Подробные данные о морфологии поверхности и элементном составе образцов были получены с помощью СЭМ и энергодисперсионная рентгеновской спектроскопии. Топография поверхности была изучена с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoScan–3D. Поверхность состоит из пирамидальных возвышенностей с размером основания около

10 × 10 мкм и высотой 3–4 мкм. Эти холмы покрыты слоем наноструктур с развитой морфологией размером от 10 до 100 нм [145]. Толщина этого слоя составляет около 0,5 мкм у основания холмов и около 1 мкм у их вершины. Элементный анализ показывает, что этот слой состоит из оксида кремния.

Значения КУС измерялись с помощью прибора KRUSS DSA 100 как на обработанных лазером, так и на гладких кремниевых поверхностях с различной толщиной фторполимера (PTFE). Результаты измерения (Рисунок 4.6) натекающего угла смачивания (ACA) и оттекающего угла (RCA) приведены в таблице 1. Наши образцы характеризуются значительным гистерезисом (Рисунок 4.8).

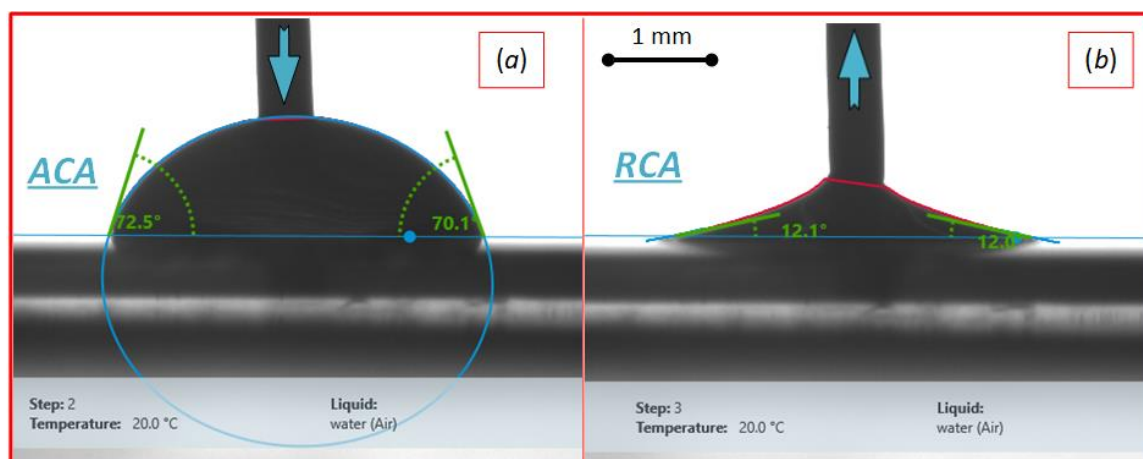


Рисунок 4.6. Измерение контактного угла при смачивании поверхности водой. а) натекающий угол смачивания (ACA), б) оттекающий угол смачивания (RCA). Объем капли ~6 мкл.

Дальнейшие обсуждения в основном сосредоточены на ACA увлажнения. Его значения были сопоставлены с результатами моделирования, представленными в [147]. Авторы варьировали потенциал взаимодействия поверхности жидкость–твердое тело A_{ws} и коэффициент шероховатости (RF). RF соответствует r в аналитической модели (1) (в нашем случае $r \sim 2$, методика определения r подробно описана в исследовании [145]). Послойное нанесение ПТФЭ постепенно ослабляет потенциал взаимодействия воды с молекулами подложки, другими словами, толщина ПТФЭ коррелирует с потенциалом взаимодействия A_{ws} . Имеется отличное соответствие между экспериментальными значениями КУС для гладкого кремния (Рисунок 4.7, синие точки) и расчет по [147] для RF 1.

Таблица 1. Характеристика образцов.

Толщина PTFE	ACA	RCA	HCA
0	<5	–	–
2,5	42	13	29
5	54	17	37

7,5	72	12	60
12,5	95	20	75
17,5	118	19	99
25	145	43	102
40	161	161	—

Обратим внимание, что, когда толщина покрытия достигает ~ 30 нм, на гладком кремнии образуется стабильное покрытие с гидрофобными свойствами [146]. Достигается полное экранирование поверхности, и краевой угол становится равным значению для объемного фторполимера $\sim 120^\circ$ [148]. Дальнейшее увеличение толщины покрытия не приводит к изменению смачивающих свойств, что объясняет расхождение с расчетами в области $A_{ws} > -15$. Экспериментальные данные для кремния, обработанного лазером, находятся в области, ограниченной расчетными кривыми для RF 1,82 и 2,64 [147].

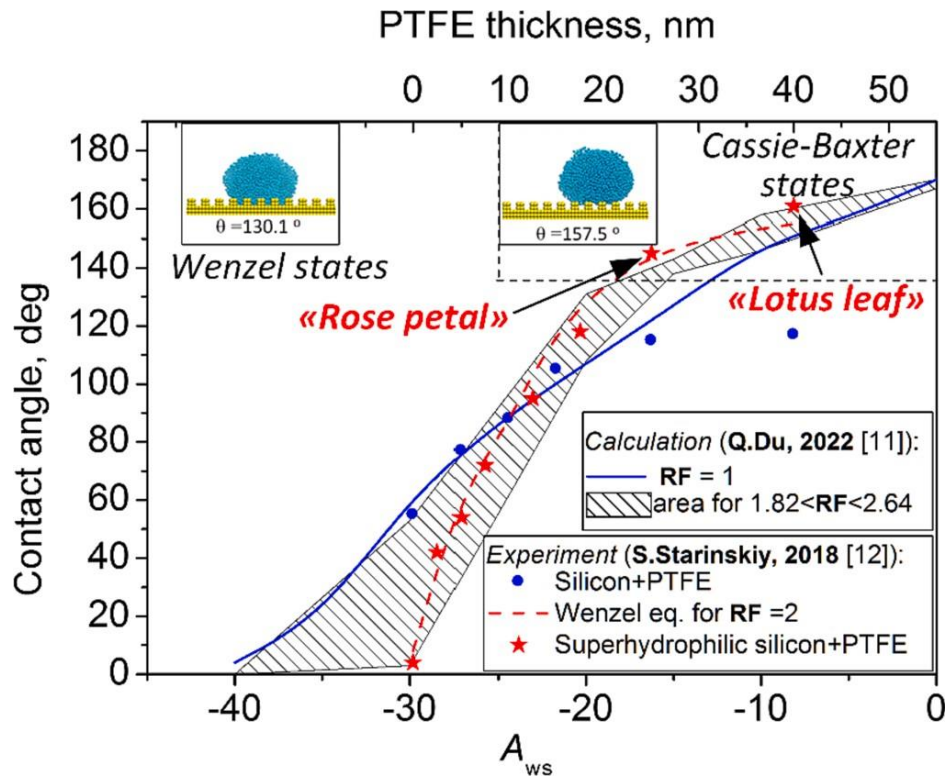


Рисунок 4.7. Зависимость СА от толщины фторполимерного покрытия и потенциала взаимодействия A_{ws} с поверхностью. Кружками и звездочками показаны экспериментальные данные о зависимости СА от толщины фторполимера, нанесенного на кремний с гладкой и лазерной текстурой, соответственно. Пунктирная линия – это уравнение Вензеля для RF = 2. Сплошная линия – результаты [147] для гладкой поверхности (коэффициент шероховатости RF = 1). Заштрихованная область – это область, ограниченная рассчитанными кривыми для RF = 1,82 и 2,64 из [147]. Адаптировано из работы [149]

Проведённый анализ показал, что для большинства исследованных значений контактного угла смачивания реализуется режим Вензеля, что согласуется с данными [150]. Исключением

являются структуры с углом смачивания, превышающим 155° , для которых характерна выраженная супергидрофобность, проявляющаяся в виде эффекта «листа лотоса» [151]. При этом следует учитывать, что, как установлено в недавних работах, режим смачивания определяется не только фактором шероховатости (RF), но и типом морфологии поверхности. В частности, согласно результатам [152], пирамидальные структуры, аналогичные используемым в настоящем исследовании, способствуют более лёгкому достижению условий, соответствующих режиму Вензеля, по сравнению с прямоугольным рельефом, рассмотренным в теоретических моделях [147].

На границе между состояниями Вензеля и Касси–Бакстера наблюдаются проявления эффекта “лепестка розы” (Рисунок 4.8) [153]. В этой области поверхность, характеризующаяся достаточно большим СА, похожа на супергидрофобную, но смачивание достигается в состоянии Вензеля за счет высокой адгезии. Это можно наблюдать в экспериментах по падению капли воды на поверхности “листа лотоса” и “Лепестка розы” [150]. Экспериментальная установка для анализа растекания капель по поверхности с различной смачиваемостью описана в нашей недавней работе [154]. Растекание капель во время инерционной стадии (ее продолжительность $\sim 4,6$ мс [154]) и в начале вязкой стадии до 7,2 мс одинаково для обеих поверхностей. После этого момента можно увидеть значительное расхождение. Поверхность “листа лотоса” смачивается в состоянии Касси–Бакстера на протяжении всего контакта. Характерное время отскока ~ 10 мс хорошо согласуется с результатами работы [155]. В случае поверхности “лепесток розы” с более высокой адгезией происходит закрепление линии контакта. Это сопровождается появлением пузырьков воздуха внутри капли, которые изначально хранились в микроструктуре. Другими словами, происходит переход от состояния Касси–Бакстера к состоянию Вензеля. По прошествии длительного времени ~ 500 мс колебания капли ослабли, и статические значения СА совпадают с результатами измерений KRUSS DSA 100.

Одним из наиболее интересных результатов, полученных Ду и др. в (Ду и др., 2022), является анализ соотношения наступающих и отступающих КУС. Для высоких значений КУС, соответствующих $A_{ws} > -15$ (Рисунок), согласно расчетам в [147], возможно достижение режимов движения капель, когда опережающий СА (ACA) меньше, чем отступающий (RCA). Этот эффект был назван явлением изменения угла соприкосновения. Авторы упомянутой работы сообщили: «Насколько нам известно, об этом феномене трансцендентности еще не сообщалось в экспериментальных исследованиях». Выбранный экспериментальный подход позволяет нам воспроизвести результаты моделирования. Это демонстрируется поверхностями с толщиной фторполимера 40 нм и 25 нм, соответствующими статическому КУС $\sim 160^\circ$ и $\sim 145^\circ$, и $A_{ws} -10$ и 18 соответственно. Чтобы свести к минимуму эффекты, связанные с колебаниями капель, эти

эксперименты были проведены с использованием глицерина вместо воды, поскольку поверхностные энергии этих жидкостей близки. На рисунке 4.9 показано движение капли жидкости по поверхности для этих двух случаев. На поверхности с эффектом “лепестка розы” жидкость прикреплена к твердому веществу, и АСА заметно больше, чем RCA. В случае движения капли по супергидрофобной поверхности (“лист лотоса”) мы фактически наблюдаем увеличение RCA вплоть до превышения АСА. Это очень хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [147], которые также представлены на Рисунке 4.9 для демонстрации.

Было интересно сравнить полученные результаты с прямым измерением гистерезиса угла смачивания при постепенном увлажнении и последующем обезвоживании поверхности. Результаты этих измерений для поверхности с эффектом листьев лотоса были интригующими. При использовании воды в качестве рабочей жидкости было обнаружено, что гистерезис угла смачивания близок к 0° (Рисунок 4.8).

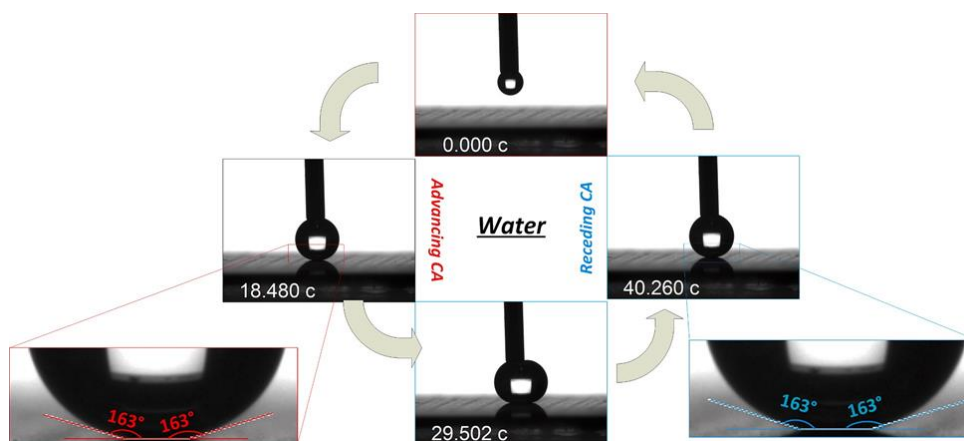


Рисунок 4.8. Измерение гистерезиса угла контакта на поверхности с эффектом листьев лотоса с использованием воды в качестве смачивающей жидкости. Адаптировано из работы [150]

В основном мы объясняем это неточностью измерения угла смачивания для такой водоотталкивающей поверхности. Однако в случае использования глицерина в этих экспериментах мы наблюдали более высокое значение уменьшающегося угла смачивания. Тем не менее, это, скорее всего, связано с влиянием иглы на форму капли на стадии обезвоживания жидкости, хотя это не исключает возможности того, что это также является проявлением феномена трансцендентности. Кроме того, мы согласны с объяснением авторов [147], что наблюдаемое более высокое значение RCA на рисунке 4.9 связано с тем фактом, что трение внутри жидкости может быть выше, чем трение жидкости о стенку, что приводит к дополнительному смещению. При использовании более вязкого глицерина этот эффект становится более выраженным. Это наблюдение косвенно подтверждается движением частицы вблизи поверхности капли глицерина на (Рисунок 4.9, обозначено стрелкой). Изменение ее положения указывает на вращение капли по часовой стрелке, при этом линейная скорость

частицы составляет 9,5 мм/с, в то время как общее движение капли составляет приблизительно 12 мм/с, что подтверждает скользящее движение капли по поверхности. Отметим, что предложенный подход послойной гидрофобизации обработанной лазером супергидрофильной поверхности позволил проверить результаты моделирования, описанные в работе Du. Экспериментальные измерения хорошо согласуются для всех СА как для гладкой, так и для шероховатой поверхности с $RF \sim 2$. Превышение СА, предсказанное методом MDPD [147], ранее не наблюдавшееся в экспериментах, подтверждается при использовании материала со свойствами “листа лотоса”. Таким образом, проверка расчетов подтвердила выводы о правильном выборе параметров поверхности для достижения снижения лобового сопротивления.

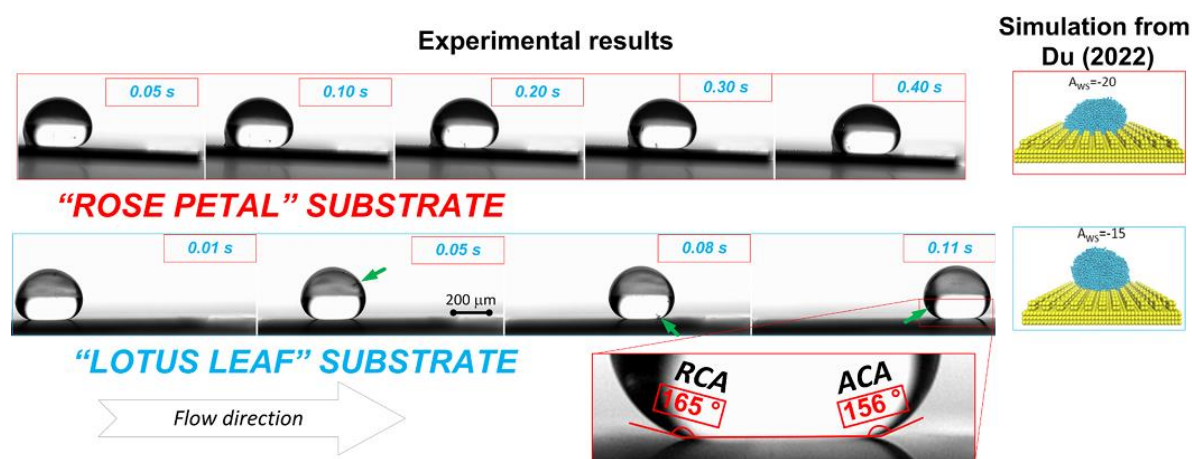


Рисунок 4.9 Сравнение движения капель глицерина по поверхности со свойствами “лепестка розы” и “листа лотоса”. Характерная скорость движения капель составила 0,7 мм/с для поверхности “лепестка розы” и 12 мм/с для поверхности “листа лотоса”. Зеленые стрелки указывают на положение частицы вблизи поверхности капли. Справа во вставках приведены результаты расчета Du и др. Адаптировано из работы [150]

4.4. Получение бифильных поверхностей методом ИЛА

На супергидрофильные поверхности кремния был нанесён слой фторполимера, что позволило получить стойкие супергидрофобные покрытия. Для создания бифильной поверхности требуется избирательное удаление фторполимерного слоя (ФП) без повреждения подлежащего гидрофильного слоя. С этой целью был проведён поиск оптимальных режимов лазерного удаления ФП с необработанной поверхности кремния.

Удаление фторполимерного покрытия осуществлялось с использованием наносекундного Nd:YAG-лазера с гауссовым временным профилем импульсов и длительностью 9 нс при длине волны 532 нм и 11 нс при 1064 нм. Фокусировка излучения производилась с помощью линзы с фокусным расстоянием 50 мм. Мишень, закреплённая на координатной системе, допускала

перемещение в вертикальном и горизонтальном направлениях с минимальным шагом 100 нм. Пропускная способность оптической системы составляла 90%. Рабочая частота следования импульсов составляла 7 Гц с возможностью кратковременного повышения до 10 Гц. Контроль процесса удаления осуществлялся с использованием оптического микроскопа.

4.4.1. Определение порогового значения энергии

В ходе экспериментов определён порог модификации кремния при длине волны 1064 нм, который оказался выше, чем для 532 нм. Минимальное измеряемое значение энергии составило 70 мкДж (Рисунок 4.10). При заданной фокусировке лазерного пучка пороговое значение энергии, при котором обеспечивалось селективное удаление ФП без модификации кремния, оказалось ниже 70 мкДж. Для работы в видимом диапазоне требовалось применение ослабляющих фильтров, поэтому в дальнейшем использовалась длина волны 1064 нм.

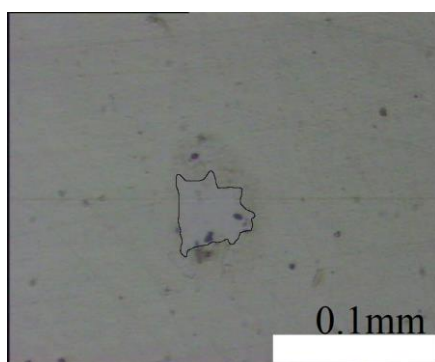


Рисунок 4.10. снимок мишени после лазерного воздействия 10-ю импульсами на энергии 0,4 мДж ($F \sim 0,7 \text{ Дж/см}^2$).

Оптимальный режим удаления ФП определялся эмпирически путём выявления пороговой энергии лазерного излучения при данной фокусировке (Рисунок 4.10). Установлено, что при энергии излучения ниже пороговой удаление фторполимера не происходит, даже при увеличении числа лазерных импульсов, сфокусированных в одну точку (Рисунок 4.11).

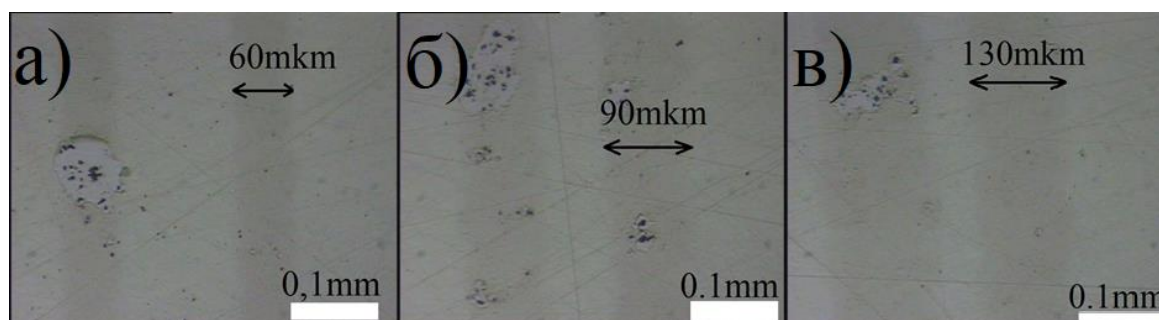


Рисунок 4.11. Снимки мишени после лазерного воздействия со сканированием мишени. а – $E = 0,4 \text{ мДж}$, $N \sim 2$, перекрытие пятен $\sim 80\%$; б – $E = 0,4 \text{ мДж}$, $N \sim 4$, перекрытие пятен $\sim 80\%$; в – $E = 0,5 \text{ мДж}$, $N \sim 8$, перекрытие пятен $\sim 80\%$

При увеличении числа импульсов при плотности энергии, превышающей пороговое значение, наблюдается рост числа локальных модификаций поверхности кремния (Рисунок 4.12).

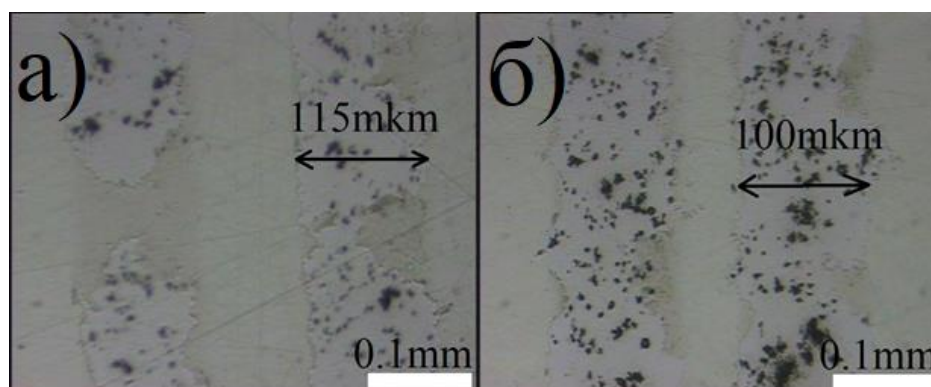


Рисунок 4.12. Снимки мишени после лазерного воздействия со сканированием мишени. а – $E = 0,7$ мДж, $N \sim 4$, перекрытие пятен $\sim 80\%$; б – $F = 0,7$ мДж, $N \sim 8$, перекрытие пятен $\sim 80\%$

4.4.2. Оптимизация процесса удаления

Для прецизионного удаления полос фторполимера была проведена юстировка оптической системы. Лазерное излучение фокусировалось в пятно с эффективной площадью $\sim 0,05$ мм² (Рисунок 4.13), что достигалось изменением расстояния между линзой и мишенью. Для новой фокусировки пучка была определена энергия, обеспечивающая удаление ФП без повреждения кремниевой подложки (Рисунок 4.14).

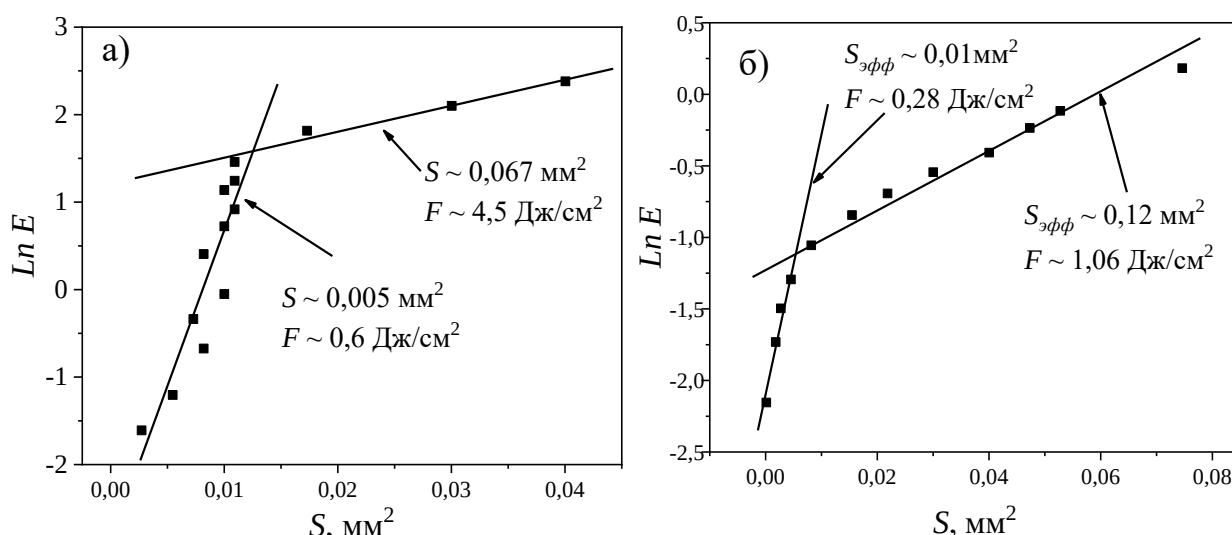


Рисунок 4.13. Зависимость логарифма энергии лазерного излучения от площади пятна. а – для кремния, б – для ФП

Для удаления дорожек фторполимера было выбрано промежуточное значение энергии 0,14 мДж, при котором проведены тестовые эксперименты (Рисунок 4.15). Установлено, что увеличение энергии или числа импульсов в точку приводит к росту числа локальных

модификаций кремния. Оптимальная энергия облучения составила 50 мкДж (при использовании оптического фильтра НС–6). Ширина удаляемого слоя фторполимера составила около 10 мкм. Скорость сканирования – 0,05 мм/с, частота следования импульсов – 7 Гц.

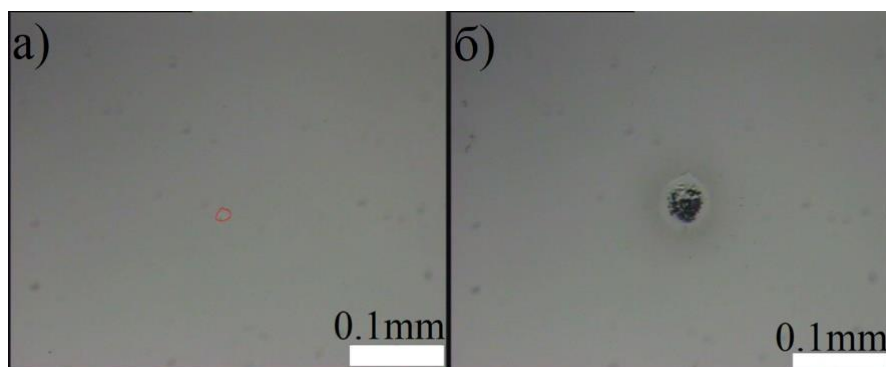


Рисунок 4.14. Снимок мишени после лазерного воздействия 10-ю импульсами на энергии: а – 0,12 мДж; б – 0,18 мДж

Используя найденные пороговые значения для абляции фторполимера, определены оптимальные параметры процесса локального удаления полимерного слоя с супергидрофильной поверхности, сохраняя целостность исходного гидрофильного покрытия. Данный метод позволяет формировать бифильные структуры, объединяющие супергидрофобные и супергидрофильные области.

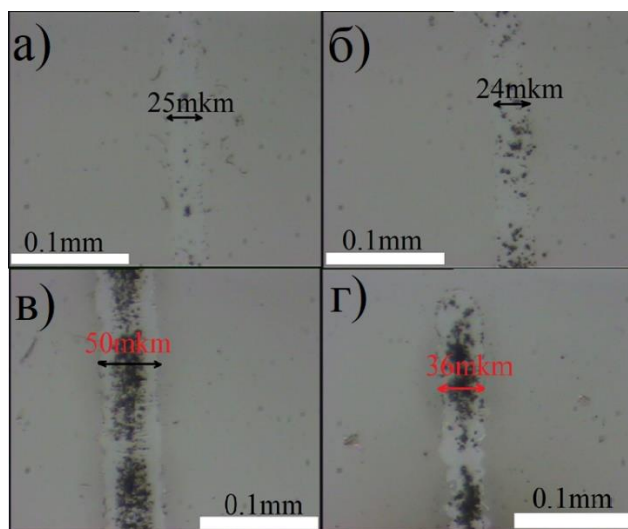


Рисунок 4.15. Снимки мишени после лазерного воздействия со сканированием мишени
Верхний ряд: а – $E = 0,145$ мДж, $N \sim 2$, б – $E = 0,145$ мДж, $N \sim 4$; нижний ряд: в – $E = 0,18$ мДж, $N \sim 2$, г – $E = 0,145$ мДж, $N \sim 8$

Применение таких покрытий обладает значительным потенциалом в различных областях, включая тепловую инженерию, где они способствуют локализации центров парообразования и повышению эффективности теплообмена. Эффективность предложенного метода подтверждена экспериментами, проведёнными нашими коллегами на образцах, подготовленных с учётом

рекомендаций данного исследования (Рисунок 4.16), что демонстрирует его перспективность для практического применения.

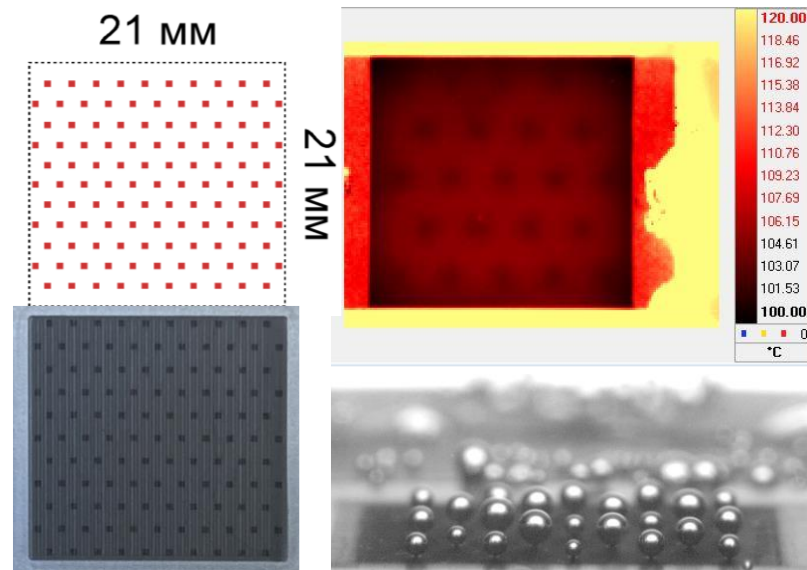


Рисунок 4.16. Демонстрация локализации центров парообразования с помощью подготовленной бифильной поверхности

4.5. Области применения получаемых материалов

Проведено осаждение наноструктур на основе оксида алюминия на металлические сетки. Полученный материал демонстрирует разные смачивающие свойства для нефти и воды, это может быть использовано для сепарации водонефтяных эмульсий (Рисунок 4.17).

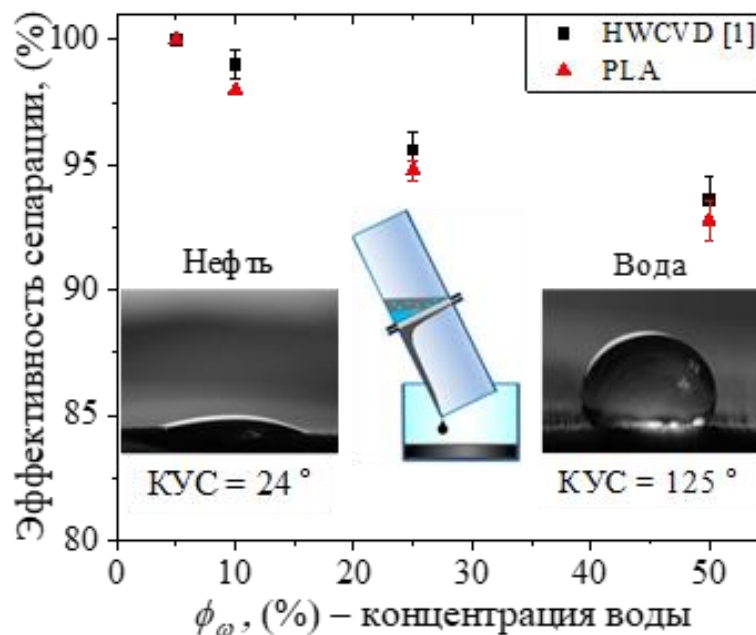


Рисунок 4.17. Сравнение эффективности сепарации водонефтяной эмульсии материалов, полученных разными методами. Схема установки адаптирована из [156]

Сепарация обусловлена различием капиллярного давления нефти и воды в порах данной структуры. Согласно уравнению Юнга–Лапласа, в случае отсутствия внешнего давления на эмульсию и краевого угла смачивания (КУС) для воды, превышающего 90° , вода не может произвольно проникнуть в поры, что обусловлено положительным перепадом давления ($\Delta P > 0$). Однако для нефти значение $\text{КУС} < 90^\circ$, поэтому перепад давления $\Delta P < 0$, и нефть будет самопроизвольно проникать в поры мембраны. С увеличением концентрации воды увеличивается вязкость эмульсии, т.е. она становится более устойчивой. Кроме того, использована гидрофобная сетка, следовательно, вода остается на ее поверхности и мешает новым порциям эмульсии проникать к поверхности сетки. Что в совокупности дает понижение эффективности сепарации.

В предыдущих исследованиях [12] авторы определили параметры и условия лазерного абляционного монокристаллического кремния для создания микроструктурированных поверхностей с супергидрофильными свойствами. Поверхности кремния модифицировали двумя типами лазеров: инфракрасным (ИК) и видимым. ИК Обработка проводилась с использованием основной гармоники Nd:YAG лазера с длительностью импульса 11 нс. Лазерное излучение фокусировалось линзой в точку размером $0,5 \text{ мм}^2$ согласно критерию $1/e^2$ (фактический диаметр точки составлял около $0,5 \text{ мм}$) для получения энергии лазерного импульса $4,8 \text{ Дж/см}^2$. Сканирование образца осуществлялось с помощью координатной системы в режиме «змейка» со скоростью $0,5 \text{ мм/с}$ вдоль направления X, смещение вдоль оси Y составляло $0,3 \text{ мм}$ (при частоте повторения лазера 5 Гц соответствующее перекрытие точек было в диапазоне 80% в зависимости от размера точки). Суммарно сканирование проведено 6 раз, в результате поверхность облучалась $141\,000$ лазерными импульсами с общей обработанной площадью $21 \times 21 \text{ мм}^2$. В свою очередь, обработка видимым излучением проводилась с использованием второй гармоники (532 нм) Nd:YAG лазера. Лазерное излучение фокусировалось линзой в точку размером $0,22 \text{ мм}^2$ согласно критерию $1/e^2$ (фактический диаметр точки составлял около $0,5 \text{ мм}$) для получения плотности энергии лазерного излучения 6 Дж/см^2 . Длительность импульса составляла 9 нс . Частота повторения импульсов была 8 Гц , скорость сканирования вдоль направления X составляла $0,8 \text{ мм/с}$, а шаг вдоль оси Y – $0,3 \text{ мм}$. Сканирование проводилось шесть раз. В результате образец облучался $98\,000$ лазерными импульсами с общей обработанной площадью $21 \times 21 \text{ мм}^2$. В обоих случаях лазерная обработка проводилась в воздухе при стандартных атмосферных условиях. Важно отметить здесь, что несмотря на изменение не только длины волны лазера, но и других параметров, ключевые параметры оставались неизменными. Например, частота импульсов и скорость пучка были увеличены для лазерной обработки видимым излучением, что позволило сократить время синтеза поверхности, но количество импульсов на единицу площади

оставалось таким же, как и для лазерной обработки ИК излучением. В свою очередь, площадь лазерного пятна и энергия излучения были выбраны таким образом, чтобы реальный диаметр лазерного пятна для обоих длин волн совпадал. Подобная обработка позволила интенсифицировать теплообмен поверхности (Рисунок 4.18).

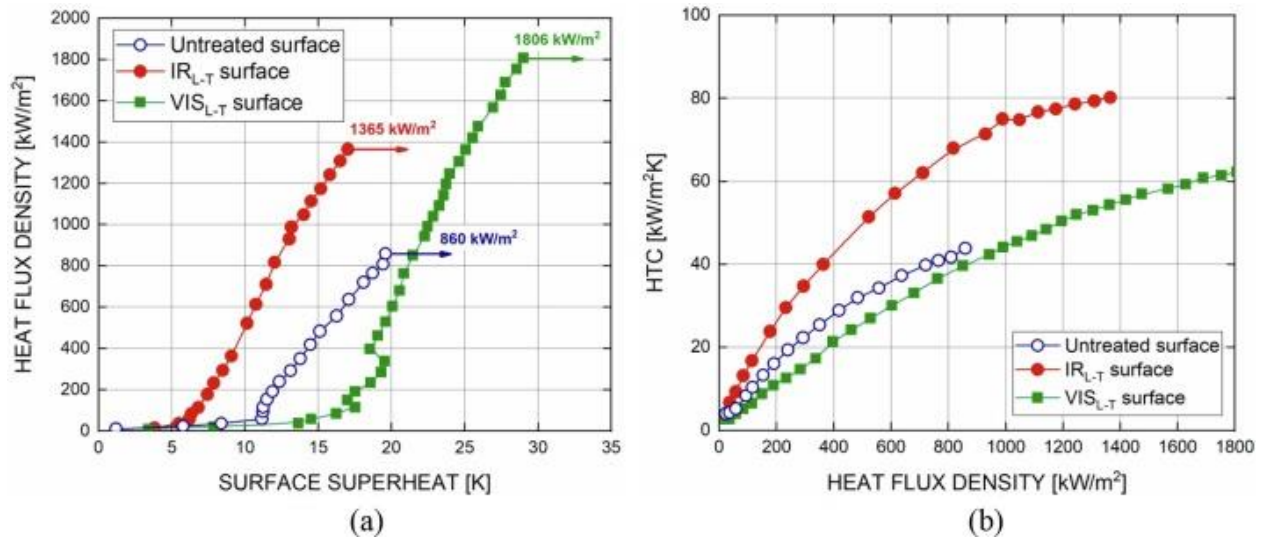


Рисунок 4.18. (а) кривые кипения и (б) коэффициенты теплопередачи для необработанных и текстурированных лазером кремниевых поверхностей. Адаптировано из [157]

4.6. Выводы к Главе 4

В данной главе исследованы методы лазерной обработки и лазерного синтеза функциональных покрытий с управляемыми свойствами смачивания, включая супергидрофильные, супергидрофобные и бифильные поверхности. Были установлены следующие аспекты.

1. Наноструктуры оксида алюминия формировались на поверхности методом импульсной лазерной абляции в фоновом кислороде. Найдено давление кислорода (≈ 80 Па), обеспечивающее баланс между гидрофильными свойствами и прозрачностью (коэффициент пропускания свыше 60%) в видимом и ИК диапазонах. Контактный угол смачивания непосредственно после синтеза составляет менее 5° .
2. Лазерная обработка монокристаллического кремния при плотности энергии в диапазоне 1–6 Дж/см² позволяет формировать супергидрофильные иерархические микро- и наноструктурированные поверхности. В диапазоне 1–2 Дж/см² происходит формирование развитой микроструктуры (черный кремний) с повышенным коэффициентом поглощения $\sim 90\%$, в диапазоне 3–6 Дж/см² поверхность сохраняет супергидрофильные свойства, однако коэффициент поглощения снижается ввиду изменения типа микроструктур (серый кремний).

Формирование гидрофильных свойств связано с обратным переносом окисленных продуктов в зону обработки.

3. Изменение морфологии поверхности при увеличении плотности энергии падающего лазерного излучения обусловлено переходом механизма массоуноса материала мишени от капельного к испарительному. Этот переход подтверждается численными и экспериментальными данными, свидетельствующими о плазменном экранировании в диапазоне 2–6 Дж/см². Установлено, что экранирование – а следовательно, и испарительный режим абляции – реализуется при плотностях энергии свыше 2 Дж/см².
4. Показаны области практического применения полученных материалов. Нанесение фторполимерного покрытия (PTFE) толщиной около 30 нм на супергидрофильную поверхность обеспечивает переход к супергидрофобному состоянию. Селективное лазерное удаление PTFE позволяет формировать бифильные структуры с чёткими границами между зонами различной смачиваемости; найдены параметры воздействия, исключающие повреждение супергидрофильного кремния. Такие структуры демонстрируют эффективность в теплообменных задачах, обеспечивая локализацию центров парообразования.
5. Показано, что абляция алюминия в атмосфере кислорода приводит к формированию на металлических сетках функционального покрытия Al₂O₃, с комбинированными гидрофобно-олеофильными свойствами смачивания, обеспечивающего эффективную сепарацию водонефтяных эмульсий.

Заключение

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/см^2 . 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/см^2 .
- Установлено, что в диапазоне 1–2 Дж/см^2 происходит формирование развитой микроструктуры с повышенным коэффициентом поглощения $\sim 90\%$ и супергидрофильными свойствами. Повышение плотности энергии лазерного излучения до 3–6 Дж/см^2 приводит к снижению поглощающей способности и свойств смачивания материала.

Список сокращений

ω – циклическая частота электромагнитного излучения

λ – длина волны лазерного излучения

b-Si – черный кремний

g-Si – серый кремний

P – давление фонового окружения

KYC – измеренный контактный угол смачивания

E_{kin} – кинетическая энергия испущенных фотоэлектронов

$h\nu$ – энергия падающего рентгеновского излучения

E_b – энергия связи электрона в атоме

ϕ – работа выхода спектрометра

E_g – ширина запрещенной зоны

α – коэффициент поглощения

R – коэффициент отражения

T – коэффициент пропускания

d – оптическая длина пути

χ – стехиометрический коэффициент

K – коэффициент поглощения света ансамблем наночастиц

C – объёмная концентрация наночастиц

ε_1 – действительная часть диэлектрической проницаемости материала наночастицы

ε_2 – мнимая часть диэлектрической проницаемости материала наночастицы

ε_0 – диэлектрическая проницаемость окружающей среды

C_p – удельная теплоемкость

k – коэффициент теплопроводности

L_{pv} – теплота фазового перехода (парообразования)

T_p – температура фазового перехода (испарения)

T_s – температура поверхности мишени

$Q(t,z)$ – объемный источник энергии

$I_0(t)$ – интенсивность падающего излучения

$\Lambda(t)$ – полная оптическая толщина плазмы

$I(t)$ интенсивность лазерного излучения на поверхности мишени

$p_{нас}(T_s)$ – давление насыщенного пара при температуре T_s

β – коэффициент учета обратного потока частиц, возвращающихся на поверхность

p_b – давление насыщенного пара при температуре T_b

L_v – удельная теплота парообразования

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

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

$\langle F \rangle$ – средняя плотность энергии лазерного излучения

E – энергия лазерного импульса

S_{eff} – эффективная площадь лазерного пучка

R_a – среднее арифметическое отклонение профиля, мкм

R_q – среднеквадратичное отклонение профиля, мкм

A_{ws} – потенциал взаимодействия

RF – коэффициент шероховатости

N – число лазерных импульсов

ИК – инфракрасный

ФП – фторполимер

ИЛА – импульсная лазерная абляция

ACA – натекающий угол смачивания

RCA – оттекающий угол смачивания

HCA – гистерезис угла смачивания

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЛППР – локализованный поверхностный плазмонный резонанс

SERS – Рамановская спектроскопия с усилением поверхности

EDX – энергодисперсионный рентгеновский анализ

FTIR – спектроскопия с Фурье преобразованием

LIPSS – лазерно-индуцированные периодические структуры

Публикации по теме диссертации

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.
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. – Article No. – 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.

Список литературы

1. Исламова А.Г., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г. Влияние шероховатости на поверхностную энергию и смачиваемость поверхностей меди и стали // Вестник Томского государственного университета. – 2021. – Т. 7, № 1. – С. 60–78.
2. Kuznetsov G. V., Feoktistov D. V., Orlova E.G., Zykov I.Y., Bartuli E., Raudenský M., Zhuikov A. V. Dynamic characteristics of water spreading over laser-textured aluminum alloy surfaces // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. – 2020. – Vol. 603. – P. 125253.
3. Zeng X.J., Mao X., Greif R., Russo R.E. Ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon: ablation efficiency and laser-induced plasma expansion // Proc. SPIE. – 2004. – Vol. 5448. – P. 1150.
4. Zeng X., Mao X.L., Greif R., Russo R.E. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 2005. – Vol. 80, № 2. – P. 237–241.
5. 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.
6. Hendow S.T., Shakir S.A. Structuring materials with nanosecond laser pulses // Opt. Express. – 2010. – Vol. 18, № 10. – P. 10188.
7. 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 Mater. Sci. Process. – 2010. – Vol. 101, № 1. – P. 53–59.
8. Bulgakova N.M., Panchenko A.N., Zhukov V.P., Kudryashov S.I., Pereira A., Marine W., Mocek T., Bulgakov A. V. Impacts of ambient and ablation plasmas on short- and ultrashort-pulse laser processing of surfaces // Micromachines (Basel). – 2014. – Vol. 5, № 4. – P. 1344–1372.
9. Brandi F., Burdet N., Carzino R., Diaspro A. Very large spot size effect in nanosecond laser drilling efficiency of silicon // Opt. Express. – 2010. – Vol. 18, № 22. – P. 23488.
10. Bulgakova N.M., Zhukov V.P., Meshcheryakov Y.P. Theoretical treatments of ultrashort pulse laser processing of transparent materials: Toward understanding the volume nanograting formation and “quill” writing effect // Appl. Phys. B. – 2013. – Vol. 113, № 3. – P. 437–449.
11. Craciun V., Bassim N., Singh R.K., Craciun D., Hermann J., Boulmer-Leborgne C. Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon // Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 186, № 1–4. – P. 288–292.

12. 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.
13. Chambonneau M., Rullier J.-L., Grua P., Lamaignère L. Wavelength dependence of the mechanisms governing the formation of nanosecond laser-induced damage in fused silica // *Opt. Express.* – 2018. – Vol. 26, № 17. – P. 21819.
14. Natoli J.-Y., Bertussi B., Commandré M. Effect of multiple laser irradiations on silica at 1064 and 355 nm // *Opt. Lett.* – 2005. – Vol. 30, № 11. – P. 1315.
15. Bandyopadhyay P.K., Merkle L.D. Laser-induced damage in quartz: A study of the influence of impurities and defects // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 63, № 5. – P. 1392–1398.
16. Chmel A.E. Fatigue laser-induced damage in transparent materials // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1997. – Vol. 49, № 3. – P. 175–190.
17. Bass M., Barrett H.H. Avalanche breakdown and the probabilistic nature of laser-induced damage // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1972. – Vol. 8, № 3. – P. 338–343.
18. Emmert L.A., Mero M., Rudolph W. Modeling the effect of native and laser-induced states on the dielectric breakdown of wide band gap optical materials by multiple subpicosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, № 4.
19. Wagner F.R., Gouldieff C., Natoli J.-Y. Contrasted material responses to nanosecond multiple-pulse laser damage: from statistical behavior to material modification // *Opt. Lett.* – 2013. – Vol. 38, № 11. – P. 1869.
20. Yoo J.H., Jeong S.H., Greif R., Russo R.E. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, № 3. – P. 1638–1649.
21. Tan B., Venkatakrishnan K. Nd-YAG laser microvia drilling for interconnection application // *Journal of Micromechanics and Microengineering.* – 2007. – Vol. 17, № 8. – P. 1511–1517.
22. Zeng X., Mao S.S., Liu C., Mao X., Greif R., Russo R.E. Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 58, № 5. – P. 867–877.
23. Tan B. Deep micro hole drilling in a silicon substrate using multi-bursts of nanosecond UV laser pulses // *Journal of Micromechanics and Microengineering.* – 2006. – Vol. 16, № 1. – P. 109–112.
24. Inada M., Nakagawa H., Umezu I., Sugimura A. Effects of hydrogen on Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 197–198. – P. 666–669.
25. 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.
26. Hutchings G.J., Edwards J.K. Application of gold nanoparticles in catalysis // *Frontiers of Nanoscience.* – 1st ed. – Elsevier Ltd, 2012. – Vol. 3, № 1. – P. 249–293.

27. Bapat R.A., Chaubal T. V., Joshi C.P., Bapat P.R., Choudhury H., Pandey M., Gorain B., Kesharwani P. An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2018. – Vol. 91. – P. 881–898.
28. Daraee H., Eatemadi A., Abbasi E., Aval S.F., Kouhi M., Akbarzadeh A. Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 44, № 1. – P. 410–422.
29. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry.* – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 851 с.
30. 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.
31. 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.
32. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Dynamics of pulsed laser ablation of gold in vacuum in the regime of nanostructured film synthesis // *Tech. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 42, № 4. – P. 411–414.
33. Жуков В.П., Булгакова Н.М. Роль фонового газа в нагреве металлических образцов фемтосекундными // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2009. – Т. 16, № 2. – С. 177–188.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.

39. 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.
40. Tettey K.E., Dafinone M.I., Lee D. Progress in Superhydrophilic Surface Development // *Mater. Express*. – 2011. – Vol. 1, № 2. – P. 89–104.
41. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 32, № 1–2. – P. 33–177.
42. Wang C.A., Huang R.K., Shiau D.A., Connors M.K., Murphy P.G., O'Brien P.W., Anderson A.C., DePoy D.M., Nichols G., Palmisiano M.N. Monolithically series-interconnected GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb thermophotovoltaic devices with an internal backsurface reflector formed by wafer bonding // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, № 7. – P. 1286–1288.
43. Shibayama H., Hasuo S., Yamaoka T. Formation of low defect density SiO_x films for Josephson integrated circuits // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 47, № 4. – P. 429–430.
44. Magerlein J.H. Low defect density insulating films deposited on room temperature substrates // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2002. – Vol. 2, № 4. – P. 636.
45. Hedenqvist M.S., Johansson K.S. Barrier properties of SiO_x-coated polymers: Multi-layer modelling and effects of mechanical folding // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 172, № 1. – P. 7–12.
46. Wang S., Smirnov V., Chen T., Holländer B., Zhang X., Xiong S., Zhao Y., Finger F. Effects of oxygen incorporation in solar cells with a-SiO_x:H absorber layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 54, № 1. – P. 011401.
47. Kang D.-W., Sichanugrist P., Konagai M. Novel application of MgF₂ as a back reflector in a-SiO_x:H thin-film solar cells // *Appl. Phys. Express*. – 2014. – Vol. 7, № 8. – P. 2–6.
48. Sritharathikhun J., Inthisang S., Krajangsang T., Limmanee A., Sriprapha K. Optimization of an i-a-SiO_x:H absorber layer for thin film silicon solar cell applications // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 546. – P. 383–386.
49. Sato K., Izumi T., Iwase M., Show Y., Morisaki H., Yaguchi T., Kamino T. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 216, № 1–4. – P. 376–381.
50. Umezu I., Sugimura A., Inada M., Makino T., Matsumoto K., Takata M. Formation of nanoscale fine-structured silicon by pulsed laser ablation in hydrogen background gas // *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* – 2007. – Vol. 76, № 4. – P. 1–10.
51. Saxena N., Agarwal A., Kanjilal D. Effect of thermal annealing on the formation of silicon nanoclusters in SiO_x films grown by PLD // *Physica B Condens. Matter*. – 2011. – Vol. 406, № 11. – P. 2148–2151.

52. Seraphin A.A., Werwa E., Kolenbrander K.D. Influence of nanostructure size on the luminescence behavior of silicon nanoparticle thin films // *J. Mater. Res.* – 1997. – Vol. 12, № 12. – P. 3386–3392.
53. Liu M.H., Song W.D., Lu Y.F., Dai D.Y., Cho B.J., Wu Y.H., Chen X.Y. Mechanisms of photoluminescence from silicon nanocrystals formed by pulsed-laser deposition in argon and oxygen ambient // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93, № 10. – P. 6311–6319.
54. Lundén H., Liotta A., Chateau D., Lerouge F., Chaput F., Parola S., Brännlund C., Ghadyani Z., Kildemo M., Lindgren M., Lopes C. Dispersion and self-orientation of gold nanoparticles in sol-gel hybrid silica – Optical transmission properties // *J. Mater. Chem. C Mater.* – 2015. – Vol. 3, № 5. – P. 1026–1034.
55. Chateau D., Liotta A., Vadcard F., Navarro J.R.G., Chaput F., Lermé J., Lerouge F., Parola S. From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: Experimental and theoretical aspects // *Nanoscale.* – 2015. – Vol. 7, № 5. – P. 1934–1943.
56. Zhang J., Zhang L. Nanostructures for surface plasmons // *Adv. Opt. Photonics.* – 2012. – Vol. 4, № 2. – P. 157.
57. Derkacs D., Lim S.H., Matheu P., Mar W., Yu E.T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, № 9. – P. 1–4.
58. Parthangal P.M., Cavicchi R.E., Zachariah M.R. A universal approach to electrically connecting nanowire arrays using nanoparticles – Application to a novel gas sensor architecture // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17, № 15. – P. 3786–3790.
59. Li N., Zhao P., Astruc D. Anisotropic gold nanoparticles: Synthesis, properties, applications, and toxicity // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, № 7. – P. 1756–1789.
60. Lux F., Lerouge F., Bosson J., Lemercier G., Andraud C., Vitrant G., Baldeck P.L., Chassagneux F., Parola S. Gold hollow spheres obtained using an innovative emulsion process: Towards multifunctional Au nanoshells // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20, № 35.
61. Malachosky E.W., Guyot-Sionnest P. Gold bipyramid nanoparticle dimers // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, № 12. – P. 6405–6412.
62. Millstone J.E., Hurst S.J., Métraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms // *Small.* – 2009. – Vol. 5, № 6. – P. 646–664.
63. Navarro J.R.G., Liotta A., Faure A.C., Lerouge F., Chaput F., Micouin G., Baldeck P.L., Parola S. Tuning dye-to-particle interactions toward luminescent gold nanostars // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29, № 34. – P. 10915–10921.

64. 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.
65. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16, № 10. – P. 2346–2353.
66. Zhao G., Stevens S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion // *BioMetals*. – 1998. – Vol. 11, № 1. – P. 27–32.
67. Catauro M., Raucci M.G., De Gaetano F., Marotta A. Antibacterial and bioactive silver-containing $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass prepared by sol-gel method // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2004. – Vol. 15, № 7. – P. 831–837.
68. Crabtree J.H., Burchette R.J., Siddiqi R.A., Huen I.T., Hadnott L.L., Fishman A. The efficacy of silver-ion implanted catheters in reducing peritoneal dialysis-related infections // *Peritoneal Dialysis International*. – 2014. – Vol. 23, № 10. – P. 368–374.
69. Tan Q., Lu F., Xue C., Zhang W., Lin L., Xiong J. Nano-fabrication methods and novel applications of black silicon // *Sens. Actuators A Phys.* – 2019. – Vol. 295. – P. 560–573.
70. Singh J., Jadhav S., Avasthi S., Sen P. Designing Photocatalytic Nanostructured Antibacterial Surfaces: Why Is Black Silica Better than Black Silicon? // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 18. – P. 20202–20213.
71. Huang Z., Geyer N., Werner P., De Boor J., Gösele U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 2. – P. 285–308.
72. Yue X., Liu W., Wang Y. Effects of black silicon surface structures on wetting behaviors, single water droplet icing and frosting under natural convection conditions // *Surf. Coat. Technol.* – 2016. – Vol. 307. – P. 278–286.
73. Arafat M.Y., Islam M.A., Bin Mahmood A.W., Abdullah F., Nur-E-Alam M., Kiong T.S., Amin N. Fabrication of black silicon via metal-assisted chemical etching – A review // *Sustainability (Switzerland)*. – 2021. – Vol. 13, № 19.
74. Vorobyev A.Y., Guo C. Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257, № 16. – P. 7291–7294.
75. Tull B.R., Carey J.E., Mazur E., McDonald J.P., Yalisove S.M. Silicon Surface Morphologies after Femtosecond Laser Irradiation // *MRS Bull.* – 2006. – Vol. 31, № 8. – P. 626–633.
76. Sheehy M.A., Winston L., Carey J.E., Friend C.M., Mazur E. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, № 14. – P. 3582–3586.

77. Lv J., Zhang T., Zhang P., Zhao Y., Li S. Review application of nanostructured black silicon // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – Vol. 13, № 1.
78. Liu X., Coxon P.R., Peters M., Hoex B., Cole J.M., Fray D.J. Black silicon: Fabrication methods, properties and solar energy applications // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7, № 10. – P. 3223–3263.
79. Su Y., Zhan X., Zang H., Fu Y., Li A., Xu H., Chin S.L., Polynkin P. Direct and stand-off fabrication of black silicon with enhanced absorbance in the short-wavelength infrared region using femtosecond laser filament // *Appl. Phys. B.* – 2018. – Vol. 124, № 11.
80. Verma N., Anoop K.K., Dominic P., Philip R. Fabrication of durable superhydrophilic silicon surfaces using nanosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 128, № 13.
81. Zhao J.H., Li X.B., Chen Q.D., Chen Z.G., Sun H.B. Ultrafast laser-induced black silicon, from micro-nanostructuring, infrared absorption mechanism, to high performance detecting devices // *Mater. Today Nano.* – 2020. – Vol. 11.
82. Wen C., Chen W., Chen Y.P., Liu K.J., Li X.H., Hu S.F., Yang Y.J. Thermal annealing performance of sulfur-hyperdoped black silicon fabricated using a Nd:YAG nanosecond-pulsed laser // *Mater. Res. Bull.* – 2017. – Vol. 93. – P. 238–244.
83. Zuev D.A., Novodvorsky O.A., Khaydukov E.V., Khramova O.D., Lotin A.A., Parshina L.S., Rocheva V.V., Panchenko V.Y., Dvorkin V.V., Poroykov A.Y., Untila G.G., Chebotareva A.B., Kost T.N., Timofeyev M.A. Fabrication of black multicrystalline silicon surface by nanosecond laser ablation // *Appl. Phys. B.* – 2011. – Vol. 105, № 3. – P. 545–550.
84. Satapathy P., Singh P.C., Sahoo P.K., Das R., Singh U.P., Das S.K. Laser processed micro-groove based black Si // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – Vol. 2105.
85. Yan J., Noguchi J., Terashi Y. Fabrication of single-crystal silicon micro pillars on copper foils by nanosecond pulsed laser irradiation // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* – 2017. – Vol. 66, № 1. – P. 253–256.
86. Žukauskas A., Malinauskas M., Kadys A., Gervinskas G., Seniutinas G., Kandasamy S., Juodkazis S. Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization // *Opt. Express.* – 2013. – Vol. 91, № 6. – P. 6901–6909.
87. Kontermann S., Gimpel T., Baumann A.L., Guenther K.M., Schade W. Laser processed black silicon for photovoltaic applications // *Energy Procedia.* – 2012. – Vol. 27. – P. 390–395.
88. Wen Z., Shi H., Yue S., Li M., Zhang Z., Wang R., Song Q., Xu Z., Zhang Z., Hou Y. Large-Scale Black Silicon Induced by Femtosecond Laser Assisted With Laser Cleaning // *Front. Phys.* – 2022. – Vol. 10.

89. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I., Ulturgasheva E.V., Kovalev M.S., Podlesnykh I.M., Stsepuro N.G., Shakhnov V.A. Vis-IR black nano-silicon produced by wet femtosecond-laser nanotexturing/hyperdoping and nanosecond-laser annealing // *Opt. Mater.* – 2024. – Vol. 155.
90. Zhang T., Zhang P., Li S., Li W., Wu Z., Jiang Y. Black silicon with self-cleaning surface prepared by wetting processes // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol. 8, № 1. – P. 1–5.
91. Zhang J., Lin W., Zhu C., Lv J., Zhang W., Feng J. Dark, Infrared Reflective, and Superhydrophobic Coatings by Waterborne Resins // *Langmuir.* – 2018. – Vol. 34, № 19. – P. 5600–5605.
92. Atthi N., Supadech J., Dupuy G., Nimittrakoolchai O.U., Pankiew A., Supothina S., Jeamsaksiri W., Hruanun C., Poyai A. Increasing active surface area to fabricate ultra-hydrophobic surface by using "black silicon" with Bosch etching process // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 12, № 6. – P. 4919–4927.
93. Lee S.E., Jang J.Y., Jeon H.T., Lim D.S. Flexible superhydrophobic polymeric surfaces with micro-/nanohybrid structures using black silicon // *Macromol. Mater. Eng.* – 2013. – Vol. 298, № 3. – P. 311–317.
94. Zhu C., Zhang J., Zhu L., Wang J., Feng J. Deep color, heat-reflective, superhydrophobic and anti-soiling coatings with waterborne silicone emulsion // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2019. – Vol. 199. – P. 129–135.
95. Bell D., Garratt-Reed A. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope.* – London: Taylor & Francis UK, 2003. – 160 с.
96. Briggs D. *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS.* – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 198 с.
97. Замчий А.О. Синтез кремнийсодержащих структур методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой: дис. ... к.ф.-м.н. : 01.04.14. – Новосибирск, 2015. – 173 с.
98. Baranov E., Marchenko E., Gusev S., Shashkin A., Novikova N., Lyubin V., Smirnov M., Lisin S. Structural and optical properties of a-SiO_x:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method // *Phys. Status Solidi (a).* – 2016. – Vol. 213, № 7. – P. 1783–1789.
99. Ristić D., Djoković V., Đonlagić D., Armaković S. Local site distribution of oxygen in silicon-rich oxide thin films: A tool to investigate phase separation // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 10039–10047.
100. Montero I., Calleja J.M., Castillejo M., Martin-Palma R.J., Martín I., Méndez B., Aguirre M.H., Guerra J., de la Fuente G.F. Disorder-induced vibration-mode coupling in SiO₂ films observed under normal-incidence infrared radiation // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50, № 7. – P. 4881–4884.

101. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Ann. Phys.* – 1908. – Vol. 330, № 3. – P. 377–445.
102. Kreibig U., Frangstein C. v. The limitation of electron mean free path in small silver particles // *Z. Phys.* – 1969. – Vol. 224, № 4. – P. 307–323.
103. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* – Wiley, 1998.
104. Khmel S., Plaksin O., Pshenichnyuk S.A., Tyurikov D. Low-temperature catalyzed growth and plasmonic properties of columnar Au-SiO_x nanocomposite thin films // *Interfacial Phenom. Heat Transf.* – 2023. – Vol. 11, № 1. – P. 75–85.
105. Starinskiy S. V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. 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. – P. 255307.
106. Rafiee J., Rafiee M.A., Yu Z., Koratkar N. Wetting transparency of graphene // *Nat. Mater.* – 2012. – Vol. 11, № 3. – P. 217–222.
107. Safonov A.I., Shukhov Y.G., Starinskiy S. V., Maximovskiy E.A. Deposition of plasmon gold–fluoropolymer nanocomposites // *Phys. Lett. A.* – 2016. – Vol. 380, № 46. – P. 3919–3923.
108. 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.
109. 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 Mater. Sci. Process.* – 1995. – Vol. 61, № 1. – P. 81–86.
110. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок // *Письма в ЖТФ.* – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 45–52.
111. 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.
112. Aglitskiy Y., Karasik M., Velikovich A.L., Serlin V., Weaver J.L., Kessler T.J., Nikitin S.P., Schmitt A.J., Obenshain S.P., Metzler N., Oh J. Observed transition from Richtmyer–Meshkov jet formation through feedout oscillations to Rayleigh–Taylor instability in a laser target // *Phys. Plasmas.* – 2012. – Vol. 19, № 10. – P. 102707.
113. Craciun V., Bassim N., Singh R.K., Craciun D., Hermann J., Boulmer-Leborgne C. Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 186, № 1–4. – P. 288–292.

114. Yoo J.H., Jeong S.H., Greif R., Russo R.E. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, № 3. – P. 1638–1649.
115. Lu Q., Mao X., Greif R., Russo R.E. Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80, № 17. – P. 3072–3074.
116. 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.
117. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Dynamics of pulsed laser ablation of gold in vacuum in the regime of nanostructured film synthesis // *Tech. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 42, № 4. – P. 411–414.
118. Galinski H., Hanft D., Scheiba F., Martin A., Thiele S. Temperature-dependent 2-D to 3-D growth transition of ultra-thin Pt films deposited by PLD // *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61, № 9. – P. 3297–3303.
119. Cai W., Xu X., Wu H., Li J., Zhang Z., Lin H. Optimization of pulsed laser energy density for the preparation of MoS₂ film and its device by pulsed laser deposition // *Micromachines (Basel)*. – 2024. – Vol. 15, № 8.
120. Streit D.C., Allen F.G. Thermal and Si-beam assisted desorption of SiO₂ from silicon in ultrahigh vacuum // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 61, № 8. – P. 2894–2897.
121. Lafane S., Beghoul M., Djebaili S., Ben Salem M., Bouafia M., Mahdjoub A. Room temperature and high-pressure-pulsed laser deposition of nanocrystalline VO₂ thin films on glass substrate: plasma and film analyses // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2021. – Vol. 127, № 1.
122. De Assis T.A., Aarão Reis F.D.A. Thin film deposition with time-varying temperature // *J. Stat. Mech. Theory Exp.* – 2013. – Vol. 2013, № 10.
123. Ferguson J.D., Weimer A.W., George S.M. Measurements of surface diffusivity and coarsening during pulsed laser deposition // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 103, № 25.
124. Bin Masood K., Ali A., Khan H., Hussain S., Khan M., Chaudhry G.N., Iqbal T. A comprehensive tutorial on the pulsed laser deposition technique and developments in the fabrication of low dimensional systems and nanostructures // *Emerg. Mater.* – 2021. – Vol. 4, № 3. – P. 737–754.
125. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Ann. Phys.* – 1908. – Vol. 330, № 3. – P. 377–445.
126. Gans R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen // *Ann. Phys.* – 1912. – Vol. 342, № 5. – P. 881–900.
127. Perrin J., Despax B., Kay E. Optical properties and microstructure of gold fluorocarbon-polymer composite films // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 32, № 2. – P. 719–732.

128. Liao H.B., Wen W., Wong G.K.L. Preparation and optical characterization of Au/SiO₂ composite films with multilayer structure // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 8. – P. 4485–4488.
129. Uchida K., Namba S., Tanji H. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles // J. Opt. Soc. Am. B. – 1994. – Vol. 11, № 7. – P. 1236.
130. Battaglin G., Cesca T., Gonella F., Mazzoldi P., Miotello A., Rizzoli R., Tonini R., Vitali G. Z-scan study on the nonlinear refractive index of copper nanocluster composite silica glass // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78, № 25. – P. 3953–3955.
131. Debrus S., Roosen G., Courtois H., Bachelot R., Marquet P., Haanstra J.G. Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold:Silica nanocomposites // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88, № 8. – P. 4469–4475.
132. Liao H.B., Wen W., Wong G.K.L. Preparation and optical characterization of Au/SiO₂ composite films with multilayer structure // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 8. – P. 4485–4488.
133. Ganeev R.A., Usmanov T., Rysanyansky A.I., Kulagin I.A., Babaev A.A., Andreev A.Y. Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals // J. Phys. D Appl. Phys. – 2001. – Vol. 34, № 11. – P. 1602–1611.
134. Falconieri M., Maark T., Henari F.Z., Palpant B., Rehspringer J.L. Large third-order optical nonlinearity of nanocluster-doped glass formed by ion implantation of copper and nickel in silica // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73, № 3. – P. 288–290.
135. Martinů L. Optical response of composite plasma polymer/metal films in the effective medium approach // Sol. Energy Mater. – 1987. – Vol. 15, № 1. – P. 21–35.
136. Mohapatra S., Singh J., Sahoo S., Das C., Rath C., Parida K. Synthesis of gold-silicon core-shell nanoparticles with tunable localized surface plasmon resonance // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92, № 10. – P. 1–4.
137. Jain P.K., Huang W., El-Sayed M.A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine // J. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 110. – P. 7238–7248.
138. Kleps I., Ursu D., Toma M., Ionescu N.I., Matei E., Mihailescu I.N. Gold and silver/Si nanocomposite layers // Mater. Sci. Eng. C. – 2007. – Vol. 27, № 5-8 SPEC. ISS. – P. 1439–1443.
139. Derkacs D., Lim S.H., Matheu P., Mar W., Yu E.T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, № 9. – P. 1–4.
140. Ilkiv I., Ignatans R., Gertnere Z., Laipniece-Krisane I., Skudra A. Thermal penetration of gold nanoparticles into silicon dioxide // Acta Phys. Pol. A. – 2017. – Vol. 132, № 2. – P. 366–368.

141. Nie S., Emory S.R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering // *Science*. – 1997. – Vol. 275, № 5297. – P. 1102–1106.
142. Potara M., Baia L., Astilean S. Chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles as a SERS substrate for single-molecule detection // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23, № 5.
143. Kuznetsov G. V., Feoktistov D. V., Orlova E.G., Zykov I.Y., Bartuli E., Raudenský M., Zhuikov A. V. Droplet state and mechanism of contact line movement on laser-textured aluminum alloy surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 553. – P. 557–566.
144. Родионов А.А., Осадчий Ю.В., Максимовский Е.А., 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. 49, № 17. – С. 25–28.
145. Starinskiy S. V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. 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.
146. Safonov A.I., Shukhov Y.G., Starinskiy S. V., Maximovskiy E.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.
147. Du Q., Zhu L., Zhang Y., Hou H., Yuan Z., Liu B. 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.
148. Drelich J., Chibowski E., Meng D.D., Terpilowski K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7, № 21. – P. 9804–9828.
149. Старинский С.В. Тепломассообмен при синтезе функциональных материалов наносекундными лазерными импульсами: дис. ... д.ф.-м.н. : 1.3.14. – Новосибирск, 2022. – 234 с.
150. Starinskiy S. V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Experimental confirmation of the contact angle transcendence phenomena on a superhydrophobic surface // *Chem. Eng. Sci.* – 2023. – Vol. 281.
151. Weng W., Zhao Y., Li H., Huang L., Liu Z. Evolution of and disparity among biomimetic superhydrophobic surfaces with gecko, petal, and lotus effect // *Small*. – 2022. – Vol. 18, № 18.
152. Zhang W., Liu X., Yang Y., Jiang Y., Wang X., Chen Y. Water-repellent surfaces consisting of nanowires on micropyramidal structures // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – Vol. 2, № 12. – P. 7696–7704.
153. Feng L., Zhang Y., Wang Y., Ye X., Jiang L., Zhu D. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, № 8. – P. 4114–4119.

154. Starinskiy S., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V., Maximovskiy E.A. Spreading of impacting water droplet on surface with fixed microstructure and different wetting from superhydrophilicity to superhydrophobicity // *Water (Switzerland)*. – 2023. – Vol. 15, № 4.
155. Richard D., Clanet C., Quéré D. Contact time of a bouncing drop // *Nature*. – 2002. – Vol. 417, № 6891. – P. 811–811.
156. Melnik A., Ryzhkov S., Starinskiy S.V., Maximovskiy E.A., Shukhov Y.G., Safonov A.I. Oil–Water Separation on Hydrophobic and Superhydrophobic Membranes Made of Stainless Steel Meshes with Fluoropolymer Coatings // *Water (Switzerland)*. – 2023. – Vol. 15, № 7.
157. Serdyukov V., Markov S., Malakhov S., Smirnov N., Kuznetsov A. Pool boiling performance on the textured hemi-wicking surfaces fabricated by nanosecond laser ablation // *Appl. Therm. Eng.* – 2023. – Vol. 228.
158. 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.
159. Bulgakova N.M., Bulgakov A. V. Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2001. – Vol. 73, № 2. – P. 199–208.