

На правах рукописи



Старинский Сергей Викторович

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

1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Жуков Владимир Петрович – доктор физико-математических наук, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий», старший научный сотрудник
2. Кузма-Кичта Юрий Альфредович – доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», профессор.
3. Кузнецов Гений Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", профессор.

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

Защита состоится «17» мая 2023 г. в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.129.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, <http://www.itp.nsc.ru/>

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просьба направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.1.129.01 по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1 (факс: (383) 330-84-80, e-mail: dissovet@itp.nsc.ru)

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

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



Терехов Владимир Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Лазерный синтез материалов – достаточно обширное понятие, которое включает в себя такие направления как лазерное осаждение тонких пленок, структурирование поверхностей, создание коллоидных систем, различные вариации аддитивных подходов, например, лазерное осаждение из газовой фазы и др. Для каждого из методов необходимо тонко подбирать характеристики лазерного излучения – длительность импульса, длина волны, интенсивность и т.д. Так, для лазерного синтеза наноструктур перспективны импульсы наносекундной длительности, интенсивности до нескольких единиц ГВт/см^2 , охватывающие режимы плавления и развитой абляции.

Управлять структуризацией вещества на микронном и субмикронном масштабах достаточно сложная задача, которая требует детального понимания протекающих процессов на различных этапах, включая поглощение лазерного излучения, разогрев и абляцию облучаемого материала, разлет и конденсацию лазерного факела. Все эти процессы определяются не только параметрами облучения и типом материала мишени, но также и фоновым окружением. Внешняя среда может существенно влиять на доставку излучения, кинетику испарения и разлета лазерного факела, динамику движения расплава поверхности. Физическое описание существенно усложняется в случае фазовых переходов в окружении, а также химических взаимодействий между продуктами абляции, поверхностью мишени и молекулами фона. Основные затруднения при анализе лазерного воздействия в подобных условиях связаны с невозможностью прямого наблюдения за протекающими сверхбыстрыми процессами. Поэтому, несмотря на длительные исследования, многие вопросы остаются открытыми. Даже в наиболее простой постановке эксперимента – лазерной абляции в атмосфере разреженного газа в режимах напыления тонких пленок, до сих пор не ясно, на каком этапе формируются наночастицы – при разлете лазерного факела или непосредственно на подложке. Можно ли при этом управлять процессом, регулируя кластерный состав в факеле? Как влияет на разлет факела увеличение давления, насколько увеличивается доля

возвращающегося вещества, как это влияет на свойства обрабатываемой поверхности? При абляции веществ в жидкой среде до сих пор однозначно не установлены кинетика формирования лазерного факела, а также механизмы формирования мультимодального распределения наночастиц по размерам. Из-за отсутствия полной картины протекающих процессов, зачастую, поиск режимов оптимального воздействия осуществляется эмпирическим путем. Таким образом, исследование с единых позиций ИЛА в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма актуальным как для более глубокого понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для развития и оптимизации лазерного синтеза перспективных нано- и микроструктурированных материалов с уникальными свойствами.

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

Задачи:

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

Научная новизна:

- Получены новые данные о кластерном составе лазерного факела при абляции серебра, золота и их сплавов в вакууме и атмосфере инертного и кислородсодержащего фонового газа. Показано, что кластеры являются центрами конденсации для поступающих на поверхность атомов при формировании осаждаемого покрытия.
- Впервые сопоставлена кинетика разлета продуктов абляции серебра, золота и их сплавов. Показано, что времяпролетные распределения атомов благородного металла идентичны при абляции простого вещества и сплава в вакууме лазерными импульсами с плотностью энергии 3-10 Дж/см².

- Обнаружено формирование периодической микроструктуры при облучении монокристаллического кремния 50-70 лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм в воздухе при плотностях энергии 3-6 Дж/см². Предложен механизм ее формирования.
- Экспериментально доказано, что гидрофилизация поверхности материалов при наносекундной лазерной абляции обусловлена возвращением продуктов абляции на мишень после взаимодействия с внешней средой.
- Показано, что увеличение необходимой интенсивности излучения для лазерного плавления тугоплавких металлов пучками наносекундной длительности при погружении в воду обусловлено тем, что вскипание жидкости происходит раньше, чем достигается температура плавления металла, а образовавшийся слой пара рассеивает до 50% падающего излучения. Вскипание воды не влияет на модификацию поверхности металлов с температурой плавления ниже 600 К, поскольку образование парового слоя происходит после плавления мишени.
- Проведено сравнение механизмов лазерной абляции металлов в различных средах на основании данных о массе аблированного вещества в зависимости от интенсивности излучения. Впервые зарегистрировано образование коллоидных наночастиц металла в воде при облучении олова пучками с плотностью энергии < 3 Дж/см², недостаточной для испарения мишени.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежных методов диагностики, высокоточного оборудования, детальным анализом неопределенностей измерений. Результаты аналитических расчетов и численного моделирования описывают не только качественно, но и количественно полученные экспериментальные данные. Выбранные экспериментальные режимы характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с результатами работ других авторов.

Теоретическая и практическая значимость. Научная значимость работы связана с развитием представления о тепломассообмене при воздействии на материалы высококонцентрированными потоками энергии. Совокупность накопленных данных позволяет проследить последовательность протекающих процессов при наносекундном лазерном воздействии на вещество в различных средах, что практически невозможно для прямого экспериментального наблюдения. Полученные результаты дополнили представления о механизмах наносекундной лазерной абляции в различных средах.

Практическая значимость работы заключается в предложенных подходах к созданию материалов, перспективных для прикладного использования. В частности, продемонстрировано усиление отклика при спектроскопии комбинационного рассеяния света аналита, нанесенного на поверхность синтезированных наноструктурированных покрытий с плазмонными свойствами. Демонстрирована перспективность использования стойких

супергидрофильных поверхностей, полученных при лазерной обработке, для интенсификации теплообмена. Созданы бифильные материалы для управления обтеканием в докавитационных режимах. Также к важным практическим результатам относится предложенный метод определения массовых толщин пленок серебра и золота по их оптическим свойствам.

На защиту выносятся:

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

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

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: Всерос. школа-конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2010, 2014, 2016, 2018, 2020); X Int. Conf.

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

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 статей в печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, из них 10 публикаций в журналах Q1 по системе Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 234 страницах машинописного текста, включая 125 рисунка, 9 таблиц, библиографического списка из 477 наименований работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определена цель и поставлены задачи исследований, сформулированы научная новизна и

практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации состоит из пяти разделов, *первый* из которых посвящен обзору механизмов наносекундной лазерной абляции, во *втором* рассмотрен вопрос использования наносекундной лазерной абляции для напыления тонких пленок и имеющегося представления о механизмах роста. В *третьем* разделе представлен обзор работ, посвященных лазерной обработке поверхностей для управления их характеристик. Особое внимание уделяется вопросу контролируемого изменения свойств смачивания материалов. *Четвертый* раздел посвящен описанию импульсной лазерной абляции веществ в жидкости. В *заключительном* разделе обозначены нерешенные вопросы, на основании которых определены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны экспериментальные и теоретические методы и подходы, используемые в работе. В *первом* разделе дано описание экспериментальных стендов и методик измерения порогов модификации, отражательных характеристик мишеней; удаленной за импульс массы материала, ее углового распределения при разлете в вакууме; времяпролетной масс-спектрометрии продуктов абляции в вакууме и фоновом газе. Дано описание созданного экспериментального стенда USLADA (Universal Station for Laser Ablation, Deposition and Annealing) для обработки поверхностей в различных средах и лазерного осаждения тонких пленок. В качестве мишеней использовались массивные материалы Ag, Au, AgAu, AgAu₄, Cu, W, Sn, Si, Ge, абляция которых осуществлялась излучением основной (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник твердотельного Nd:YAG лазера с наносекундной длительностью импульса ~ 10 нс. Эксперименты проведены для низких и умеренных плотностей энергии излучения на поверхности мишени (пиковых значений для пучка с гауссовым пространственным профилем) в диапазоне $F_0 = 0,1\text{--}20$ Дж/см², охватывающем режимы от десорбции до развитой абляции. Во *втором* разделе описаны методики анализа полученных образцов (электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), фотоэлектронная спектроскопия (ФС), абсорбционная спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света. Также в этом разделе представлено описание установки по изучению взаимодействия каплей жидкости с полученными функциональными поверхностями. Используемые в работе методы математического моделирования описаны в *третьем разделе*. Была применена ранее зарекомендовавшая себя тепловая модель (А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, *Кв. электрон.*, 1999), основанная на решении нестационарного уравнения теплопроводности, что позволило определить динамику нагрева объема мишени, ее скорости плавления и испарения. Для случая облучения мишеней в жидкости учитывались перегрев и гомогенное вскипание последней (В.П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, М.: Наука, 1973).

Результаты измерения оптических свойств синтезированных материалов сопоставлялись с аналитическим решением задачи Ми о рассеянии электромагнитной волны на металлической сфере произвольного радиуса, помещенной в диэлектрическую среду (К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*, М.: Мир, 1986). Для учета взаимовлияния частиц были выполнены численные расчеты методом конечных разностей во временной области с применением программного пакета Optiwave FDTD software (<http://optiwave.com>, 2016).

В третьей главе рассмотрены результаты исследований лазерной абляции различных материалов в режимах осаждения тонких пленок. В первом разделе представлены результаты времяпролетной масс-спектрометрии продуктов лазерной абляции серебра, золота и сплавов на их основе в вакууме и атмосфере фоновых газов. Показано, что лазерный факел состоит преимущественно из атомов аблируемых металлов, однако, в отличие от Ag при абляции Au была найдена небольшая добавка димеров. Впервые с помощью масс-спектрометрической методики получены данные о составе продуктов наносекундной лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе. Наличие фоновых газов создает благоприятные условия для формирования кластеров в лазерной плазме (А.В. Булгаков, *Дисс. д.ф.-м.н. 01.04.14, Новосибирск, 2004*): во-первых, продлевается столкновительный этап разлета лазерной плазмы; во-вторых, молекулы фоновых газов при столкновении с образовавшимся кластером стабилизируют его, отводя часть энергии. Результаты масс-спектрометрического исследования продуктов абляции в фоновом газе (Рис.3.1) продемонстрировали эффективное формирование малых кластеров Ag_n и Au_n (зарегистрированы частицы вплоть до Ag_8 и Au_{11}).

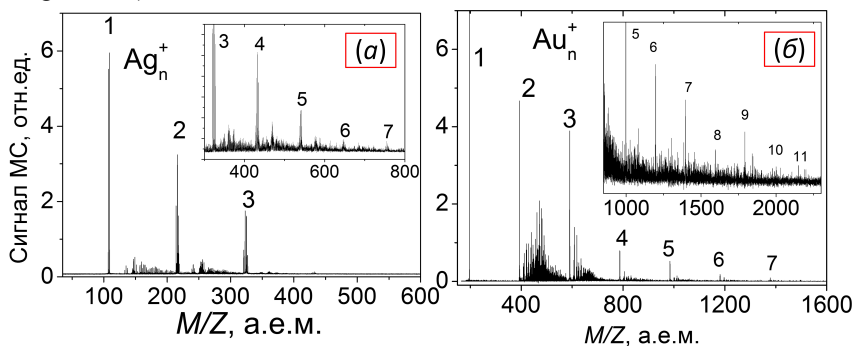


Рис.3.1. Масс-спектр продуктов абляции серебра (а) и золота (б) в атмосфере гелия при давлении 6,7 кПа и плотности энергии излучения $F_0 = 4$ Дж/см². Цифры n над пиками обозначают число атомов в кластерах Ag_n и Au_n . На вставках увеличен масштаб.

Распределение кластеров по размерам монотонно спадает с увеличением n , а их суммарная концентрация в факеле достигает 10% от общего числа частиц. Кластеры активны по отношению к остаточным примесям (пары воды, углеводороды) в вакуумной камере о чем свидетельствует присутствие карбидных и гидратных кластеров благородных металлов. Это подтверждает возможность контроля над составом лазерной плазмы для осаждения тонких пленок сложного состава, отличного от состава мишени. Так, повышение парциального давления кислорода в фоновой атмосфере O_2 обеспечивает образование кластеров оксидов серебра и золота (Рис.3.2,а). В горячей лазерной плазме происходит диссоциация молекул кислорода, с последующим образованием ковалентной связи с присутствующими кластерами, причем предпочтительными являются монооксид Ag_nO ($n = 3-5$) Активность кластеров Au_n по отношению к кислороду значительно ниже, чем у частиц Ag_n того же размера. Так, соотношение концентраций тетрамера Au_4 и его оксида Au_4O составляет $\sim 20:1$, тогда как для Ag_4 и Ag_4O это соотношение равно $\sim 3:1$. С ростом размера кластера разница становится еще более существенной. На Рис. 3,2,б представлен масс-спектр продуктов абляции сплава $AgAu$ (1:1) в атмосфере гелия. При абляции в фоновом газе продолжительность столкновительной фазы разлета увеличивается, а более быстрые серебряные частицы тормозятся газом, что приводит к их частичному перемешиванию с атомами и кластерами золота. В результате, помимо гомоатомных кластеров Ag_n и Au_n , в лазерной плазме наблюдаются биметаллические кластеры, содержащие оба металла в различном соотношении. Тем не менее, общая эффективность образования кластеров при абляции сплава в фоновом газе ниже, чем при абляции чистых металлов в тех же условиях: при абляции сплава кластеров размером больше тримера не обнаружено, а общая концентрация кластеров в факеле не превышает 1-2 % от общего числа испаренных частиц.

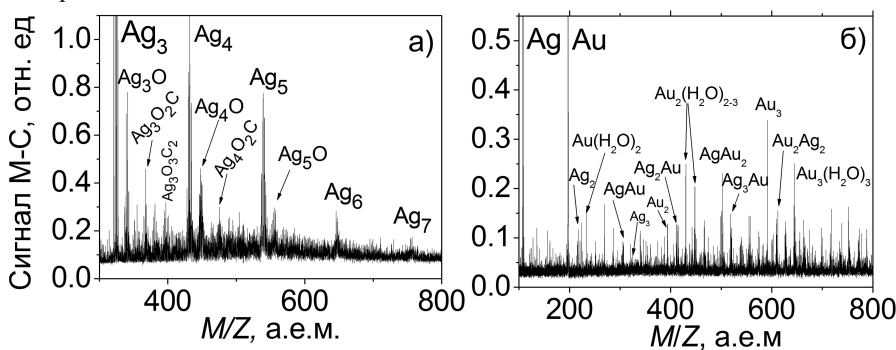


Рис.3.2 Масс-спектр продуктов абляции серебра в атмосфере смеси Ne с примесью 3 ат. % O_2 при давлении $P = 5$ кПа, $F_0 = 4$ Дж/см².

Во *втором, третьем и четвертом разделах* представлены результаты многостороннего изучения лазерной абляции серебра и золота с применением различных экспериментальных методик. Обсуждаются данные об аблируемой массе (Рис. 3.3,а) и ее угловой разлет в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Представлены данные о порогах модификации серебра и золота импульсами с длиной волны 532 нм, полученные с помощью двух различных подходов – при измерении зависимости площади лазерного пятна от энергии в пучке и при анализе отражательных характеристик. Полученные результаты использованы для верификации результатов численного моделирования, рассматриваемого в *пятом* разделе. Расчетные пороги плавления ~ 0.7 Дж/см² металлов хорошо согласуются с результатами измерений. Установлено (Рис. 3.3,а), что полученные в моделировании зависимости испаряемой массы хорошо согласуются с результатами весовых измерений только при $F_0 > 9$ Дж/см², что свидетельствует о реализации отличного от испарения механизма уноса массы при меньших плотностях энергии. При осаждении продуктов абляции на подложки в вакууме, обсуждаемом в *шестом* разделе, было установлено, что для малых плотностей энергии характерен вынос значительного количества микрокапель с поверхности.

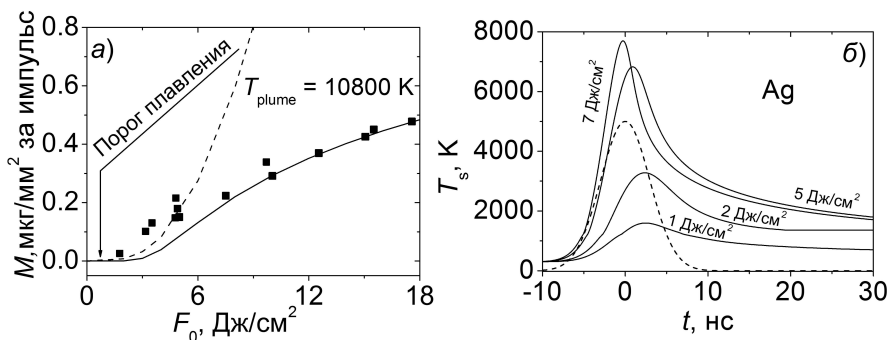


Рис.3.3. а) Сопоставление весовых измерений удаленной массы серебра (точки) с результатами расчета. Пунктирная линия – расчет без учета поглощения в плазме, сплошная линия – расчет с учетом поглощения. б) Динамика нагрева поверхности Ag для различных F_0 . Пунктирной линией показан временной профиль лазерного импульса.

В *седьмом* разделе обсуждаются результаты времяпролетных измерений. С помощью соотношения (*D.J. Krajnovich, J. Chem. Phys., 1995*) $P(E) \sim \tau^2 N(\tau)$ профили $N(\tau)$ были преобразованы в распределения по энергиям $P(E)$, где $E = \frac{m(L_i/\tau)^2}{2}$, $L_i = 80$ мм — расстояние пролета от мишени до точки ионизации, τ — время пролета, m — масса частицы. Полученные зависимости $P(E)$ хорошо аппроксимируются распределением Максвелла-Больцмана:

$$P(E) \sim E \exp\left(-\frac{2E}{\langle E \rangle}\right), \quad (1)$$

Средние значения кинетической энергии $\langle E \rangle$ атомов серебра и золота близки и лежат в диапазоне 2 – 5 эВ для $F_0 = 2 - 10$ Дж/см² (Рис. 3.4). Увеличение F_0 в диапазоне 2–6 Дж/см² приводит к росту $\langle E \rangle$, что обусловлено ростом температуры поверхности мишени. При $F_0 > 6$ Дж/см² рост средней энергии частиц замедляется и стремится к значению ~5 эВ. Полученные данные о динамике нагрева (Рис.3,3, б) и испарения коррелируют с результатами времяпролетных измерений. В частности, выявлено, что из-за плазменной экранировки рост максимальной температура поверхности T_s с увеличением F_0 замедляется и выходит на предельные значения (~7700 К для Ag и ~8200 К для Au) при ~6 Дж/см². Асимптотическое поведение зависимости $\langle E \rangle(F_0)$ связано с усиливающейся плазменной экранировкой поверхности, ограничивающей достигаемую максимальную температуру. Близость кинетических энергий атомов и димеров Au свидетельствует об уносе частиц Au₂ с облучаемой поверхности. В противном случае, т.е. при конденсации атомов золота в факеле, ожидалась близость скоростей частиц, а не энергий.

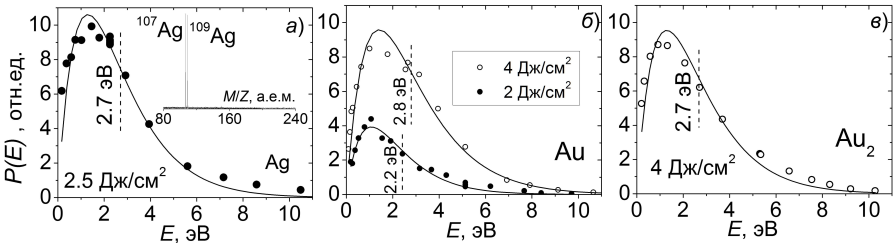


Рис. 3.4. ВП-распределения а) атомы серебра; б) атомы золота; в) димеры золота.

Линии — аппроксимация распределением (1). Вертикальными линиями показаны средние значения кинетических энергий.

Установлено, что ВП распределения атомов серебра и золота в продуктах лазерной абляции сплава идентичны случаю абляции чистых металлов (Рис. 3.5,а), т.е. наличие в мишени второго компонента не влияет на разлет каждой из частиц. Наиболее вероятная скорость V_m , соответствующая значению τ , при котором достигается максимум распределения, как и средняя кинетическая энергия частиц, также перестает изменяться при $F_0 > 6$ Дж/см² как и в случае абляции чистых металлов (Рис. 3.5,б). Ранее считалось, что идентичность ВП распределений продуктов испарения чистого материала и соответствующего компонента мишени сложной стехиометрии в условиях развитой абляции возможна только при отсутствии «перекрестных» столкновений Ag-Au в процессе разлета. Поэтому полученный экспериментальный результат представляется, на первый взгляд, удивительным, поскольку можно было бы ожидать выравнивания скоростей компонентов при абляции сплава, т.е. ускорения более тяжелых атомов Au и торможения более легких атомов Ag. Согласно результатам моделирования тепломассообменных процессов при

лазерном воздействии на металлы, описанном во *пятом разделе*, не одновременное (не конгруэнтное) испарение компонент сплавов маловероятно.

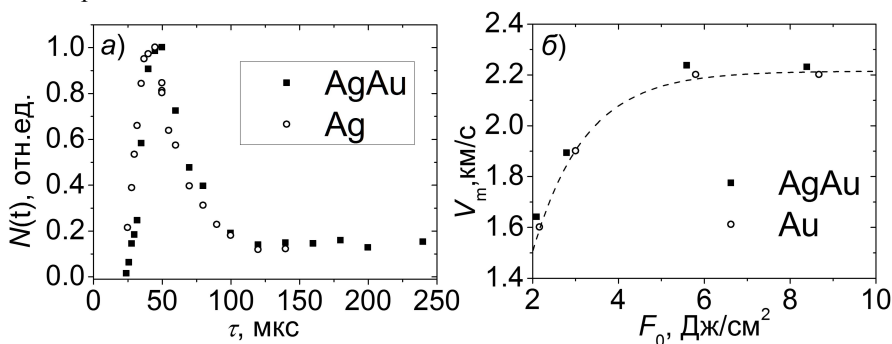


Рис. 3.5 а) Сравнение ВП распределений атомов металлов при абляции Ag и AgAu при $F_0 = 6$ Дж/см²; каждая точка усреднена по 100 лазерным импульсам. б) Зависимость наиболее вероятных скоростей атомов Au от F_0 при абляции чистого металла и сплава AgAu.

Проведенные совместно с д.ф.-м.н. Морозовым расчеты методом прямого статистического моделирования (А. Morozov, *J. Phys. D*, 2021), дополненные моделированием динамики лазерного нагрева и испарения металлов продемонстрировали, что в объяснении обнаруженного эффекта ключевую роль играет задержка в 0,6 нс испарения атомов золота относительно атомов серебра. Средняя кинетическая энергия атомов золота из-за задержки в испарении уменьшается поскольку наиболее быстрые атомы тормозятся о медленное ядро факела.

В *восьмом* разделе обсуждаются процессы формирования пленок благородных металлов при их лазерном осаждении в вакууме и атмосфере фоновом газа. Типичные снимки поверхности пленок представлены на Рис. 3.6. В отличие от случая осаждения в вакууме пленка, синтезированная в инертном газе, обладает ярко выраженной островковой структурой с резкими границами (Рис.3,6, б). Это свидетельствует о разных механизмах формирования пленки в вакууме и фоновом газе. На основе данных масс-спектрометрического исследования сделан вывод, что металлические кластеры, эффективно образующиеся в факеле при абляции в фоновом газе, при осаждении на подложку играют роль центров нуклеации и являются зародышами наноструктур. В результате эффективность формирования наноструктур значительно выше, чем при абляции в вакууме, когда часть атомов остается на поверхности, заполняя границы между наночастицами (Рис. 3.6,а). Также были синтезированы наноструктурные пленки серебра и золота при ИЛА в кислороде. Пленки схожи по морфологии с теми, что синтезированы в атмосфере аргона при том же давлении (Рис. 3,6 а): имеют

островковую структуру с частицами сферической формы и средним размером ~ 9 нм. Анализ фотоэлектронных спектров наночастиц показывает, что серебро находится в окисленном состоянии в образцах, синтезированных при давлении кислорода в диапазоне 20-100 Па. Найденное значение Оже-параметра (724,6 эВ) также характерно для одновалентного оксида серебра. Это согласуется с данными масс-спектрометрии факела, свидетельствующими о преимущественном формировании оксидных кластеров состава Ag_nO . В отличие от серебра, оксидные наночастицы золота в пленках, синтезированных в кислороде, не обнаружены. По данным фотоэлектронной спектроскопии золото в пленках находится в металлическом состоянии, что также согласуется с результатами масс-спектрометрии.

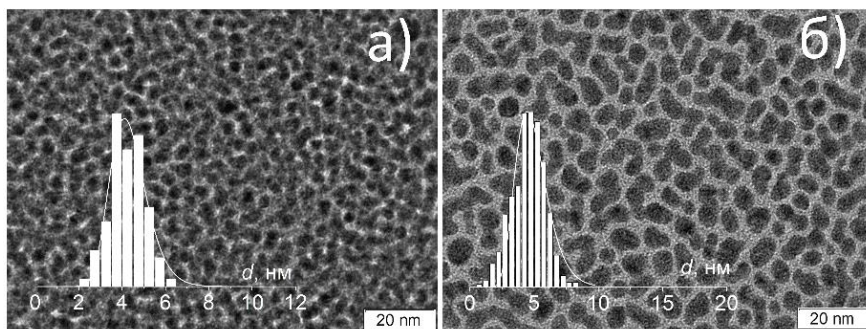


Рис. 3.6. Снимки ПЭМ пленки золота на графене, напыленных в (а) вакууме и (б) атмосфере аргона при $P = 50$ Па. $N = 10000$, $F_0 = 14$ Дж/см². На вставка представлены распределения по размерам.

В девятом разделе рассматриваются оптические свойства полученных наноструктурных пленок. Эффективно управлять морфологией покрытия позволяет осаждение при высокой температуре (Рис. 3.7). На основании совокупности полученных экспериментальных и теоретических данных сделано заключение, что наблюдаемые наноструктуры формируются не в лазерном факеле, а на поверхности подложки по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича, когда наноструктуры растут в результате присоединения осаждаемых атомов и адатомов, мигрирующих по поверхности подложки, к зародышам кристаллической фазы (Е.М. Лившиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика*, М.: Наука, 1979). Осаждаемые частицы имеют, с одной стороны, достаточно большую кинетическую энергию, чтобы обеспечить их высокую подвижность на поверхности, а с другой – недостаточно большую, чтобы приводить к повреждению поверхности и создавать на ней дефекты. Показано, что управлять средним размером наночастиц можно путем изменения температуры синтеза пленок. В этом случае подвижность атомов

возрастает, число центров нуклеации уменьшается, и адатомы перераспределяются по меньшему числу островков.

Различие в морфологическом строении пленок приводит к различию их оптических характеристик в видимом диапазоне (Рис. 3,7 г). Основными факторами влияющими на поведение плазмонного резонанса (эффекта резонансного поглощения падающего излучения при совпадении его частоты с частотой колебания электронов проводимости) при этом выступают форма частиц и их поверхностная концентрация. Так, близкое расположение частиц приводит к взаимной поляризации локализованных плазмонов. Это продемонстрировано на Рис. 3.7,д, на котором сопоставлены результаты расчета по теории Ми для индивидуальной частицы и расчеты методом FDTD для ансамбля частиц на поверхности, взаимодействующих друг с другом.

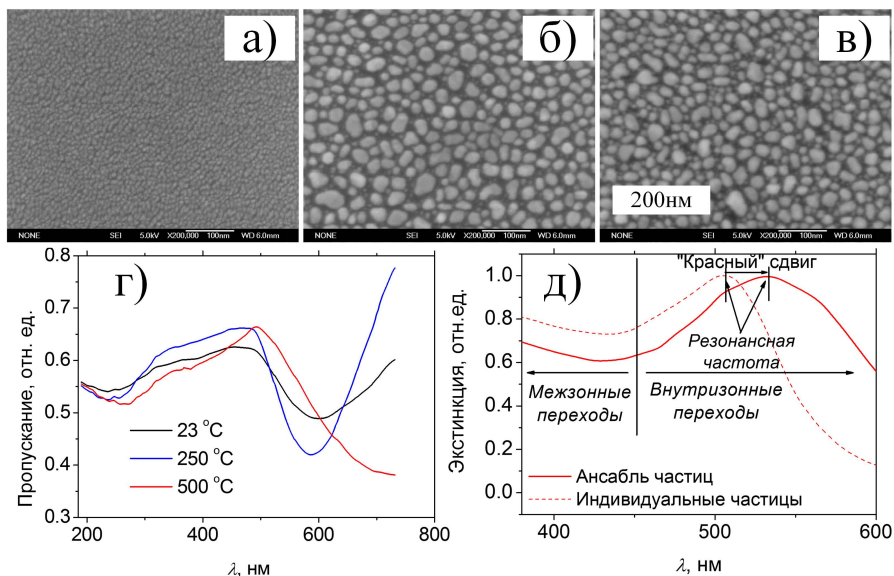


Рис. 3.7. Снимки СЭМ поверхности пленок золота, осажденных при различной температуре 23°C (а), 250°C (б) и 500°C (в). $N = 5000$, $F_0 = 17$ Дж/см², а также их оптические свойства (г). (д) Расчетные спектры экстинкции индивидуальной наночастицы золота и ансамбля взаимодействующих частиц.

В УФ-диапазоне (<400 нм), по мере уменьшения вклада электронов проводимости, различие в спектрах менее выражено и, наконец, около 200 нм - коэффициент пропускания пленок становится практически одинаковым. В УФ области спектра ослабление света при прохождении через пленку благородного металла происходит из-за возбуждения электронов внутренних оболочек. Таким образом, морфология покрытия не влияет на его поглощающие/рассеивающие свойства, а коэффициент пропускания

определяется только массовой толщиной пропорционально числу атомов, встречающихся на пути пучка. Были построены универсальные зависимости массовой толщины покрытия h от коэффициента пропускания на длине волны 200 нм T_{200} – $h_{Au} = \frac{-\ln(T_{200})}{0.199}$ и $h_{Ag} = \frac{-\ln(T_{200})}{0.052}$ для золота и серебра соответственно.

Используя полученные зависимости была построена карта режимов синтеза наноструктурных пленок золота в зависимости от толщины покрытия и температуры синтеза (Рис. 3.8). Проведен детальный анализ вклада различных процессов (диффузия адатомов, и коалесценция частиц, твердофазное осушение, Освольдское созревание, проникновение вглубь подложки) на конечную морфологию покрытия.

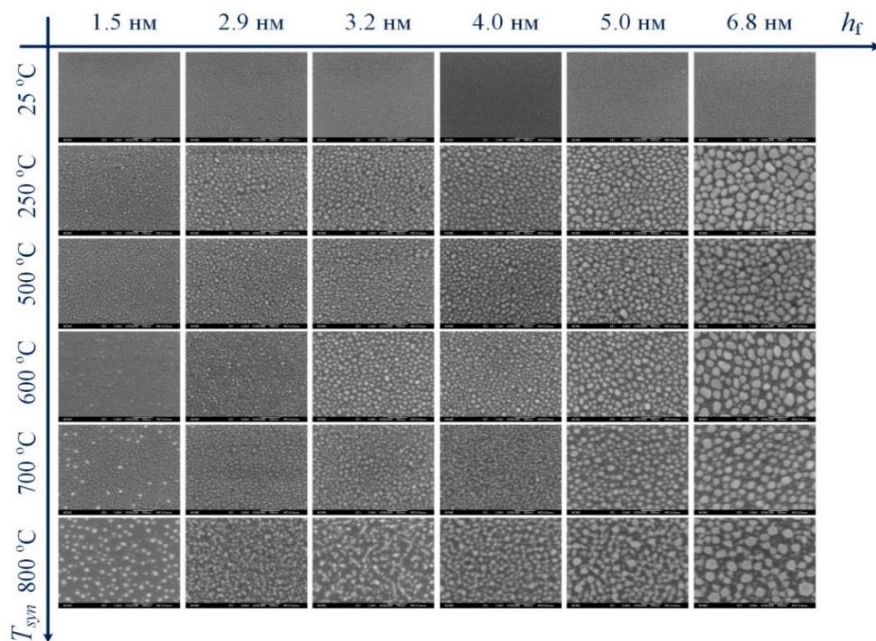


Рис. 3.8 Морфология пленок золота в зависимости от температуры осаждения и толщины покрытия.

Четвертая глава посвящена результатам исследования лазерного микро/наноструктурирования поверхностей при импульсной лазерной абляции в атмосфере фоновго газа. Отдельное внимание уделяется вопросу контролируемого изменения свойств смачивания поверхностей.

В первом разделе представлено сопоставление модификации поверхности монокристаллического кремния в воздухе пучками с различной длиной волны – ИК (1064 нм) и видимого диапазонов (532 нм). Сопоставление лазерных

пятен, полученных в многоимпульсном режиме, представлено на Рис. 4.1. Наблюдается отличие в структуре полученных пятен и в зависимости размера лазерного следа от энергии пучка. Установлено, что пороги модификации F_{av} кремния для рассматриваемых длин волн 532 нм и 1064 нм составляют 1 Дж/см² и 3,3 Дж/см² в одноимпульсном режиме воздействия и 0,5 Дж/см² и 1,65 Дж/см² для многоимпульсного воздействия (50 импульсов). Полученные значения хорошо согласуются с работами ряда других авторов (Д.С. Поляков, Е.Б. Яковлев, *Квант. Электрон.*, 2018; V.K. Arora, A.L. Dawar, *Appl. Opt.*, 1996; X. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2010).

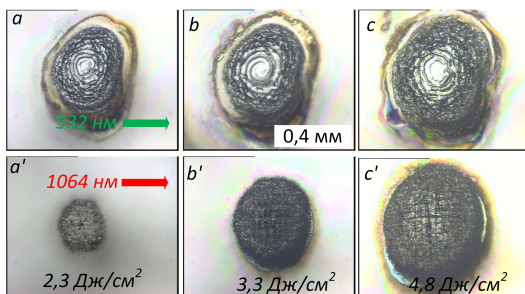


Рис. 4.1. Сопоставление лазерного следа на поверхности кремния при облучении 50 импульсами видимого (верхний ряд) и ИК диапазонов (нижний ряд) с различной плотностью энергии.

Найденные значения порогов модификации были сопоставлены с теоретической оценкой в предположении, что модификация материала обусловлена его плавлением. Тогда пороговая плотность энергии может быть рассчитана (J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, 1980; J.R. Meyer, *Phys. Rev. B.*, 1980) как:

$$F_{th} = \frac{\rho C \Delta T L_h}{(1-R)}, \quad (2)$$

где $R = 0,33$ и $0,37$ – коэффициент отражения для длин волн 1064 нм и 532 нм соответственно, $\rho = 2,33$ г/см³ – плотность, $C = 720$ Дж/кг/К – теплоемкость, $\Delta T = 1391$ К – разница между начальной температурой и температурой плавления кремния 1687 К. Наиболее нетривиальным параметром является (X.

Wang, *J. Appl. Phys.*, 2010) $L_h = \frac{1}{\alpha} + L_D + L_T$ – глубина прогрева материала.

$L_T = \sqrt{k\tau/\rho C} = 80$ нм – длина термодиффузии, где $k = 1,05$ Вт/(см К) – теплопроводность, τ – длительность импульса; L_D – длина диффузии свободных носителей, которой можно пренебречь из-за короткого времени жизни Оже- и излучательной рекомбинации, $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{fc}$, где α_1 – коэффициент поглощения света для однофотонного межзонного перехода, α_2 – коэффициент поглощения света для двухфотонного межзонного перехода, α_{fc} – коэффициент поглощения свободными носителями. Для наносекундного воздействия, поскольку L_T мало, основной вклад в L_h вносит $1/\alpha$, причем для 1064 нм $\alpha_{fc} \sim 10^3$ см⁻¹ $\gg \alpha_1 = 11$ см⁻¹, а двухфотонным поглощением α_2 можно пренебречь. Таким образом, $L_h \sim 1/\alpha_{fc} \sim 10$ мкм (C.C. Ma, 24th Annual Boulder Damage Symposium Proceedings, 1992), и из

соотношения (2) для одноимпульсного режима воздействия следует, что $F_{th} = 3,5 \text{ Дж/см}^2$. Для видимого излучения $\alpha_{fc} \ll \alpha_1 = 7900 \text{ см}^{-1}$, т.е. излучение поглощается в заметно меньшей области, а порог модификации, согласно выражению (2) составляет $\sim 0,46 \text{ Дж/см}^2$. Таким образом, обнаруженное отличие в структуре лазерных кратеров, образовавшихся при абляции основной и второй гармоникой лазера, обусловлено разницей в механизме поглощения излучения и, соответственно, в глубине прогрева мишени. При этом характер лазерного кратера для видимого излучения практически не зависит от интенсивности излучения и в целом похож на результат лазерного воздействия на другие материалы различными пучками, например, на германий.

Во втором раздел детально рассмотрено влияние условий воздействия на кремний пучками ИК диапазона. Найдено, что в узком диапазоне плотностей энергии $F_{av} = 3 - 5 \text{ Дж/см}^2$ и числа лазерных импульсов 30 – 70 на поверхности материала формируется периодическая структура (черные точки в центре лазерных пятен на Рис. 4.2). Показано, что шаг и тип структуры не зависит от размера эффективной площади лазерного пучка и образуется внутри области, ограниченной локально плотностью энергии $5,6 \text{ Дж/см}^2$.

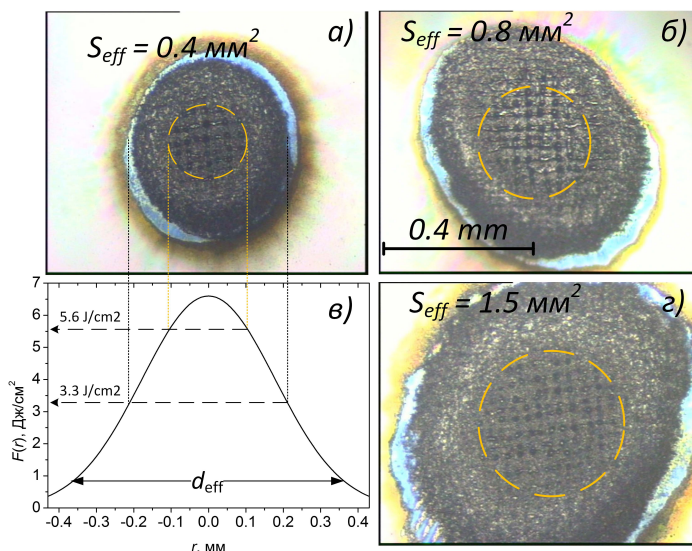


Рис. 4.2. Оптические изображения пятен на кремнии при одинаковых условиях облучения ($F_{av} = 3,3 \text{ Дж/см}^2$, $N = 50$, в воздухе), но с различной эффективной площадью пучка $0,4 \text{ мм}^2$ (а), $0,8 \text{ мм}^2$ (б) и $1,5 \text{ мм}^2$ (г). На рисунке (в) показано радиальное распределение лазерной энергии для размера пучка $0,4 \text{ мм}^2$. Масштаб одинаков для всех изображений. Пунктирные линии показывают локальные плотности энергии для разных областей пятен. Желтые пунктирные круги соответствуют локальной плотности энергии $5,6 \text{ Дж/см}^2$.

Методом СЭМ (Рис. 4.3) поэтапно проанализирована динамика образования структур на поверхности по мере накопления лазерного воздействия от импульса к импульсу. Воздействие первых нескольких десятков импульсов ($N < 30$) приводит к образованию трещин размером в несколько сот нанометров.

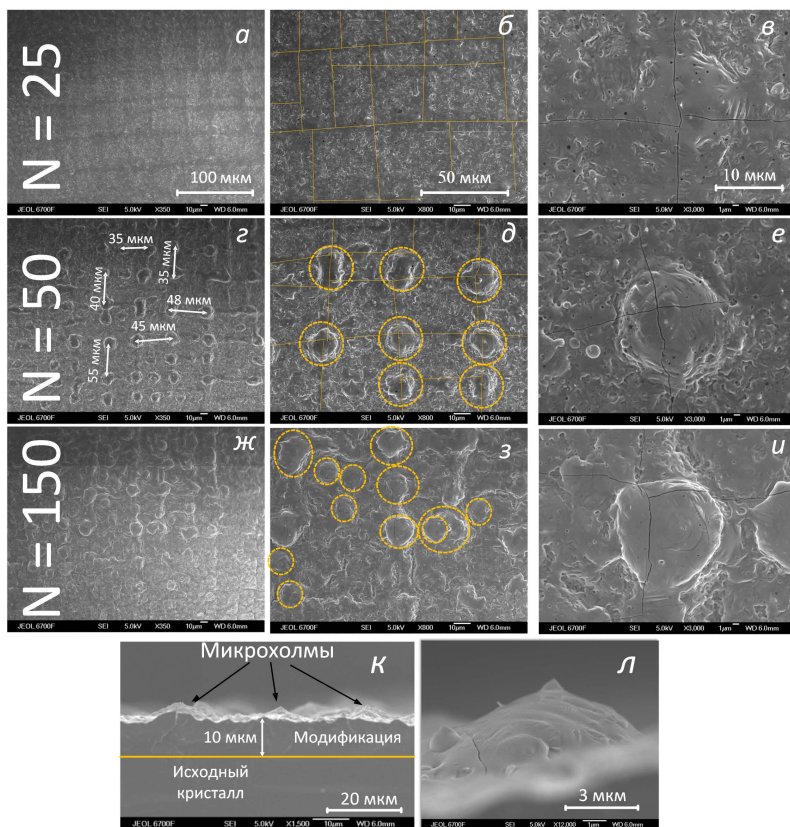


Рис. 4.3. (а)-(и) планарные СЭМ-изображения лазерных пятен, полученные при облучении кремния в воздухе различным числом ИК импульсов с плотностью энергией $3,3 \text{ Дж/см}^2$. Масштаб увеличивается слева направо. Оранжевые сплошные линии на (б) и (д) проходят вдоль трещин. Пунктирные кружки на (д) и (е) обозначают микрохолмы. (к),(л) – микроскопия торцевого слома с различным увеличением.

Установлено, что расположение трещин не связано с поляризацией лазерного излучения. По своей структуре образовавшиеся трещины напоминают трещины скола, ранее наблюдаемые на поверхности монокристаллического кремния при воздействии импульса миллисекундной

длительности (X. Wang., *Laser Phys.*, 2012). В работе Wang отмечено, что направление трещин определяется кристаллической ориентацией материала, поэтому при облучении монокристаллического кремния с ориентацией (100) трещины пересекают друг друга по нормали. Упомянутыми авторами с помощью моделирования было показано, что зарождение трещин происходит в разогретой области вблизи границы расплава. По мере затвердевания трещины распространяются к центру лазерного пятна. Это подтверждается тем, что глубина проникновения трещин составляет ~ 10 мкм (Рис. 4.3, к), что соответствует глубине слоя расплава и приведенной выше оценке.

Дальнейшая обработка поверхности приводит к формированию микрохолмов на пересечении трещин. Было установлено, что в отличие от трещины образование микрохолмов возможно только при облучении материала в кислородсодержащей атмосфере (Рис. 4.4) при давлении газа не ниже атмосферного. ЭДС поверхности лазерного кратера демонстрирует окисление материала при облучении в кислородсодержащей атмосфере, что не согласуется с ранее высказанной гипотезой роста микротекстур по механизму пар-жидкость-кристалл.

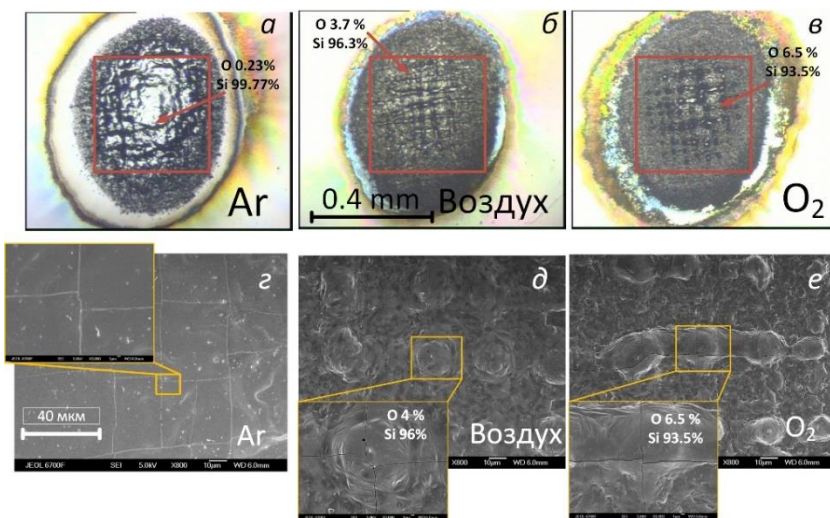


Рис. 4.4. Оптические (верхний ряд) и СЭМ (нижний ряд) снимки лазерных пятен, полученных в фоновом аргоне (а, б), воздухе (в, г) и кислороде (д, е) при давлении 1 атм. Длина волны 1064 нм, плотность энергии 3,3 Дж/см², количество импульсов 50. Указанные составы определены методом ЭДС внутри соответствующих выделенных областей. Элементный состав необработанного кремния – 0,4 % О и 99,6 % Si.

Выдвинуто предположение, что периодические микрохолмы образуются в результате развития гидродинамической неустойчивости в расплавленной стадии поверхности мишени. Время жизни расплава кремния в

рассматриваемых условиях составляет не менее нескольких сотен наносекунд (С.П. Жвавый ЖТФ, 2000), что благоприятно для окисления. Таким образом, верхний слой расплава становится двуокисью кремния с меньшей плотностью ($2,3 \text{ г/см}^3$), чем расплав чистого кремния ($2,6 \text{ г/см}^3$). При затвердевании расплав ускоряется с типичной величиной около 10^8 м/с^2 (T.D. Bennett, J. Appl. Phys., 1995). При таких ускорениях можно ожидать развития неустойчивости Рихтмайера-Мешкова слоя двух несмешивающихся жидкостей. Развитие гидродинамической неустойчивости происходит одновременно с распространением трещин. В таких условиях менее плотный оксид кремния продвигается вглубь материала в центральной части ячейки, а более плотный расплав кремния поднимается вдоль трещин на поверхность, образуя микрохолмы. Затвердевание кремния происходит раньше оксида из-за разницы в температуре затвердевания, следовательно, расплавленный оксид может быть равномерно распределен по ячейке. Этим объясняется равномерное распределение кислорода, наблюдаемое при измерениях ЭДС.

В *третьем* и *четвертом* разделах обсуждаются результаты обработки кремния, меди и олова в режиме сканирования пучка по поверхности (Рис. 4.5). Показано, что независимо от типа облучаемого материала лазерная обработка поверхности в воздухе влечет изменение ее свойств смачивания вплоть до достижения супергидрофильного состояния. Как и в работах многих авторов наблюдалось постепенная гидрофобизация обработанных металлов со временем, а краевой угол смачивания (КУС) в ряде случаев мог превышать 150° , при этом условия обработки определяли динамику изменения КУС (Рис. 4.6). В отличие от металла супергидрофильные свойства кремния сохранялись в течение длительного времени вплоть до 6 месяцев. Вместе с тем обработка в разреженной атмосфере слабо влияет на изменения свойств смачивания поверхности.

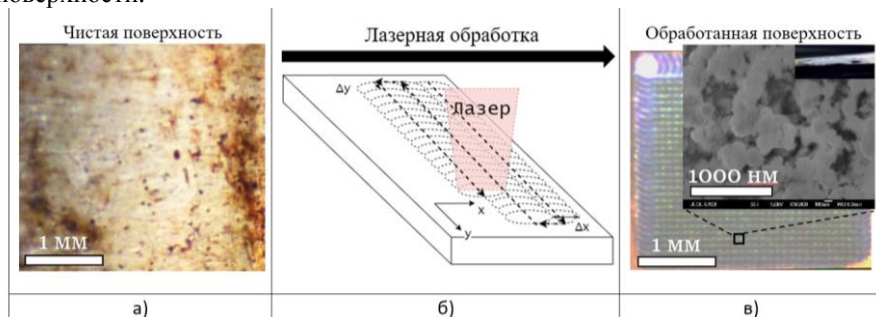


Рис. 4.5. Лазерная обработка поверхности меди. (а) оптическая микроскопия исходной поверхности. б) схема движения пучка лазера. в) оптическая микроскопия обработанной поверхности, на вставке СЭМ снимок.

Стабильность свойств смачивания супергидрофильного кремния обеспечивает его перспективность в задачах интенсификации теплообмена,

например, при кипении. Так, было исследовано влияние лазерной обработки кремния, используемого в качестве нагревателя, на кипение в большом объеме. На полученном супергидрофильном материале увеличивается количество центров парообразования и уменьшается отрывной диаметр пузырей. В результате изменения динамики кипения в исследованном диапазоне тепловых потоков 11 – 686 кВт/м² благодаря лазерной обработке было достигнуто увеличение коэффициента теплоотдачи на 30 – 40% по сравнению с кипением на необработанной поверхности и 234% по сравнению с ультрагладкой поверхностью по данным из работы (Z. Yao, *Int. J. Therm. Sci.*, 2011).

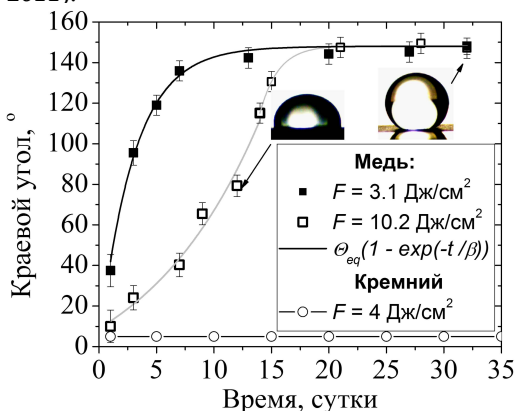


Рис. 4.6. Эволюция краевого угла смачивания поверхности меди и кремния после лазерного воздействия при комнатных условиях. На вставках снимки капель воды на поверхности меди.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что изменение свойства смачивания обусловлено не только развитием морфологии поверхности на микроуровне, но и зависит от ее наноструктуры. На наномасштабе поверхность обработанного материала, представляет собой нанопористое покрытие. Предположено, что его формирование связано с потоком продуктов абляции на поверхность мишени после взаимодействия лазерного факела с фоновым окружением. В экспериментах по осаждению тонких пленок при лазерной абляции кремния было показано, что даже незначительное увеличение фонового давления приводит к резкому изменению толщины покрытия (Рис. 4.7). Так, для давлений менее 10 Па толщина покрытия практически идентична. Однако, уже при давлении 20 Па толщина пленки уменьшается почти в два раза, а при давлении более 100 Па продукты абляции практически не достигают поверхности подложки. Эти результаты хорошо согласуются с гравиметрическими измерениями мишени до и после лазерного воздействия (Рис.4.7). С ростом фонового давления постепенно увеличивается обратный поток вещества на поверхность мишени, однако в диапазоне 20 – 60 Па, наблюдается резкое уменьшение уносимой массы вплоть до нулевых значений. Согласно результатам ИК спектроскопии покрытия, осаждаемые при 60 Па представляют собой нанопористый слой

SiO₂. Следовательно, при более высоких давлениях обратный поток на мишень составляет практически 100% аблируемого вещества, возвращаемого на поверхность в виде ее оксида, который формирует нанопористую структуру.

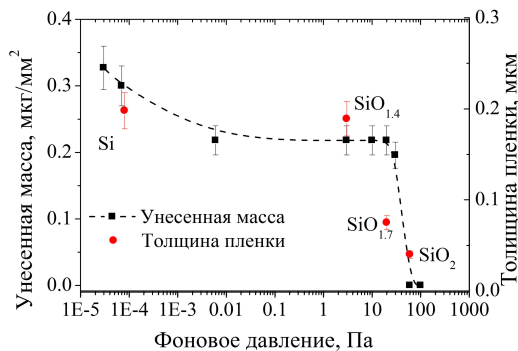


Рис. 4.7. Зависимость массы кремния, уносимой за импульс с единицы поверхности, и толщины осажденной пленки от давления фоновой смеси аргона и кислорода, парциальное давление кислорода 0,5 Па.

Впервые показано сохранение исходных свойств смачивания материала при лазерной обработке в условиях, исключающих образования нанопористого слоя возвращающимися продуктами абляции. Так, выявлено сохранение свойств смачивания при обработке поверхности олова пучками с плотностью энергии недостаточной для интенсивного испарения, однако, обеспечивающих образования довольно глубокой каверны расплава и изменение микротекстуры поверхности (Рис.4.8). Детально тепломассообмен при лазерном воздействии на олово и анализ механизмов абляции оловянной мишени представлен в Главе 5. Вместе с тем увеличение плотности энергии излучения для реализации режимов развитой абляции позволяло достичь супергидрофильного состояния. Также исходные свойства смачивания сохраняются при обработке материала в вакууме.

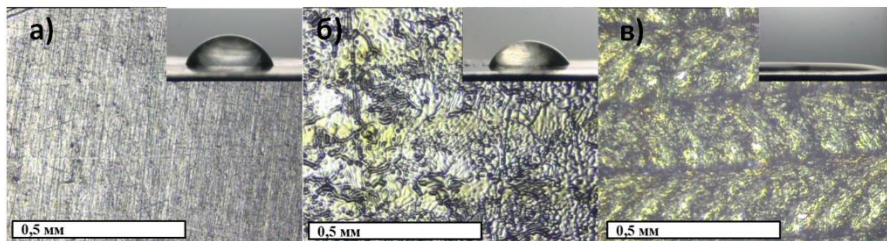


Рис.4.8. (а) Оптический снимок исходной поверхности олова. На (б) и (в) оптические снимки поверхности олова, обработанной пучками с плотностью энергии излучения 0,5 и 4 Дж/см². На вставках капля воды объемом 1 мкл.

В рамках предложенной и обоснованной гипотезы о влиянии нанопористого слоя из возвращающихся продуктов абляции на гидрофилизацию обрабатываемых поверхностей были обобщены данные об изменении краевого угла смачивания обработанного металла со временем.

Кроме плотности энергии, на толщину нанопористого слоя также влияют общее число импульсов и локальное удаление осажденных продуктов следующими друг за другом лазерными импульсами (Рис. 4.9). Оба этих фактора для выбранного режима обработки фактически определяются интервалами смещения пучка по поверхности (в работе $\Delta x = \Delta y$). С уменьшением интервалов, возрастает полное число импульсов, поступающих на мишень, поскольку возрастает общее число облучаемых «точек». Важно отметить, что после импульса лазера продукты абляции осаждаются в некоторую область, превышающую по площади область модификации. Каждый последующий импульс полностью удаляет осажденные продукты абляции в области, чуть большей, чем область модификации поверхности (так как порог абляции наноструктур ниже, чем для массивного материала), однако, меньшей, чем область их переосаждения. Таким образом, после десятого импульса вокруг первой обработанной точки будет формироваться кольцо из нанопористого слоя образованного продуктами абляции, вернувшимися на поверхность. Смещение пучка лазера вдоль одной из координат (для определенности X) приводит, с одной стороны, к локальному удалению части материала, осажденного на предыдущем шаге, с другой – к формированию кольца из продуктов абляции вокруг новой позиции. Процесс будет повторяться шаг за шагом, пока сканирование не остановится в крайнем положении и не произойдет смещение пучка по второй координате (Рис. 4.9). Итоговая геометрия нанопористой структуры будет сложна и сильно неоднородна по толщине, однако, выбор достаточно малых интервалов сканирования позволяет формироваться сплошному практически равномерному покрытию. Ключевым параметром с точки зрения формирования равномерной нанопористой структуры является отношение диаметра обрабатываемой области к интервалу смещения пучка $\Delta x/D_{\text{spot}}$ (Рис. 4.8, в). При $\Delta x/D_{\text{spot}} < 0,2$ обрабатываемая медь достигает супергидрофобных свойств, а при $\Delta x/D_{\text{spot}} > 0,8$ восстанавливаются исходные свойства смачивания.

Используя полученные результаты был предложен метод создания бифильных поверхностей. На первом этапе для достижения супергидрофильного состояния материал подвергается лазерной обработке в условиях развитого испарения, чтобы обеспечить, во-первых, формирование микротекстуры в результате гидродинамических процессов, протекающих на этапе расплавленного состояния, во-вторых, развитый обратный поток аблируемого вещества, прореагировавшего с фоновым кислородом. На втором этапе осуществляется локальное лазерное удаление нанопористого слоя и возвращения материала к исходному состоянию смачивания (Рис. 4.10). На примере обработки меди была продемонстрирована перспективность данного подхода при создании бифильных поверхностей. В частности, показана

локализация центров парообразования в областях с удаленным нанопористым слоем при кипении на образцах, погруженных в большой объем.

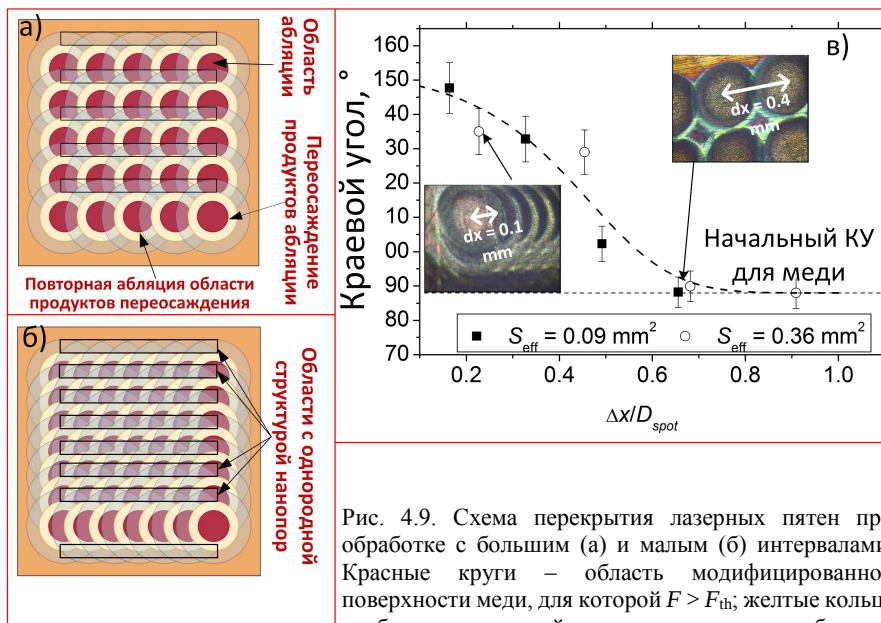


Рис. 4.9. Схема перекрытия лазерных пятен при обработке с большим (а) и малым (б) интервалами. Красные круги – область модифицированной поверхности меди, для которой $F > F_{th}$; желтые кольца – область, с которой удаляются продукты абляции; полупрозрачные кольца – область накопления продуктов абляции, их наложение вне желтых колец соответствует увеличению толщины нанопористого слоя. в) Зависимость КУС медных поверхностей спустя месяц хранения после обработки лазерными импульсами с различной фокусировкой от относительного интервала смещения пучка $\Delta x/D_{spot}$: ■ – $S_{eff} = 0,09 \text{ мм}^2$, ○ – $S_{eff} = 0,36 \text{ мм}^2$. На вставках представлены снимки поверхности меди после обработки с различным интервалом.

В пятом разделе обсуждается химическая функционализация супергидрофильной кремниевой поверхности. Образцы кремния, обработанные лазерным излучением в режимах формирования микротекстуры с нанопористым слоем покрывались тонкими слоями фторполимера методом HW CVD (химическое осаждение из газовой фазы с активацией на горячем проволоочном катализаторе). Было установлено, что нанесение тонких слоев фторполимера слабо влияет на морфологические характеристики поверхности как на микро-, так и наноуровне (Рис. 4.10). Такое поведение наблюдается для всех толщин пленок в диапазоне 2 – 50 нм. В случае нанесения фторполимера на необработанный кремний осаждалось гладкое сплошное покрытие без пор и пустот. На Рис. 4.10, (д) приведено сопоставление экспериментальных значений краевого угла смачивания с результатами моделирования, представленными в работе (Q. Du, Chem. Eng. Sci., 2022). Авторы варьировали в модели потенциал взаимодействия воды с твердой поверхностью A_{ws} и

фактор шероховатости Roughness Factor (RF). Было замечено, что параметр A_{ws} коррелирует с толщиной гидрофобизирующего фторполимерного покрытия, ограничивающего диапазон действия ван-дер-ваальсовых сил между молекулами воды и опорным кремнием. Получено хорошее согласие между экспериментальной зависимостью краевого угла смачивания от толщины фторполимерного покрытия, осажденного на гладкий кремний (Рис.4.10, д синие точки) и расчетом из (Q. Du, Chem. Eng. Sci., 2022) для $RF = 1$. Отметим, что при толщине покрытия 25 нм достигается полная экранировка поверхности, а краевой угол становится равен значению для массивного фторполимера $\sim 120^\circ$. В данных условиях на гладком кремнии формируется стабильное покрытие с гидрофобными свойствами. Дальнейшее увеличение толщины покрытия не приводит к изменению свойств смачивания, чем и объясняется расхождение с расчетами в области $A_{ws} > -15$.

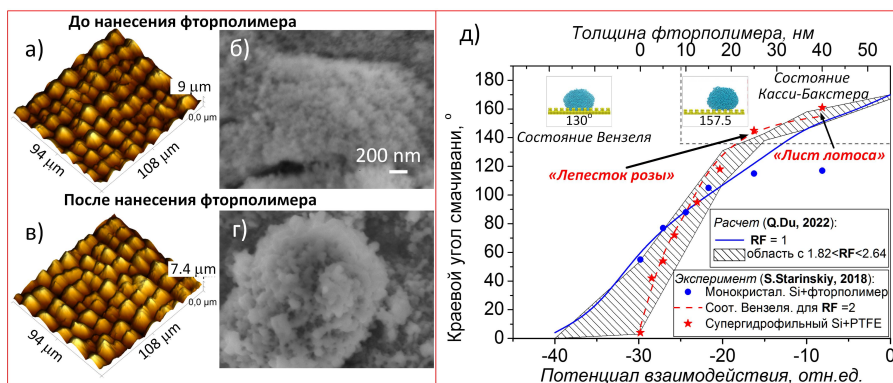


Рис.4.10. Морфология обработанного лазером кремния на микро- и наноуровне до (а,б) и после нанесения фторполимерного покрытия (в,г). (д) Экспериментальная зависимость краевого угла смачивания от толщины фторполимера, нанесенного на гладкий и обработанный лазером кремний. Данные сопоставлены с результатами расчета из (Q. Du, Chem. Eng. Sci., 2022).

Предварительная лазерная обработка поверхности позволяет расширить максимальное достигаемое значение КУС до 160° . Показано, что наблюдаемое изменение краевого угла при увеличении толщины фторполимера хорошо описывается в предположении смачивания в режиме Вензеля (красная пунктирная линия на Рис. 4.9, д) для $RF \sim 2$. При этом экспериментальные данные попадают в область, ограниченную расчетными кривыми для $RF = 1,82$ и $2,64$ из (Q. Du, Chem. Eng. Sci., 2022). Таким образом, из полученного согласия следует, что практически во всем диапазоне рассматриваемых краевых углов материал смачивается в режиме Вензеля. Исключением является только поверхность с краевым углом более 155° .

В *шестом* разделе представлены результаты исследования процесса растекания капель воды, падающих на поверхности с близкой морфологией, но различным краевым углом смачивания. Полученные образцы с КУС в диапазоне $< 5^\circ - 161^\circ$ были использованы для исследования влияния смачиваемости поверхности на растекание капель воды для $We = 0,1 - 33$. Предложен критерий $t^* = 0,66D_0^{3/2}$ для обобщения данных о динамике растекания воды по поверхностям с различным смачиванием. Показано, что на временах меньше t^* изменение высоты капли не зависит от типа используемых подложек. В *седьмом* разделе представлены результаты анализа локального лазерного удаления фторполимерного покрытия без нарушения характеристик опорного материала, в том числе супергидрофильного кремния. Таким образом были созданы бифильные поверхности с локализованными пространственными переходами от гидрофильности к гидрофобному или супергидрофобному состоянию (Рисунок 4.11).

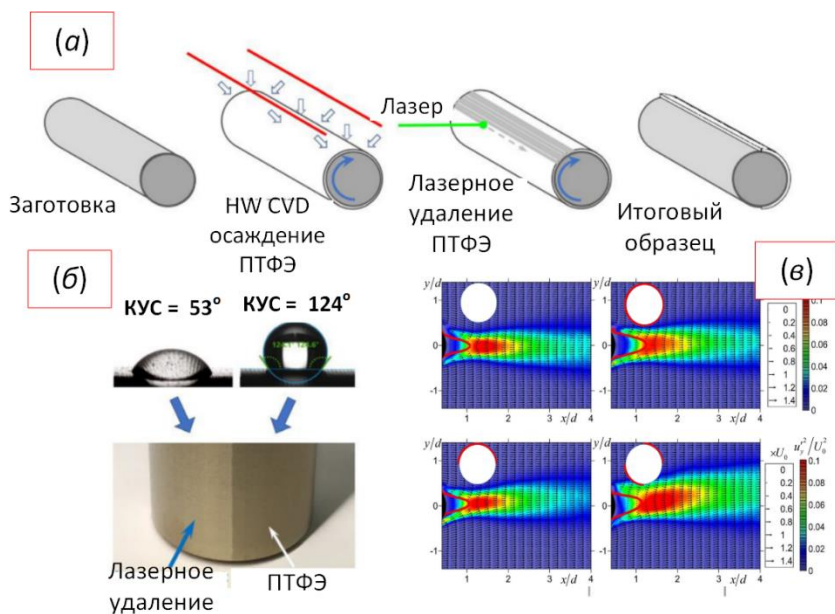


Рисунок 4.11. Создание бифильных образцов для управления турбулентным следом за круговым цилиндром. а) Этапы подготовки образцов б) Смачиваемость областей, покрытых ПТФЭ до и после лазерного удаления. в) Средняя скорость жидкости за цилиндром, данные получены с помощью PIV методики.

Полученные материалы в течение длительного времени сохраняли свойства смачивания. Были подготовлены бифильные образцы для исследования процесса обтекания цилиндрических объектов. Было показано,

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

В пятой главе представлены результаты исследования тепломассообменных процессов импульсной лазерной абляции металлов, погруженных в жидкость. Все эксперименты в данной главе выполнены с использованием основной гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм. *В первом разделе* представлены данные о результатах синтеза коллоидных растворов при абляции тугоплавких мишеней – серебра, золота и сплавов на их основе, а также легкоплавкого олова. Типичные снимки ПЭМ сформировавшихся наночастиц представлены на Рис. 5.1. Установлено, что в рассматриваемых режимах лазерного воздействия в жидкости образуются частицы с бимодальной функцией распределения по размерам. Средний размер малой фракции частиц благородных металлов, подчиняющихся логнормальному распределению составляет ~ 9 нм и слабо зависит от плотности энергии лазерного излучения в исследованном диапазоне $F_0 = 6-20$ Дж/см². Размер частиц крупной фракции варьируется в диапазоне 50-200 нм, а их доля падает с увеличением F_0 . Определение функции распределения наночастиц олова затруднено ввиду их активной коагуляции как на этапе нахождения в растворе, так и при переносе на ПЭМ подложку. По отдельным фрагментам образовавшихся агломератов можно судить о том, что исходный размер наночастиц мелкой популяции не превышает 10 нм.

Полученные данные ПЭМ согласуются с результатами анализа оптических свойств коллоидных растворов. На Рис. 5.1 (б) представлена спектральная зависимость коэффициента экстинкции растворов наночастиц золота, синтезированных при различных плотностях энергии излучения. Пик плазмонного резонанса наблюдается на длине волны ~ 530 нм, а его положение слабо зависит от F_0 . Это свидетельствует о неизменности функции распределения малых частиц, вносящих основной вклад в ослабление света. При уменьшении F_0 резонансный пик становится шире, а коэффициент экстинкции падает менее резко в длинноволновой части спектра, что связано с увеличением доли крупных частиц в растворе. Аналогичные результаты получены для серебра и сплавов серебра с золотом. В отличие от благородных металлов, оптические свойства полученных растворов не так однозначно зависят от плотности энергии лазерного излучения. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции качественно согласуется с данными других авторов. Однако, не удастся однозначно определить зависимость оптической плотности среды от F_0 – в одних и тех же экспериментальных условиях спектры демонстрируют различную интенсивность. Растворы, полученные

при абляции олова, в отличие от исследуемых благородных металлов, достаточно быстро деградируют. Известно, что стабилизация металлических частиц в растворах обусловлена высоким поверхностным зарядом. Согласно анализу оптических свойств коллоидных растворов, при абляции олова происходит быстрое окисление продуктов, что способствует их агломерации. Это согласуется с ПЭМ анализом. В «сгустках» оксида олова на поверхности подложки ПЭМ можно выделить отдельные частицы размером от 10 до 50 нм.

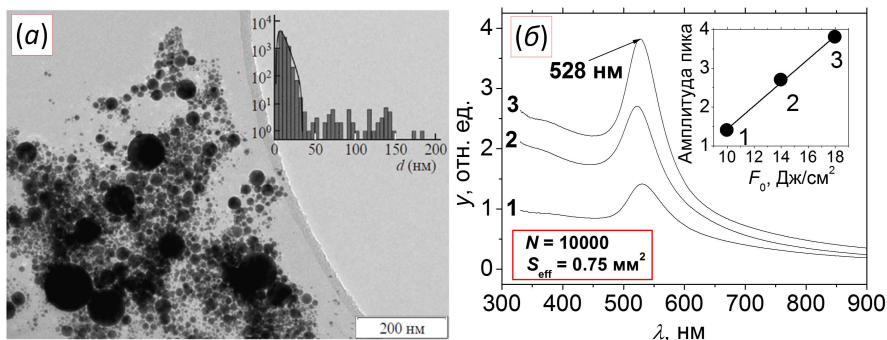


Рис. 5.1. а) ПЭМ снимок коллоидных частиц Au. Условия синтеза: $F_0 = 17 \text{ Дж/см}^2$, $N = 10000$. На вставке показана гистограмма распределения частиц по размерам, построенная на основе анализа восьми снимков для этого режима абляции. б) Спектры пропускания коллоидных растворов наночастиц золота для различных F_0 . На вставке показана зависимость амплитуды пика от плотности энергии излучения.

Для определения вклада популяций частиц разных размеров в оптические свойства коллоидных растворов был проведен расчет на базе теории Ми с учетом зависимости диэлектрической проницаемости металлической частицы от ее размера. Расчетный спектр экстинкции был получен путем суммирования спектров отдельных частиц каждого размера с учетом их доли, определенной из гистограммы распределения малой популяции частиц по размерам, представленной на Рис. 5.1 (а). Полученный расчетный спектр не описывает экспериментальные данные в длинноволновой части (Рис. 5.2). Для того чтобы устранить это расхождение было учтено рассеяние света на крупных частицах со средним размером 140 нм. В качестве функции распределения крупных частиц по размерам также выбрано логнормальное распределение. Сопоставление расчета с экспериментом позволило определить абсолютные концентрации популяций малых n_s и крупных n_l частиц в растворе. Аналогичный подход успешно применен к коллоидным растворам прочих металлов (Рис. 5.2,б). Результаты моделирования были верифицированы сопоставлением расчетной массы частиц с данными весовых измерений металлического остатка после выпаривания несущей жидкости.

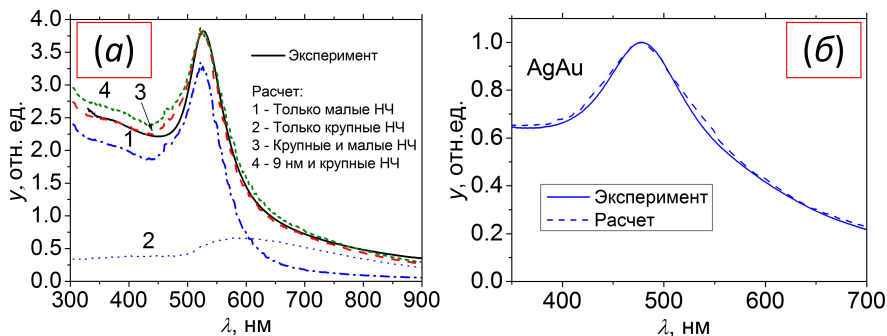


Рис. 5.2. Спектры экстинкции коллоидных растворов золота Au (а) и AgAu (б). Сплошная линия – эксперимент; цифрами показаны расчетные спектры: 1 — вклад малых частиц, 2 — вклад крупных частиц, 3 — суммарный спектр, 4 — суммарный спектр при фиксированном размере малых частиц 9 нм. Расчеты проведены для $n_s = 9,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $n_l = 8 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Во втором раздел анализируются пороги модификации исследуемых металлов. На Рис. 5.3, а представлены данные о зависимости лазерного следа на поверхности золотой мишеней от энергии лазерного импульса. Все эксперименты выполнены с использованием одномодовых лазерных пучков, интенсивность которых описывается функцией Гаусса. Таким образом, полученные экспериментальные точки в полулогарифмических координатах описываются прямой, наклон которой определяет эффективную площадь пучка лазера, а точка пересечения с осью абсцисс – минимальную (пороговую) энергию необходимую для модификации поверхности. Таблица 5.1 обобщает результаты определения пороговых плотностей энергии для исследуемых материалов в двух средах – в воздухе и воде. Достоверность полученных данных подтверждается согласием с результатами экспериментов по определению изменения коэффициента отражения поверхности после лазерного воздействия в зависимости от F_0 (Рис. 5.3, б). В случае воздействия на оловянную мишень, для изменения отражательных характеристик материала, требуется более $0,1 \text{ Дж/см}^2$.

Таблица 5.1. Пороговая плотность энергии модификации различных металлов и сплавов в Дж/см^2 в различных средах

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

Определено, что пороги модификации исследуемых благородных металлов и сплавов в воде существенно, примерно в 1,5 раза, выше соответствующих

значений в воздухе. Отличный результаты был получен для оловянной мишени. Установлено, что порог модификации олова в воде на 10% ниже, чем в воздухе. Для того, чтобы исключить возможное влияние дефокусировки излучения и окисления поверхности, дополнительно были сопоставлены пороги модификации в вакууме, которые также составили 0.11 Дж/см^2 . С помощью СЭМ и ЭДС анализа было установлено, что модификация поверхности не связана с процессами окисления.

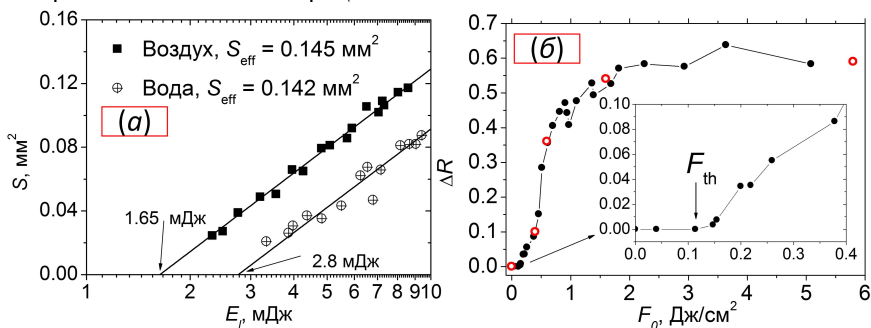


Рис. 5.3. (а) Зависимость площади лазерного следа на поверхности золота от энергии лазера в воздухе и воде. (б) Изменение полного коэффициента отражения поверхности олова в зависимости от плотности энергии воздействующего излучения.

Черные точки – измерения пирозлектрическим датчиком, красные кружки – измерения фотодиодом. На вставках увеличен масштаб, стрелкой указана пороговая плотность энергии.

В *третьем* разделе представлено сопоставление результатов численного моделирования лазерного нагрева мишеней в воде и воздухе. Для всех материалов достигнуто хорошее согласие экспериментальных значений порогов модификации для воздуха с расчетными значениями плотностей энергии, при которых происходит плавление материала. Таким образом, причиной модификации во всех случаях является плавление металлов. Показано, что требование более высокой плотности энергии для модификации Ag и Au в любой окружающей среде, чем для сплавов на их основе, обусловлено их меньшей теплопроводностью. Расчеты показали, что поглощенная сплавами энергия аккумулируется вблизи поверхности, позволяя ей разогреваться до температуры плавления при меньших значениях F_0 .

На основе моделирования лазерного нагрева металлов, погруженных в жидкость, показано, что наблюдаемые высокие значения порогов модификации в воде не могут быть объяснены охлаждающим действием жидкости, поскольку теплообмен с жидкостью не обеспечивает значительный отвод тепла от поверхности мишени. Это обусловлено, с одной стороны, высокой теплопроводностью рассматриваемых металлов, а с другой – относительно невысокой теплопроводностью воды и развитием режима кризиса кипения вследствие формирования парового слоя над поверхностью

мишени, когда кондуктивный теплообмен между мишенью и жидкостью становится неэффективным. Вместе с тем значения F_t для олова в воде на несколько процентов ниже чем в воздухе, что также подтверждает несостоятельность идеи об эффективном отводе тепла в жидкость.

Согласно результатам моделирования, в рассматриваемых условиях интенсивного нагрева вода над поверхностью золотой мишени быстро достигает околоскритических температур, и при ~ 600 К происходит взрывное вскипание, так что поверхность покрывается паровой пленкой в течение $\sim 0,2$ нс (Рис. 5,4). При этом в течение лазерного импульса прогревается слой воды ~ 100 нм, на что затрачивается не более 3% падающей лазерной энергии. Вместе с тем для легкоплавкого олова вскипание жидкости происходит после достижения температуры плавления на поверхности мишени. Показано, что минимальная плотность энергии достаточная для появления первого парового зародыша над поверхностью олова составляет $0,125$ Дж/см², что превышает пороговое значение для оловянной мишени.

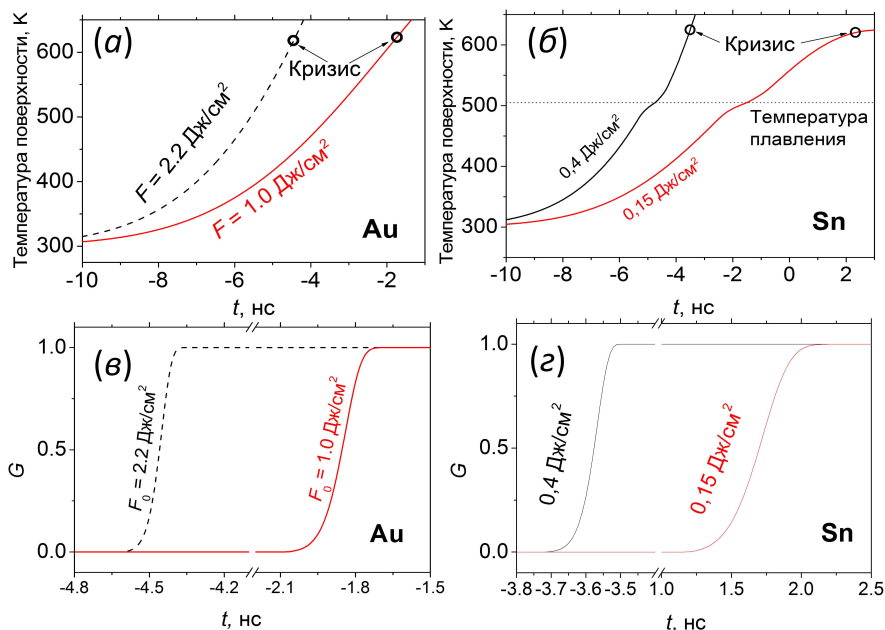


Рис. 5.4. Сравнение начальной стадии динамики нагрева поверхности золота (а) и олова (б) для пары плотностей энергии лазерного излучения. На (в) и (г) данные по степени покрытия поверхности паром в зависимости от времени для золота и олова, соответственно $t = 0$ соответствует середине лазерного импульса.

Расчетные данные о моменте вскипания жидкости над поверхностью золотой мишени сопоставлены с результатами зондовых измерений. В

жидкости ослабление сигнала зондирующего излучения происходит систематически раньше на ~ 3 нс, чем в воздухе (Рис. 5.5). Момент ослабления зондового сигнала в воде соответствует расчетному моменту достижения температуры в жидкой среде 575 К, что на 0,1 нс раньше чем появление первого парового зародыша над поверхностью мишени.

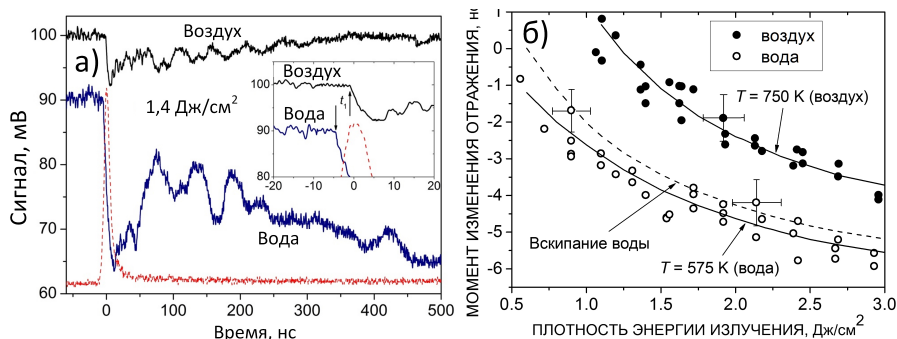


Рис.5.5. а) Эволюция сигнала отраженного зондового излучения для $F_0 = 1,4$ Дж/см² в воздухе и воде. Стрелками на вставке указано время начала изменения сигнала t_1 . На вставке увеличен масштаб. б) Момент времени t_1 начала изменения отражательной способности поверхности золота в воздухе и в воде в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Момент времени $t = 0$ соответствует центру падающего лазерного импульса. Сплошными линиями показаны расчетные моменты времени, когда температура поверхности достигает 750 К и 575 К в воздухе и воде, соответственно. Штриховой линией показаны рассчитанные моменты вскипания воды.

Предложено объяснение наблюдаемых отличий порогов лазерной модификации легко и тугоплавких материалов в различных средах. В воде часть энергии лазера не достигает поверхности мишени вследствие эффектов рассеяния. Рассеяние пучка лазера при абляции в жидкости может происходить по двум механизмам. Во-первых, как уже отмечалось ранее (O. Yavas, *Appl. Phys. A*, 1994), излучение рассеивается на границе раздела пар-жидкость после формирования парового слоя. Во-вторых, рассеяние происходит вследствие явления критической опалесценции в перегретой жидкости при ее приближении к критической точке. Моделирование показывает, что в рассматриваемых условиях основной вклад дает первый эффект, поскольку большая часть энергии излучения поступает в мишень после образования парового слоя (Рис. 5.4). Отметим, что температура кипения олова и благородных металлов близка, следовательно, абляция материала, следующая за плавлением, происходит в атмосфере паров жидкости, т.е. как в случае абляции в фоновый газ, находящийся, однако, при очень высоком давлении.

В *четвертом* разделе сопоставлен тепломассообмен при лазерном воздействии на олово в вакууме и в воде. Согласно результатам Главы 1 и 3 основными механизмами уноса вещества является испарение металла и микрокапельный унос с поверхности расплава. В сравнении с другими материалами, рассмотренными в диссертации, олово характеризуется значительной разницей между температурой кипения (2875 K) и плавления (505 K). Это позволяет осуществить лазерное плавление без интенсивного испарения материала, т.е. обеспечить микрокапельную эмиссию без развитого испарения, что подтверждается СЭМ анализом пленок олова, полученных методом лазерного осаждения в вакууме, представленным на Рис. 5.5. Для всего исследованного диапазона плотностей энергии на поверхности кремниевой подложки наблюдаются капли микронного размера. С увеличением плотности энергии до $3,5 \text{ Дж/см}^2$ их количество и средний размер растет, дальнейшее увеличение плотности энергии уменьшает количество капель, как это наблюдалось для прочих исследуемых металлов. С ростом интенсивности излучения существенно увеличивалась интенсивность испарения, чему сопутствовал рост толщины наноструктурного покрытия. При плотности энергии $1,8 \text{ Дж/см}^2$ тонкая пленка не формируется, а заметные наноструктуры наблюдаются только при плотностях энергии свыше 3 Дж/см^2 .

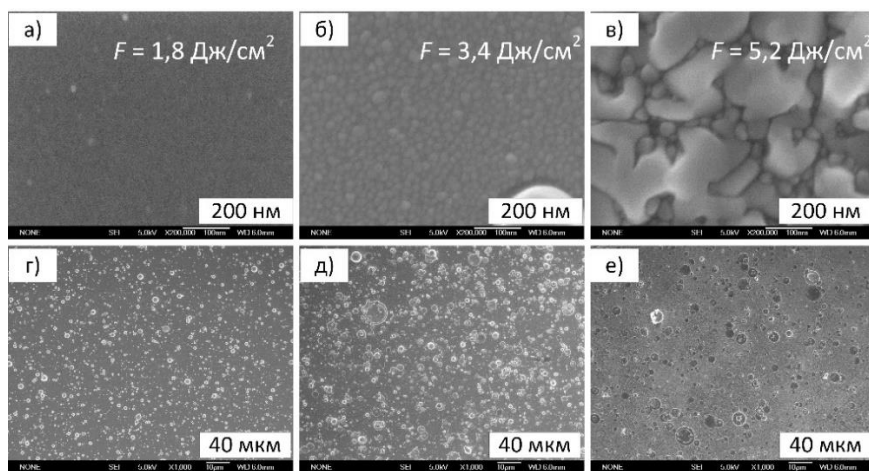


Рис. 5.6. СЭМ снимки пленок олова на кремнии с увеличением $\times 200\,000$ (а) – (в) и $\times 1000$ (г) – (д) для различных плотностей энергии (а), (г) – $1,8 \text{ Дж/см}^2$, (б), (д) – $3,4 \text{ Дж/см}^2$, (в), (е) – $5,2 \text{ Дж/см}^2$.

Впервые с помощью прямого взвешивания получены данные об уносе вещества при абляции олова в вакууме и в воде (Рис. 5.7). Обнаружено, что при плотностях энергии ниже порогового унос вещества не наблюдался ни в воде ни в воздухе, однако, при $0,5 \text{ Дж/см}^2$ регистрируется вынос вещества при

облучении олова в воде, а уже при 2 Дж/см^2 с поверхности мишени уносится значительное количества вещества, превышающее значение в разреженной среде при 7 Дж/см^2 . Отметим, что в сравнении с абляцией в вакууме, когда данные очень хорошо воспроизводятся от эксперимента к эксперименту разброс данных в воде высок.

Найдено, что расчетные значения испаренной массы (пунктирная линия на Рис. 5.7) в сумме с оценкой массы, сосредоточенной в каплях (красные квадраты на Рис.5.7.), очень хорошо согласуются с результатами прямого взвешивания мишени до и после лазерной обработки (белые круги на Рис. 5.7). Показано, что интенсивное испарение оловянной мишени происходит при $F > 3,5 \text{ Дж/см}^2$, что согласуется с данными СЭМ о минимальной плотности энергии необходимой для осаждения наноструктур из паров металла (Рис. 5.6). Впервые показано, что наночастицы металла в растворе могут формироваться в условиях, когда материал не достигает температур, достаточных для интенсивного испарения. Так, ПЭМ снимок на Рис 5.7,б демонстрирует наличие в растворе наночастиц при $F = 3 \text{ Дж/см}^2$. Таким образом, показано, что испарение вещества *не является необходимым* механизмом для формирования мелкодисперсной фракции в растворе. В пользу этого также свидетельствует сохранение стехиометрического состава наночастиц при абляции сплавов в жидкости (Рис. 5.2, б), в то время как в разреженной среде образуются кластеры различной случайно стехиометрии (Рис.3,2).

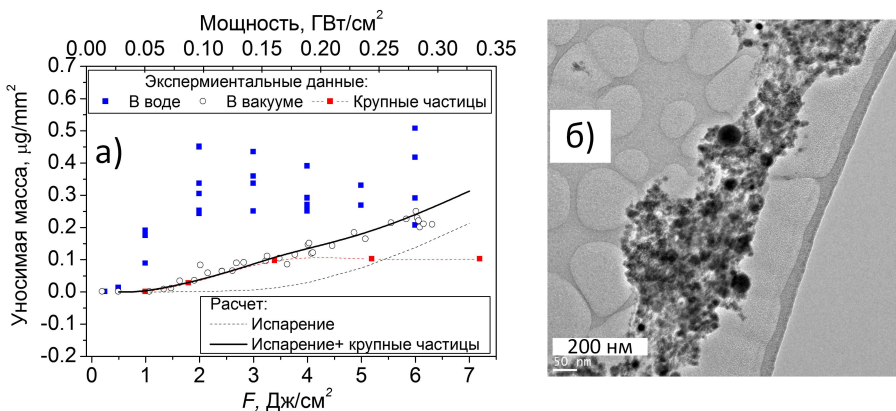


Рис.5.7. (а) Зависимость унесенной массы олова с единицы поверхности за один импульс. Синие квадраты и белые кружки – экспериментальные данные, полученные при облучении в воде и вакууме, соответственно. Красные квадраты – масса, сконцентрированная в микрокаплях при абляции в вакууме, красный пунктир – усреднение этих значений. Черная пунктирная линия – расчетные значения массы материала, уносимой из-за испарения. Черная сплошная линия – сумма масс, относящихся к парам и микрокаплям. б) ПЭМ снимок наночастиц, синтезированных при абляции олова в воде импульсами с плотностью энергии 3 Дж/см^2 .

Основные выводы по диссертации:

1. Синтезированы наноструктурированные пленки золота и серебра методом лазерной абляции наносекундными импульсами умеренной интенсивности в вакууме и фоновом газе низкой плотности. Установлено, что формирование наноструктур происходит не в лазерном факеле, состоящем преимущественно из атомов, а на поверхности подложки по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича. Определены пути управления размером и формой наноструктур путем изменения таких параметров лазерного осаждения как интенсивность излучения, давление фонового газа, температура подложки. Показано, что при абляции в фоновом газе в лазерном факеле в результате конденсации образуются малые кластеры Au_n и Ag_n ($n = 2 - 10$), играющие роль центров нуклеации для адатомов, что позволяет управлять кинетикой роста наноструктур.
2. Предложен новый способ определения массовой толщины плазмонных наноструктурных пленок металлов произвольной морфологии путем измерения их пропускной способности в УФ области спектра, когда оптические свойства наноструктур обусловлены взаимодействием излучения с валентными электронами. Эффективность способа продемонстрирована на примере наноструктурных пленок золота и серебра. Найдены зависимости коэффициента пропускания на длине волны 200 нм от массовой толщины пленок.
3. Показано, что наносекундная лазерная обработка металлов (медь, олово) и полупроводников (кремний) на воздухе в условиях развитой абляции приводит к гидрофилизации поверхности. Установлено, что изменение свойств смачиваемости обусловлено обратным осаждением продуктов абляции на поверхность мишени. В режимах обработки в вакууме или импульсами низкой интенсивности, когда обратный поток продуктов отсутствует или минимален, свойства смачивания не изменяются.
4. Обнаружен эффект формирования особой структуры на поверхности кремния в виде периодических микрохолмов размером ~ 10 мкм, покрытых нанопористым оксидом кремния, в специфических условиях лазерного облучения наносекундными ИК импульсами (плотность энергии 4-6 Дж/см², число импульсов 40-70). Предложен механизм формирования такой иерархической структуры вследствие развития гидродинамической неустойчивости в расплавленном кремнии. Показано, что поверхность кремния, обработанная лазерным излучением в найденных режимах, характеризуется стабильными во времени супергидрофильными свойствами.
5. Установлено, что минимальные значения плотности энергии излучения для лазерной модификации поверхности (пороги модификации) в воде для достаточно тугоплавких металлов (золото, серебро, их сплавы) примерно в 1,5 раза выше, чем соответствующие значения в воздухе. Впервые показано, что

более высокие пороги в воде обусловлены рассеянием излучения на межфазной границе пар-жидкость при взрывном вскипании перегретой воды над облучаемой поверхностью. Определены характерные времена формирования экранирующего парового слоя. Продemonстрировано, что для легкоплавких металлов (олово) пороги модификации в воде и воздухе идентичны.

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

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

9. Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Starinskiy S. Synthesis of copper nanoparticles in a fluoropolymer matrix by annealing in vacuum // *Phys. Lett. A* – 2017. – Vol. 381 – № 25–26 – P.2103–2106
10. Баранов Е.А., Замчий А.О., Сафонов А.И., Старинский С.В., Хмель С.Я. Влияние тонкой пленки α -SiOx:H на плазмонные свойства наночастиц золота // *Письма в ЖТФ* – 2017. – Т. 43 – № 5 – С.24.
11. Старинский С.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Черков А.Г., Тимошенко Н.И., Булгаков А.В., Сафонов А.И. Сравнение структур золотых наночастиц, синтезированных методами лазерного и магнетронного напыления // *Журнал структурной химии* – 2017. – Т. 58 – № 8 – С.1631–1637.
12. Starinskiy S.V., Bulgakov A.V., Gatapova E.Y., Shukhov Y.G., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Safonov A.I. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition // *J. Phys. D* – 2018. – Vol. 51 – № 25 – P. 255307.
13. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Gatapova E.Y., Starinskiy S.V., Timoshenko N.I., Kabov O.A. Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire // *Thin Solid Films* – 2018. – Vol. 653 – P.165–172.
14. Bykov N.Y., Safonov A.I., Leshchev D.V., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Gas-jet Method of metal film deposition: Direct simulation monte-carlo of He-Ag mixture flow // *Mater. Phys. Mech.* – 2018. – Vol. 38 – № 1 – P.119–130.
15. Быков Н.Ю., Сафонов А.И., Лещев Д.В., Старинский С.В., Булгаков А.В. О газоструйном методе осаждения наноструктурных пленок серебра // *ЖТФ* – 2019. – Т. 89 – № 6 – С.830–843.
16. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Maximovskiy E.A., Bulgakov A.V. Dynamics of nanosecond-laser-induced melting of tin in vacuum, air and water // *Appl. Phys. A* – 2019. – Vol. 125 – № 734 – P.1–8.
17. Starinskiy S.V., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Safonov A.I., Maximovskiy E.A., Sulyaeva V.S., Bulgakov A.V. Formation of periodic superhydrophilic microstructures by infrared nanosecond laser processing of single-crystal silicon // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 512 – P.145753.
18. Замчий А.О., Старинский С.В., Баранов Е.А. Морфология и оптические свойства композитного материала на основе наночастиц золота и нестехиометрического оксида кремния// *Письма в ЖТФ* – 2020. – Т. 46 – № 16 – С.47.
19. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // *Thin Solid Films* – 2020. – Vol. 714 – P.138392.
20. Morozov A.A., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of binary compounds: Effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // *J. Phys. D* – 2021. – Vol. 54 – № 175203 – P.1-17.

21. Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // *Appl. Therm. Eng.* – 2021. – Vol. 194 – № 117102.
22. Lebedev A., Dobroselsky K., Safonov A., Starinskiy S., Sulyaeva V., Lobasov A., Dulin V., Markides C.N. Control of the turbulent wake flow behind a circular cylinder by asymmetric sectoral hydrophobic coatings // *Physics of Fluid* – 2021. – Vol. 33 – № 12 – P.121703.
23. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Starinskiy S. V., Lunev N.A., Merkulova I.E. Fabrication of polycrystalline silicon thin films by gold-induced crystallization of amorphous silicon suboxide // *Vacuum* – 2021. – Vol. 192 – № 110462.
24. Bykov N.Y., Ronshin F. V., Safonov A.I., Starinskiy S.V., Sulyaeva V.S. Fluoropolymer coatings deposited on rotating cylindrical surfaces by HW CVD: experiment and simulation // *J. Phys. D* – 2021. – Vol. 54 – № 22 – P.225204.
25. Сафонов А.И., Богословцева А.Л., Суляева В.С., Киселёва М.С., Жидков И.С., Старинский С.В. Влияние отжига на строение и свойства тонких фторполимерных покрытий, полученных методом HW CVD // *Журнал структурной химии* – 2021. – Т. 62 – № 9 – С.1539–1545.
26. Сафонов А.И., Старинский С.В., Суляева В.С. Осаждение фторполимерных покрытий на вращающиеся цилиндрические поверхности методом химического осаждения из газовой фазы, активированной горячей нитью // *Письма в ЖТФ* – 2021. – Т. 47 – № 4 – С.49–51.
27. Родионов А.А., Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе // *Теплофизика и Аэромеханика* – 2021. – № 4 – С.585–590.
28. Starinskaya E., Nazarov A.D., Miskiv N., Starinskiy S. Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the evaporation of a suspended water droplet // *Heat Transf. Res.* – 2022. – Vol. 53. – P. 43–56.
29. Васильев М.М., Родионов А.А., Шухов Ю.Г., Самохвалов Ф.А., Старинский С.В. Эволюция смачивания медной поверхности, обработанной наносекундным лазерным излучением // *Теплофизика и Аэромеханика* – 2022. – Т. 29. – № 6. – С. 993–1003.
30. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Shukhov Y.G., Sulyeva V.S., Korolkov I. V., Volodin V.A., Kibis L.S., Bulgakov A.V. Nanostructured silver substrates produced by cluster-assisted gas jet deposition for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Vacuum* – 2022. – Vol. 199 – P.110929.

Подписано к печати 14.02 2023 г. Заказ №2
Формат 60×84/16. Объем 2 уч.-изд. л. Тираж 110 экз.

Отпечатано в ФГБУН Институт теплофизики СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.