На правах рукописи

РОМАШЕВСКИЙ СЕРГЕЙ АНДРЕЕВИЧ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре низких температур Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дмитриев Александр Сергеевич

Официальные оппоненты: **Хвесюк Владимир Иванович**,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры теплофизики
ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана»

Афонин Сергей Юрьевич,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник АО «Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежаля» (НИКИЭТ)

Ведущая организация: ФГБУН «Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 17 февраля 2017 года в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.157.04 при ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.17, корп. Т, кафедра Инженерной теплофизики им. В.А. Кириллина, ауд. Т-209.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» www.mpei.ru.

Автореферат разослан «___» ноября 2016 года.

Отзывы на автореферат с подписями, заверенными печатью учреждения, просим выслать по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14, Ученый совет ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ».

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.157.04
к.т.н. _____ А.К. Ястребов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние годы большой научный и практический интерес вызывают функциональные энергетические поверхности, модифицированные под определенные технологические задачи. Особенно такой интерес имеется при решении задач, связанных с разработкой энергоэффективных теплообменных поверхностей в тепловой и атомной энергетике, слаботочной и сильноточной электронике и оптоэлектронике. Важным направлением также является создание многофункциональных поверхностей и материалов для солнечной энергетики и современных биомедицинских технологий. Актуальность данной работы состоит в разработке перспективных технологий создания и модифицирования многофункциональных поверхностей для решения современных задач энергетики и микроэлектроники.

Морфология поверхности и ее физико-химические свойства являются ключевыми факторами, влияющими на многие процессы, происходящие на границе раздела фаз (интерфейсе), включая смачивание и растекание, испарение и кипение рабочих жидкостей. Среди различных способов модификации поверхностей в последнее время большое распространение получил способ воздействия на поверхности *фемтосекундными лазерными импульсами* (ФЛИ).

Эффективность практического использования ФЛИ обусловлена исключительно короткой длительностью импульса (5—500 фс, 1 фс = 10^{-15} с), высокой пиковой мощностью в импульсе (до 10^{15} Вт), а при его фокусировке – высокой интенсивностью лазерного излучения (10^{11}—10^{22} Вт/см^2). Предельные параметры ФЛИ активно используются для решения различных фундаментальных и прикладных задач, однако особое место использования ФЛИ отведено технологической области, связанной с прецизионной микрообработкой, а также нано- и микроструктурированием твердотельных материалов. Важными достижениями в этой сфере стало создание нового класса мультифункциональных поверхностей для оптимизации процессов генерации и передачи энергии, что особенно актуально для солнечной, тепловой и атомной энергетики.

За последние несколько лет *фемтосекундная лазерная поверхностная обработка* (ФЛПО) твердотельных материалов зарекомендовала себя как эффективная, прецизионная и высокопроизводительная технология (до 500 м/с) создания огромного разнообразия модифицированных поверхностей. Для модифицирования поверхности – создания различного класса нано- и микроструктур, а также избирательного удаления слоев материала, не требуется специальных масок и особых помещений («чистых комнат»). Кроме того, технология ФЛПО практически индифферентна к типу обрабатываемого материала – обрабатывать можно практические любые материалы, включая металлы, полупроводники, диэлектрики и различные их

сплавы, в числе которых как массивные материалы, так и многослойные тонкопленочные структуры (толщина слоев 5–100 нм).

В этой работе фемтосекундные лазерные системы были задействованы для обработки и модификации различных материалов в целях создания функциональных поверхностей с новыми термогидродинамическими свойствами применительно к задачам энергетики и электроники, исследования процессов модификации массивных и тонкопленочных материалов, а также исследования возможности создания в кристалле кремния сквозных микроканалов, важных в проблемах охлаждения микроэлектроники и других энергетических применениях. Кроме того, при воздействии интенсивных потоков энергии лазерного излучения практически на всех стадиях модификации поверхностей происходят теплофизические явления – нагрев вещества, его плавление, испарение, абляция (удаление), затем охлаждение – аморфизация и рекристаллизация расплава. При этом процессу модификации поверхностей сопутствуют сложные термогидродинамические процессы, среди которых движение расплава с образованием сложных гидродинамических структур и характерных бортиков, процесс абляции (разлета вещества) с образованием корональных выбросов расплава, структурированных областей и формирование новой морфологии поверхности. Помимо этого, сами модифицированные поверхности после обработки ФЛИ обладают важными теплофизическими свойствами – управляемое смачивание и растекание, особенности протекания на них процессов конденсации, испарения и кипения. В связи с этим исследование именно теплофизических процессов при фемтосекундной обработке поверхностей представляет собой важную научную и прикладную задачу.

Работы по созданию функциональных поверхностей выполнены в Фемтосекундном Лазерном Центре (ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук).

Степень разработанности темы

Несмотря на значительное число исследований и существенный прогресс в проблемах модификации поверхности при помощи ФЛИ (группы Конова, Вейко, Мазура, Бонсе, Воробьева, Гуо, Ндао, Стратакиса, Анастасиадиса и др.), имеется ряд важных вопросов, которые изучены недостаточно подробно, особенно это касается модификации механических и теплофизических свойств поверхности применительно к проблемам энергетики и электроники. Прежде всего, речь идет об исследовании теплофизических процессов, которые оказывают основное влияние на формирование морфологии и новых свойств функциональных поверхностей.

На основе проведенного анализа результатов исследований по воздействию фемтосекундных лазерных импульсов на различные поверхности, можно сделать следующие выводы:

- Несмотря на значительный прогресс в понимании физических процессов, происходящих в полупроводниковом материале в результате его облучения ФЛИ, практически неизученными остаются процессы формирования морфологии поверхности (с образованием кратеров сложной морфологии и различных нано- и мезоструктур) при однократном воздействии ФЛИ умеренной интенсивности. В частности, остается неясной роль гидродинамических и теплофизических процессов (гидродинамика движения расплава, процесс абляции), участвующих в эволюции материала, нагретого в результате сверхбыстрого вложения больших энергий;
- недостаточная исследованность механических и теплофизических свойств функциональных поверхностей, созданных методом фемтосекундной лазерной поверхностной обработки (ФЛПО), актуальных для различных приложений (тепловая и атомная энергетика, солнечная энергетика, упрочнение материалов, новые механические, электромагнитные и теплофизические свойства поверхностей)
- слабая изученность процессов смачивания и растекания различных жидкостей по функциональным поверхностям, созданным с помощью ФЛИ.
- недостаточная и неполная изученность процессов испарения, конденсации и кипения на функциональных поверхностях, созданных с помощью ФЛИ;
- неполное исследование эффекта Лейденфроста и возможности повышения эффективности функциональных энергетических поверхностей с точки зрения съема больших тепловых потоков;
- слабая изученность процессов упрочнения поверхности различных материалов с помощью фемтосекундных лазерных импульсов, в частности, на примере графита;
- недостаточность исследования влияния вложенной энергии и внешней среды на формирование различных морфологий на поверхности монокристаллического кремния при однократном воздействии ФЛИ;
- недостаточная изученность вопроса о возможности создания сквозных микроканалов в различных материалах с помощью ФЛИ, в частности, применительно к задачам тепломассообмена и охлаждения слаботочной и сильноточной электроники;
- слабая изученность модификации и удаления нанослоев тонкопленочных многослойных структур.

Решение указанных проблем позволит создавать и модифицировать функциональные поверхности и тем самым управлять теплофизическими процессами, что является чрезвычайно важным для разработки и создания энергоэффективных технологий.

Цели и задачи

Основной целью данной работы является исследование и разработка методов фемтосекундной лазерной технологии для создания (модификации) функциональных поверхностей применительно к задачам энергетики и электроники: изменение теплофизических, гидродинамических и

механических свойств поверхности, селективное удаление и модификация тонких слоев (5–100 нм) массивных и тонкопленочных материалов, а также исследование возможности использования такой технологии для создания в кристалле кремния сквозных микроканалов, важных в проблемах охлаждения микроэлектроники и других энергетических применениях. Среди решаемых в настоящей работе задач:

- создание функциональных поверхностей на основе кремния и графита; в частности, экспериментальные измерения основных параметров используемого лазерного излучения (длительность и энергия лазерного импульса, временной профиль лазерного импульса, радиуса пучка в перетяжке) для оценки основных теплофизических величин – пороговые значения плотности энергии плавления и абляции материала, диапазоны различных режимов получения функциональных поверхностей заданной модификации;
- обоснование выбора диагностического оборудования для изучения морфологии, топологии, а также фазового состава поверхности; для изучения гидродинамических (смачивания и растекания) и теплофизических (испарения) процессов; для изучения механических (упрочнения) свойств поверхностей;
- исследование методов формирования и модификации поверхности кремния фемтосекундными лазерными импульсами в различных режимах для получения новых функциональных энергетических поверхностей;
- исследование теплофизических и гидродинамических свойств функциональных кремниевых поверхностей с двумя отличными типами морфологического рисунка – образцов с продольными регулярными структурами и поверхностей с отдельными кратерами;
- исследование смачивания и испарения на структурах указанной морфологии с целью показать возможность управления такими процессами, что чрезвычайно важно для работы функциональных энергетических поверхностей;
- исследование эффекта термического тренинга поверхностей, обработанных ФЛИ;
- изучение сдвига температуры Лейденфроста на функциональных кремниевых поверхностях, полученных методом ФЛПО и последующего термического тренинга (в зависимости от смачивания поверхности);
- изучение влияния внешней среды и энерговклада на конечную морфологию поверхности монокристаллического кремния при однократном воздействии остросфокусированных ФЛИ;
- исследование модификации поверхности многослойной тонкопленочной структуры (на примере структуры Al–Si) однократными ФЛИ;
- разработка метода создания микроканалов с помощью ФЛИ для потенциальных приложений в области охлаждения микроэлектронных и оптоэлектронных устройств;

Научная новизна

Научная новизна настоящей диссертационной работы состоит в следующем:

- методом фемтосекундной лазерной поверхностной обработки (ФЛПО) изготовлены образцы новых *функциональных кремниевых поверхностей* с различной морфологией и топологией поверхности для исследования их теплофизических и гидродинамических свойств;
- показана возможность управления термогидродинамическими свойствами поверхности при ее обработке методом ФЛПО;
- демонстрация на функциональных поверхностях с массивом микроканавок супергидрофильности и увеличения скорости испарения капель в 2–6 раз, а также сдвиг температуры Лейденфроста в область высоких температур в среднем на 30 °C (по отношению к полированной поверхности кремния);
- демонстрация на функциональных поверхностях с сеткой отдельных кратеров повышенной гидрофильности и увеличения скорости испарения капель в 1.8–2 раза;
- обнаружение эффекта *термического тренинга* функциональных кремниевых поверхностей; экспериментальные исследования функциональных поверхностей на термостойкость, в ходе которых они были подвергнуты тепловому нагреву выше 340 °C, продемонстрировали резкое ухудшение смачиваемости (гидрофобность с контактным углом ~150°), соответствующее резкое снижение скорости испарения (в ~2 раза по сравнению с исходной полированной поверхностью) и сдвиг температуры Лейденфроста в область низких температур в среднем на 20–30 °C при повторных экспериментах;
- разработка способа создания сквозных микроканалов в кристалле кремния с помощью фемтосекундных лазерных импульсов ИК диапазона для охлаждения современной электроники;
- доказательство возможности модификации поверхности графита с помощью ФЛПО с целью упрочнения его поверхности;
- разработана и собрана экспериментальная схема для модификации поверхности твердотельных материалов в различных внешних средах с помощью однократных остросфокусированных ФЛИ в широком диапазоне плотностей энергий и с минимальным шагом по энергии;
- показано, что (на примере монокристаллического кремния) в результате различных гидродинамических и теплофизических процессов, инициированных сверхбыстрым вложением энергии (при воздействии остросфокусированных ФЛИ в определенном диапазоне плотностей энергий), приповерхностные слои кремния претерпевают ряд морфологических и структурных преобразований с образованием характерных кратеров различной глубины со сложной морфологией;

- построена детальная карта «эволюции» поверхности кремния в виде конечных морфологических структур, сформировавшихся в результате различного энерговклада и различной окружающей среды;
- обнаружена новая морфология поверхности в виде кратера с характерной центральной наноструктурированной областью с наноразмерной шероховатостью (0.5–1.5 нм), окруженной упорядоченными мезо- и наноструктурами (в зависимости от внешней среды);
- доказательство того, что в случае однократного воздействия ФЛИ существенное влияние на конечную морфологию приповерхностных слоев кремния оказывает вложенная энергия и внешняя среда;
- демонстрация модификации поверхности многослойной тонкопленочной структуры Al–Si (с толщиной каждого слоя 50 нм) при однократном воздействии ФЛИ на воздухе с различной плотностью энергии;
- показано, что в зависимости от плотности энергии ФЛИ возможна селективная модификация как поверхностного оксидного слоя (блистеринг, удаление слоя), так и нижележащих слоев Al и Si (формирование нанопены, полное удаление слоя);
- обнаружение эффекта удаления нескольких слоев многослойной тонкопленочной структуры Al–Si за один лазерный импульс; в частности, обнаружено полное удаление одного, двух, трех и четырех слоев Al и Si за лазерный импульс, что приводит к формированию кратеров со ступенчатым профилем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в изучении фундаментальных закономерностей формирования модифицированных поверхностей под воздействием одиночных ФЛИ, исследовании их поверхностной морфологии, зависимости типов структур от внешней среды (газ и жидкость) и вложенной энергии, и других параметров. Кроме того, теоретическая значимость работы состоит в изучении смачивания и испарения рабочих жидкостей на модифицированных поверхностях с двумя различными типами морфологий, обнаружении и описании эффекта термического тренинга поверхностей, полученных в результате обработки ФЛИ. Показана возможность изготовления в кристалле кремния сквозных микроканалов с помощью ФЛИ и упрочнения поверхности графита различных типов. Наконец, значимость состоит в модификации поверхности многослойной тонкопленочной структуры Al–Si, в результате которой обнаружена возможность селективной модификации различных нанослоев структуры.

Практическая значимость состоит в исследовании технологических возможностей фемтосекундной лазерной обработки твердотельных материалов для создания функциональных поверхностей применительно к задачам энергетики и электроники: изменению теплофизических и гидродинамических свойств поверхности, а также возможности

использования такой технологии для создания в кристалле кремния микроканалов, важных в проблемах охлаждения микроэлектроники и других энергетических применениях.

Методология и методы исследования

Методология и методы работы основаны на самых современных подходах к исследованию и получению новых функциональных поверхностей – фемтосекундной лазерной технологии для формирования морфологии поверхности, атомно-силовой микроскопии (АСМ), оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для изучения топологии и морфологии модифицированных поверхностей, современных методов и средств для измерения смачивания и растекания, процессов испарения и кипения, а также исследования механических свойств поверхности и ее фазового состава.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

- разработка экспериментальных методик модификации твердотельных материалов с помощью фемтосекундных лазерных импульсов и экспериментальные измерения основных параметров лазерного излучения для оценки теплофизических параметров – пороговых значений плотности энергии плавления и абляции материала;
- изготовление функциональных кремниевых поверхностей с различной морфологией и топологией поверхности (в виде продольных регулярных структур и с сеткой отдельных кратеров) для интенсификации теплообмена и управления температурой Лейденфроста; демонстрация на них новых теплофизических эффектов, включая эффект термического тренинга;
- разработка способа создания сквозных микроканалов в кристалле кремния с помощью фемтосекундных лазерных импульсов ИК диапазона для охлаждения современной электроники;
- доказательство возможности модификации поверхности графита с помощью ФЛПО с целью упрочнения его поверхности;
- разработка и реализация экспериментальной схемы для модификации поверхности твердотельных материалов в различных внешних средах с помощью однократных остросфокусированных ФЛИ в широком диапазоне плотностей энергий и с минимальным шагом по энергии;
- доказательство существенного влияния внешней среды и вложенной энергии на конечную морфологию приповерхностных слоев кремния (с образованием кратеров различной глубины со сложной морфологией, включая области с наноразмерной шероховатостью и упорядоченными нано- и мезоструктурами) при однократном воздействии ФЛИ;
- доказательство возможности селективной модификации многослойной тонкопленочной структуры Al–Si (селективное удаление слоев и их

модификация с образованием нанопены) при однократном воздействии ФЛИ, а также обнаружение эффекта удаления нескольких слоев за один лазерный импульс с образованием кратера со ступенчатым профилем.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автором осуществлялась разработка и выбор диагностических методик, постановка и проведение экспериментов по фемтосекундной лазерной обработке и исследованию термогидродинамических свойств изготовленных образцов, изучению морфологии модифицированной поверхности с помощью атомно-силовой и оптической микроскопии, обработка экспериментальных данных, анализ результатов исследований и их интерпретация.

Степень достоверности апробация результатов

Достоверность результатов исследований обусловлена использованием современных методов измерений, оценками ошибок полученных результатов, сравнением результатов с имеющимися данными и корреляциями других исследователей.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на конференциях: 19-ая международная НТК студентов и аспирантов: радиоэлектроника, электротехника и энергетика 28.02–1.03.2013, Москва; 11-й Российский симпозиум: Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах, 1.08–12.08.2013, Новый Афон, Абхазия; International Symposium: Fundamentals of Laser Assisted Micro– and Nanotechnologies 27.06–1.07.2016, St. Petersburg; научных семинарах кафедры низких температур ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» и ФГБУН ОИВТ РАН.

Публикации

Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах из списка ВАК, а также в 3 сборниках трудов и тезисах международных и российских конференций, и 1 патенте на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 217 страницах машинописного текста, содержит 94 иллюстрации, 9 таблиц.

Список литературы содержит 219 наименований.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В **первой главе** приводится критический обзор, касающийся физических аспектов взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ) с полупроводниковыми материалами, в рамках которого представлены актуальные теоретические и экспериментальные данные о физических (тепловых) процессах, происходящих в материале при *быстром* внедрении в него *больших* энергий (рис. 1.). Также приводится обзор современного состояния дел в области создания (модификации) функциональных поверхностей с помощью фемтосекундной лазерной поверхностной обработки (ФЛПО) и изучения их теплофизических (испарение, кипение, эффект Лейденфроста, повышение эффективности теплообмена), гидродинамических (смачиваемость и растекание) и механических (твердость, упрочнение поверхности) свойств.

Отдельно отмечены направления, связанные с модификацией поверхности монокристаллического кремния и многослойных тонкопленочных структур при воздействии ФЛИ в различных режимах для формирования новых поверхностных морфологий и удаления нанослоев различных материалов применительно к современной микроэлектронике и солнечной энергетике.

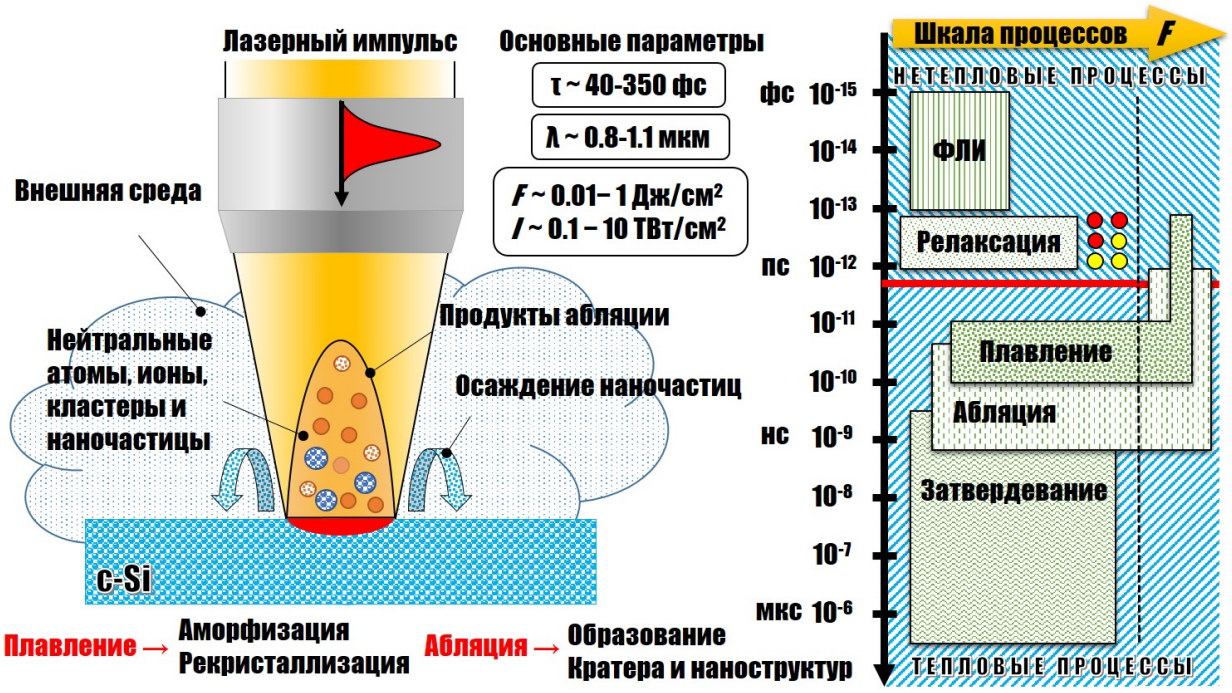


Рис.1. Схематичное изображение процесса взаимодействия ФЛИ с поверхностью твердотельных материалов *(слева)* и каскад основных процессов *(справа)*

Во **второй главе** приведено описание использованных в работе экспериментальных установок, методик проведения экспериментов и обработки данных. В частности, подробно изложено описание

использованных фемтосекундных лазерных систем, методик измерения основных параметров лазерного излучения (длительности, энергии, контраста лазерного импульса) и определения теплофизических величин – пороговых значений плотности энергии для плавления и абляции материала. Обоснован выбор диагностического оборудования для исследования морфологии, топологии, фазового состава модифицированных поверхностей, а также исследования на них процессов смачивания и испарения.

Третья глава посвящена созданию новых функциональных кремниевых поверхностей методом ФЛПО (рис. 2, *а*) и исследованию их термогидродинамических свойств. Представлены результаты по исследованию процессов смачивания и испарения (в диапазоне температур нагрева 25–350 °C) капель дистиллированной воды (~4.5 мкл) на изготовленных функциональных поверхностях.

В качестве источника лазерного излучения использовалась субтераваттная фемтосекундная лазерная система на кристалле титан-сапфира (40 фс, 800 нм, 1 кГц, 1.5 мДж). Принципиальная схема ФЛПО представлена на рис. 2 (*а*). Лазерная обработка осуществлялась в режиме сканирования лазерным излучением с плотностью энергии ~0.5 Дж/см^2 (интенсивностью ~10^{12} Вт/см^2) исходной полированной поверхности кремния на воздухе в двух различных режимах – с целью получения периодических регулярных структур (микроканавок) и отдельно расположенных кратеров (рис. 2, *б*).

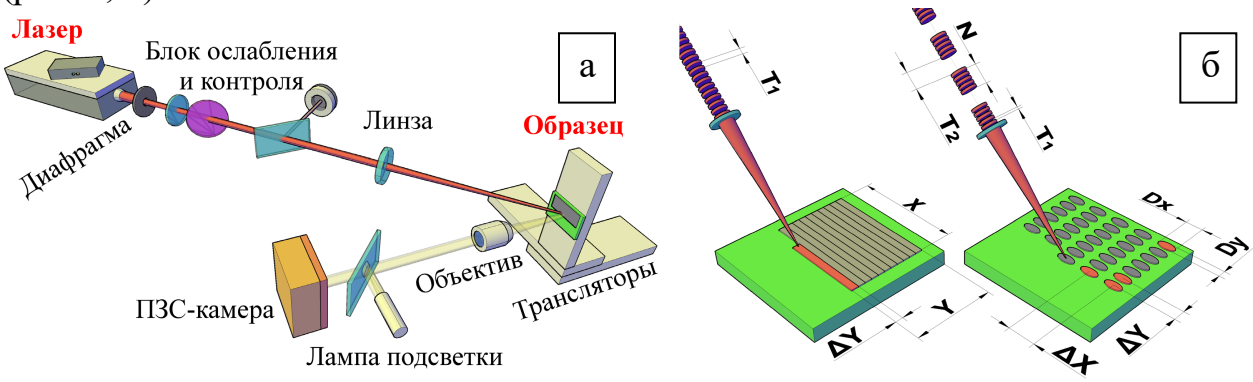


Рис. 2. Схема фемтосекундной лазерной поверхностной обработки твердотельных материалов *(а)* и режимы модификации поверхности *(б)*

Согласно данным АСМ, СЭМ и ОМ модифицированная поверхность кремния имеет иерархическую архитектуру, представленную массивом микроканавок различной глубины (0.45–1.33 мкм) с периодом расположения ~80 мкм, покрытых хлопьеобразными наноструктурами (рис. 3, образцы **Si_100**, **Si_200** и **Si_500**), а также периодической сеткой кратеров (размером 130×85 мкм), состоящих из хаотически расположенных микроструктур, покрытых микро- и наночастицами (рис. 3, образец **Si_5p**)

Показано, что для функциональных поверхностей после ФЛПО в значительной степени улучшается смачиваемость, возрастает скорость испарения капель воды, а также наблюдается положительный сдвиг температуры Лейденфроста.

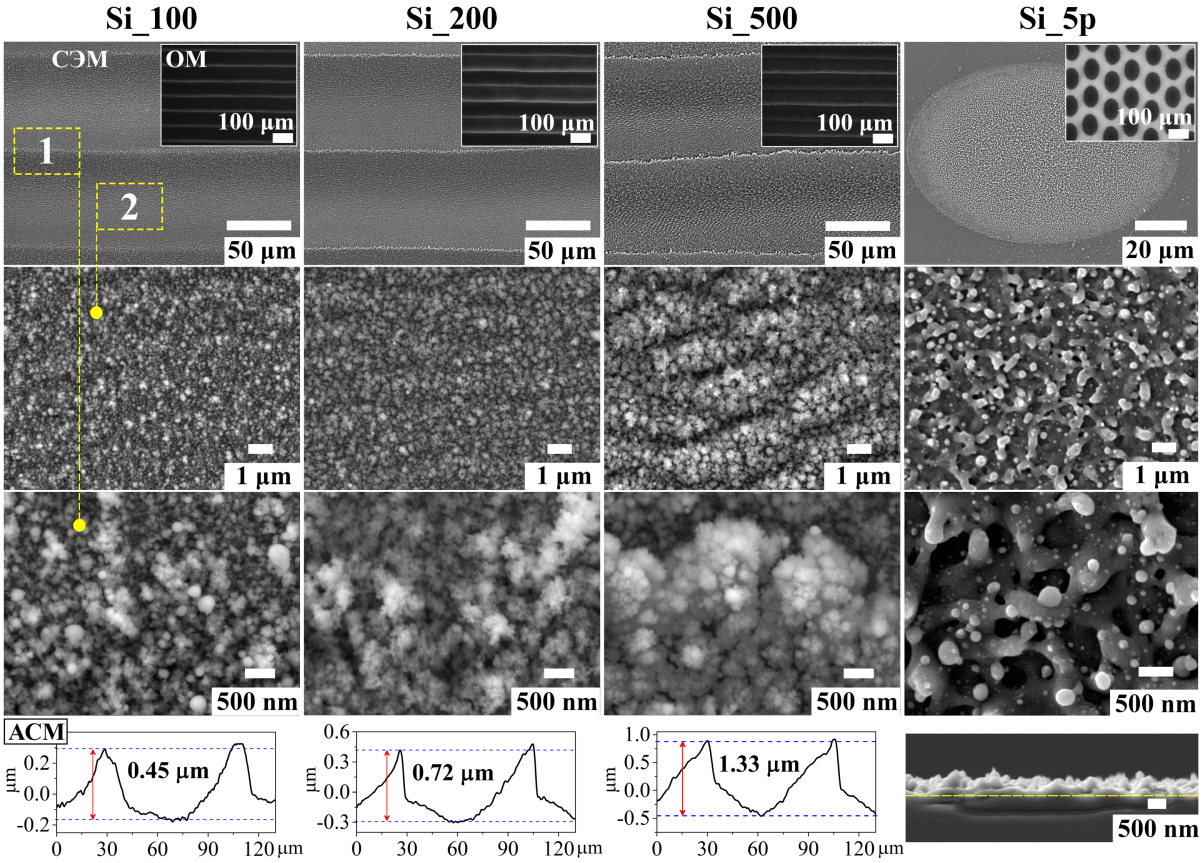


Рис. 3. СЭМ, АСМ и ОМ изображения поверхности функциональных кремниевых поверхностей после ФЛПО; область (1) – на границе, а область (2) – внутри микроканавки

В верхней части рис. 4 представлены фотографии смачивания функциональных поверхностей каплей дистиллированной воды после ФЛПО.

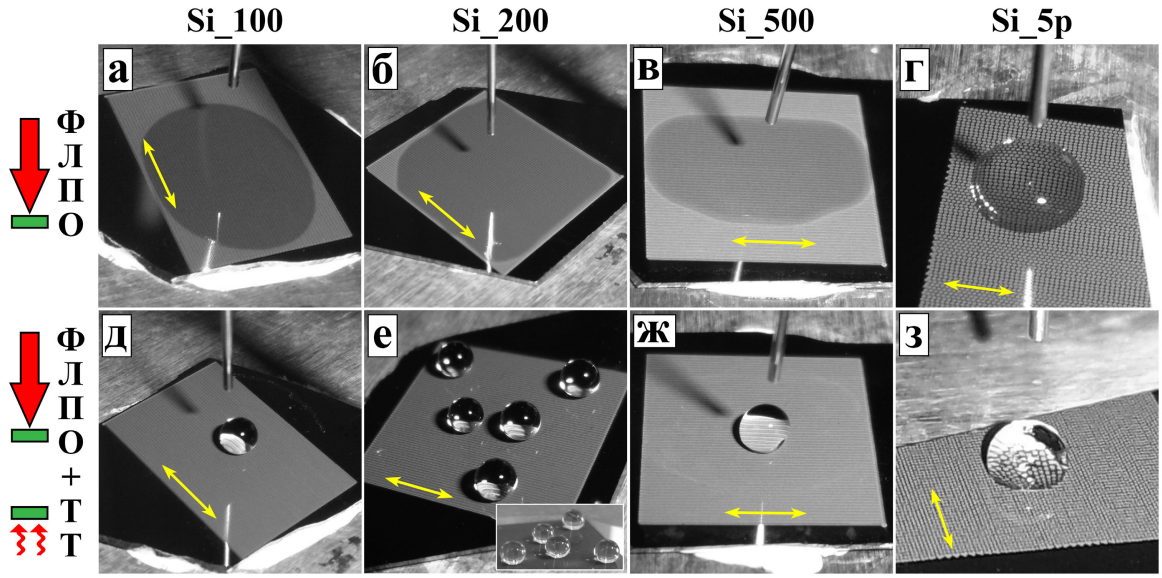


Рис. 4. Смачивание функциональных кремниевых поверхностей каплей воды при комнатной температуре после ФЛПО *(а–г)* и последующего термического тренинга (ФЛПО+ТТ) *(д–з)*

Обнаружено, что для образцов с периодическими микроканавками (**Si_100**, **Si_200** и **Si_500**) поверхность является супергидрофильной (рис. 4, *а–в*). При

этом, в зависимости от морфологии поверхности возможно, как однородное, так и неоднородное растекание капли вдоль и поперек регулярных структур. В нижней части рис. 4 представлены аналогичные фотографии, но после *термического тренинга* функциональных поверхностей (нагрева до температуры 340 °C и выдержке в течение 10–20 мин). В результате данной процедуры смачиваемость поверхности резко ухудшается – поверхность становится необратимо гидрофобной с углом смачивания ~150° (рис. 4, *д–ж*). Образец **Si_5p** после ФЛПО демонстрирует улучшенную смачиваемость (контактный угол ~46° против ~57° для полированной поверхности кремния), при этом после термического тренинга угол смачивания вырастает до ~122°, поверхность также становится необратимо гидрофобной. Нагрев образцов до докритических температур (<300 °C) не приводит к столь радикальным изменениям. При этом смачиваемость становится сильно неоднородной по всем направлениям – появляются «островки» гидрофобности (рис. 5).

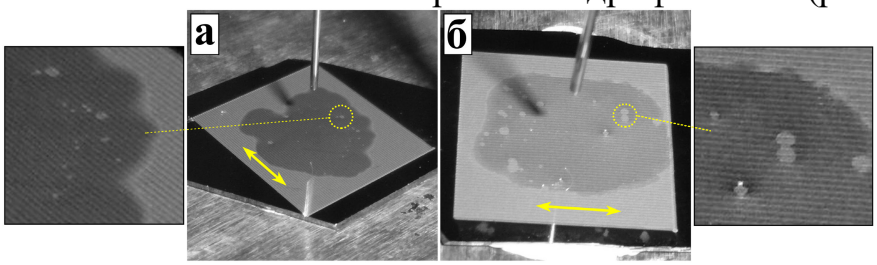


Рис. 5. Неоднородное смачивание после нагрева образцов **Si_200** *(а)* и **Si_500** *(б)* до температуры 300 °C. На увеличенных изображения показаны островки гидрофобности

Интересным также представляется поведение контактного угла в зависимости от структуры поверхности и температуры подложки. На рис. 6 показано растекание капли воды в зависимости от температуры поверхности образца **Si_5p**. Так, с ростом температуры (22–50 °C) угол смачивания уменьшается с 46° до 25°. При этом капля сохраняла полусферическую форму и ее растекание было практически однородным вдоль всех направлений. Однако при температурах подложки выше 50° растекание капли становилось иным – наблюдалось анизотропное растекание. Этот эффект, возможно, связан с генерацией пара (или растворимого в воде воздуха) под каплей, что приводит к дополнительному эффекту – частичному изменению характера смачивания от режима Венцеля к метастабильному режиму, а затем (при высоких температурах выше 85 °C, к режиму Касси-Бакстера).

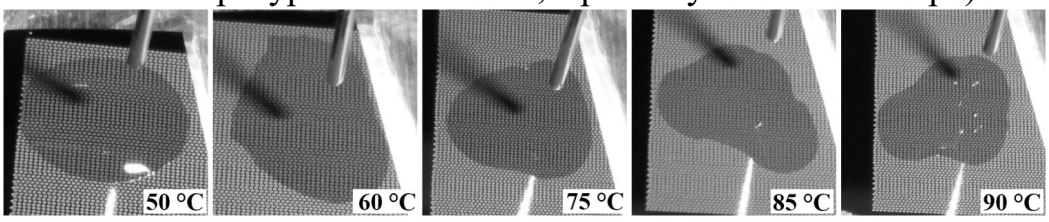


Рис. 6. Зависимость растекания капли воды от температуры поверхности **Si_5p**

Динамика испарения капель воды с функциональных поверхностей (образцов **Si_200** и **Si_500**), а также исходной полированной поверхности, представлена на рис. 7, сравнение экспериментальных данных показано на

рис. 8. Функциональные поверхности с массивом микроканавок демонстрируют увеличение скорости испарения капель в 2–6 раз, а также сдвиг температуры Лейденфроста в область высоких температур в среднем на 30 °C по отношению к полированной поверхности (рис. 7, *а*). При этом, нагрев образцов до докритических температур (<300 °C) практически не влияет на эффективность теплообмена (рис. 7, *б*). Функциональные поверхности с сеткой отдельных кратеров демонстрируют увеличение скорости испарения капель в 1.8–2 раза. Экспериментальные исследования на термостойкость функциональных поверхностей, в ходе которых они были подвергнуты термическому тренингу, продемонстрировали резкое снижение скорости испарения (в 2 раза по отношению к полированной поверхности) и сдвиг температуры Лейденфроста в область низких температур в среднем на 20–30°C (рис. 7, *а*).

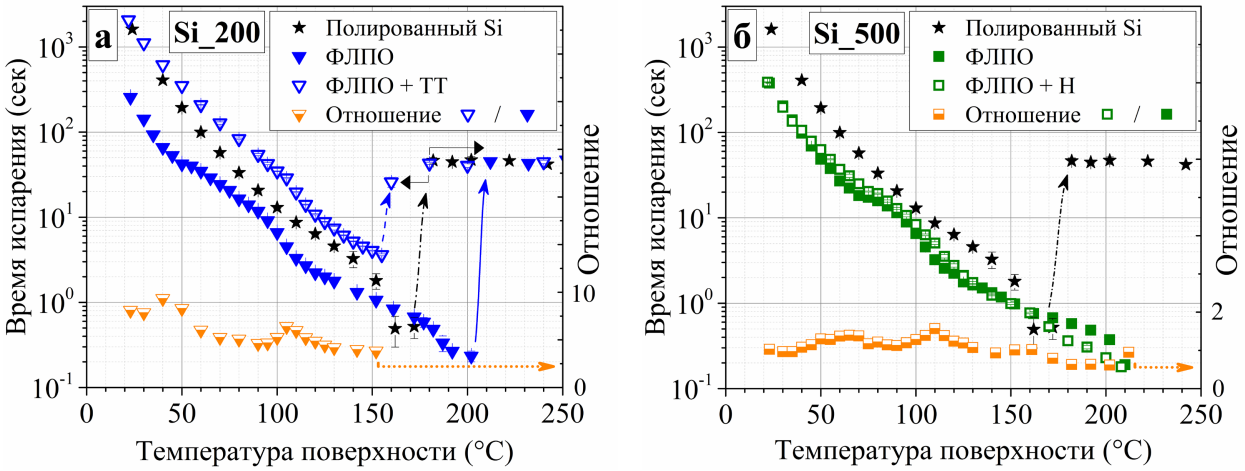


Рис.7. Зависимость времени испарения капель воды от температуры подложки **Si_200** *(а)* (после ФЛПО и ФЛПО+ТТ) и **Si_500** *(б)* (после ФЛПО и ФЛПО+**Н**агрев)

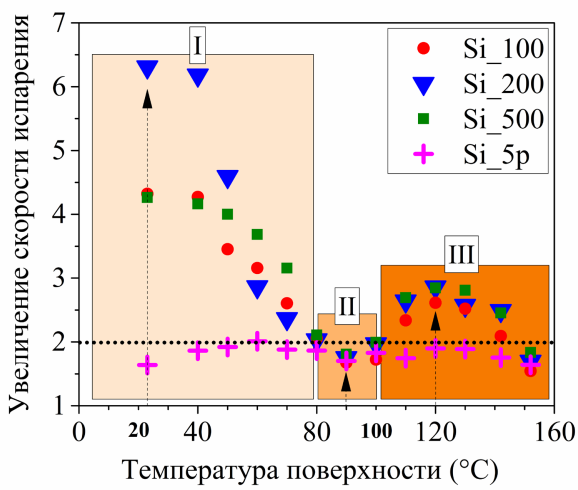


Рис.8. Увеличение скорости испарения капель воды на всех 4-х функциональных поверхностях после ФЛПО, по сравнению с исходной полированной поверхностью ()

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить новые методы для создания функциональных поверхностей с заданными гидродинамическими и теплофизическими свойствами, что важно для многочисленных приложений, включая тепловую, атомную и солнечную энергетику. *Кроме того*, разработан способ создания сквозных микроканалов в кристалле кремния с помощью фемтосекундных лазерных импульсов ИК диапазона для охлаждения современной электроники; на основе данного способа реализован новый метод лазерной очистки, обеспечивающий удаление

загрязнений с поверхности полупроводниковых материалов, находящихся на тыльной стороне по отношению к падающему излучению.

В **четвертой главе** приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности модификации поверхности графита с помощью ФЛПО с целью упрочнения его поверхности. В зависимости от параметров лазерного излучения и типа модификации графита (поликристаллический, высоко упорядоченный или спрессованный) микротвердость обработанной поверхности возросла в среднем в 2–16 раз (измерена методом наноидентирования), при этом исследования фазового состава показали наличие алмазоподобной пленки (присутствие фазы нанокристаллического алмаза или лонсдейлита, пик 1314 см$^{-1}$) в области лазерного воздействия (рис. 9).

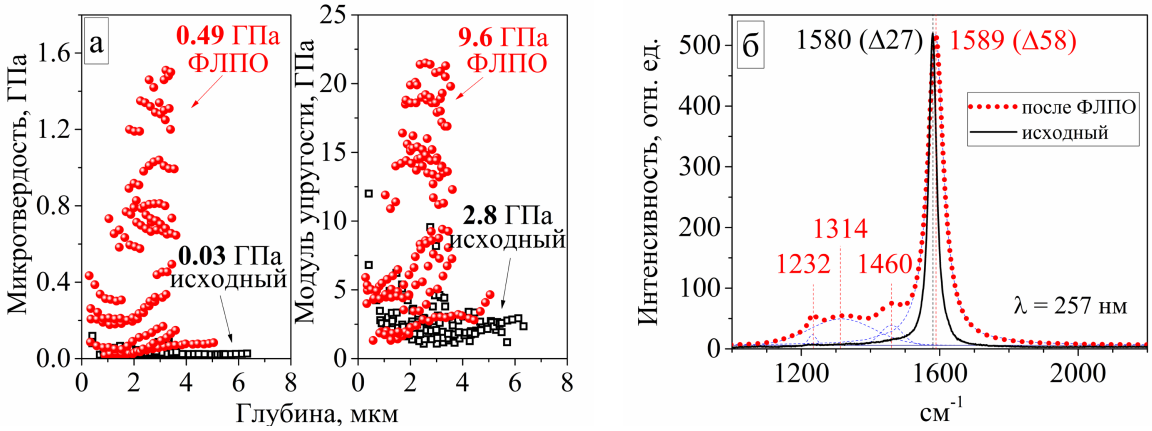


Рис. 9. Микротвердость и модуль упругости функциональной поверхности графита после ФЛПО *(а)* и спектр комбинационного рамановского рассеяния *(б)*

Модифицированная поверхность, согласно СЭМ изображениям, имеет меньшую шероховатость, покрыта периодическими структурами с периодом 300–500 нм и наночастицами диаметром 30–60 нм; также обнаружено увеличение отражательной способности облученной области (рис. 10).

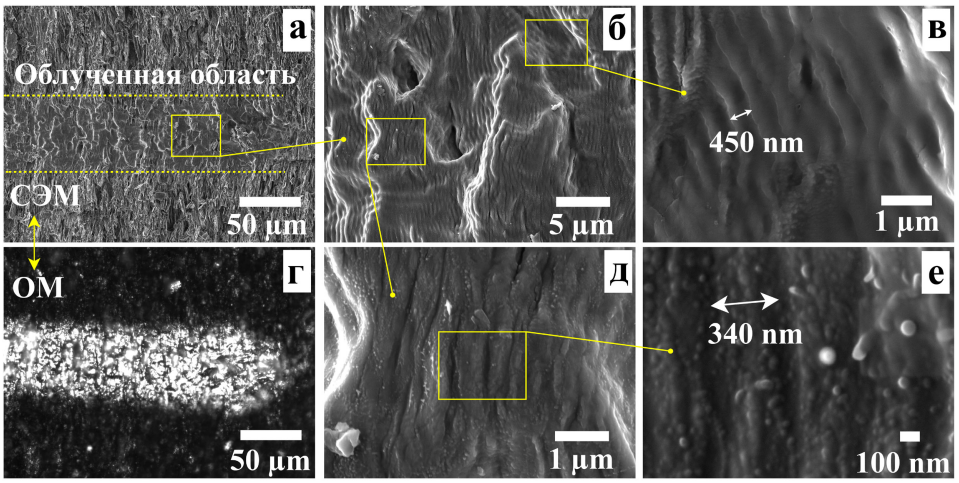


Рис.10. СЭМ и ОМ изображения функциональной поверхности графита после ФЛПО при интенсивности ~10^{17} Вт/см^2

В **пятой главе** реализованы экспериментальные исследования модификации поверхности твердотельных материалов в различных внешних средах с помощью однократных остросфокусированных ФЛИ в широком диапазоне плотностей энергий и с минимальным шагом по энергии.

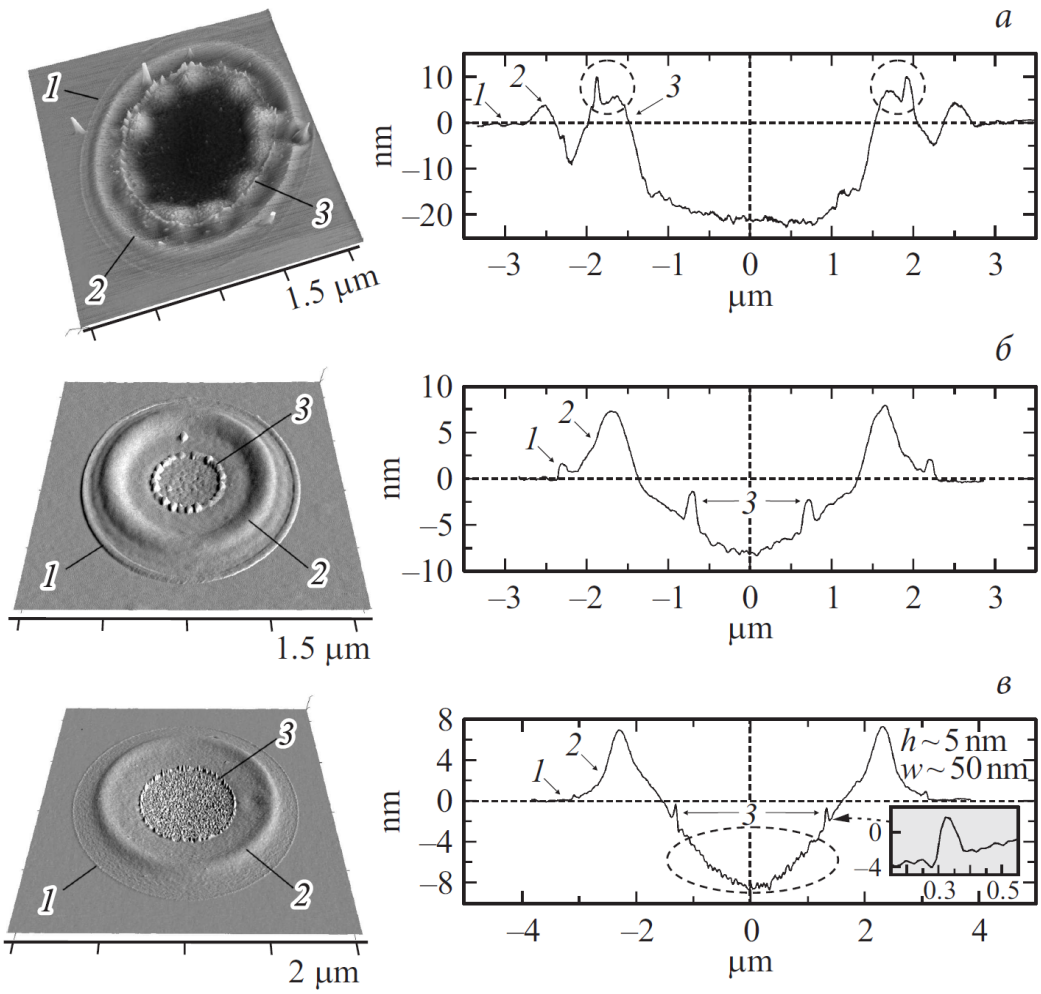


Рис. 11. 3D АСМ изображения (и поперечные сечения) модифицированной поверхности кремния после однократного воздействия ФЛИ на воздухе *(а)*, в воде *(б)* и в масле *(в)*

На примере монокристаллического кремния впервые показано, что в указанном диапазоне плотностей энергий в результате различных гидродинамических и теплофизических процессов, инициированных сверхбыстрым вложением энергии, приповерхностные слои кремния претерпевают ряд морфологических и структурных преобразований с образованием характерных кратеров различной глубины со сложной морфологией. Обнаружена новая характерная морфология модифицированной поверхности в виде структурированной внутри кратера области наноразмерной шероховатости (0.5–1.5 нм), окруженной упорядоченными мезо- (10×600 нм) и наноструктурами (5×50 нм), в зависимости от внешней среды (рис. 11). Определены теплофизические величины – пороги плотности энергии плавления и абляции материала, а также измерены глубины кратеров в зависимости от внешней среды и плотности энергии лазерного импульса (рис. 12). Построена зависимость глубины формируемого кратера от плотности энергии лазерного импульса в изучаемых средах. Предполагается, что появление мезо- и наноразмерных структур связано с различными механизмами развития

термогидродинамических неустойчивостей (Рэлей-Тейлоровской и неустойчивости Кельвина-Гельмгольца) при выбросе жидкой фазы из образующегося кратера во внешнюю среду.

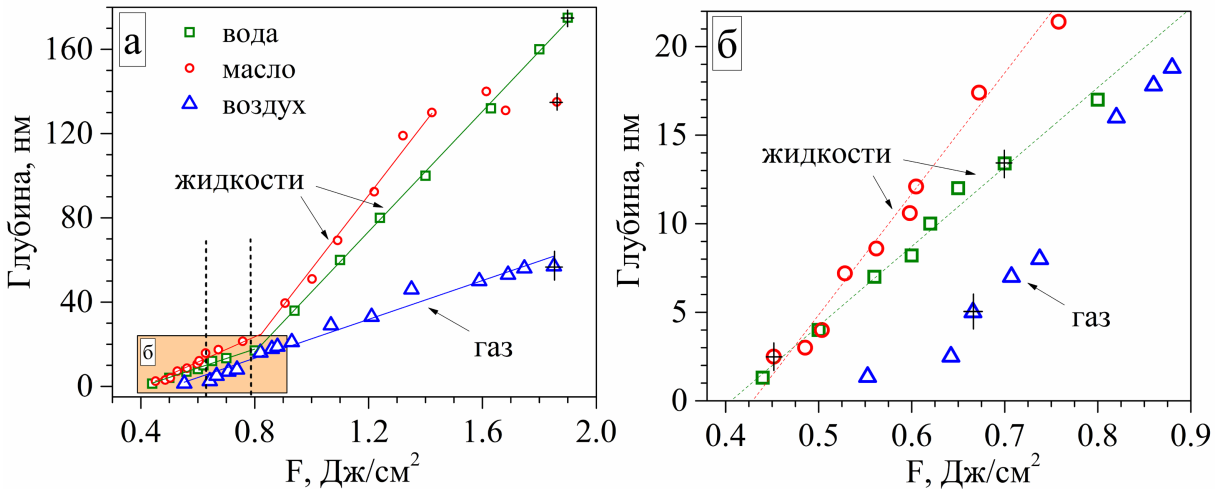
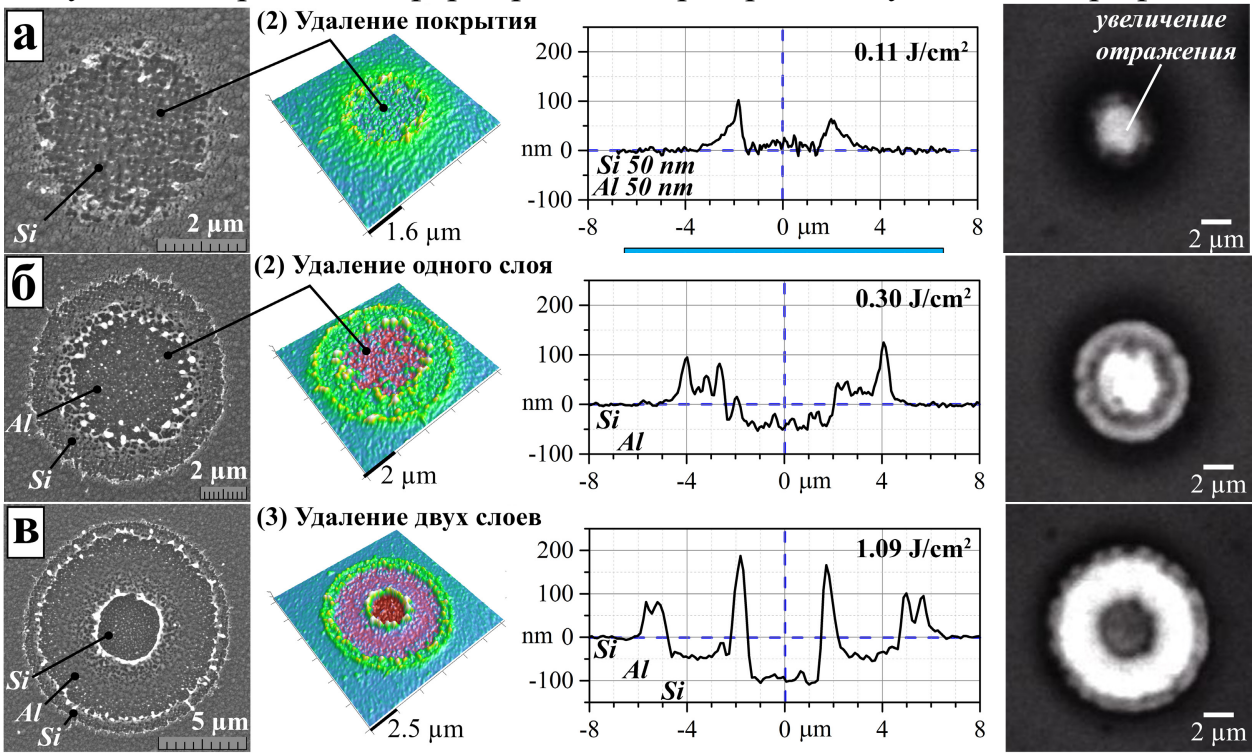


Рис. 12. Зависимость глубины формируемого кратера от плотности энергии лазерного импульса в различных внешних средах

В **шестой главе** приведены экспериментальные исследования по модификации многослойной тонкопленочной структуры Al–Si (с толщиной каждого слоя 50 нм) при однократном воздействии ФЛИ на воздухе. Показано, что в зависимости от плотности энергии лазерного импульса возможна селективная модификация как поверхностного оксидного слоя (блистеринг, удаление слоя), так и нижележащих слоев Al и Si (формирование нанопены, полное удаление слоя) (рис. 13). Обнаружен эффект удаления нескольких слоев за один лазерный импульс. В частности, обнаружено полное удаление одного, двух, трех и четырех слоев Al и Si за лазерный импульс, что приводит к формированию кратеров со ступенчатым профилем.



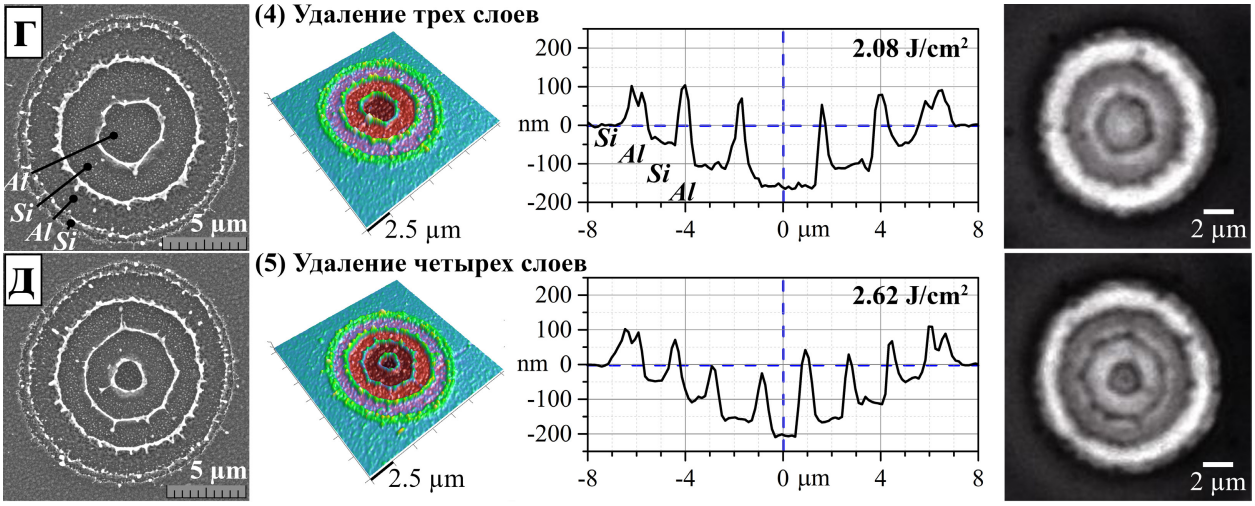


Рис. 13. СЭМ, АСМ и ОМ изображения модифицированной поверхности многослойной тонкопленочной структуры Al–Si после однократного воздействия ФЛИ

Основные результаты и выводы

1. Собраны и реализованы экспериментальные схемы для создания *функциональных энергетических поверхностей* методом фемтосекундной лазерной поверхностной обработки (ФЛПО) твердотельных материалов, а также исследования влияния внешней среды и величины энерговклада на морфологию поверхности при *однократном* воздействии ФЛИ в широком диапазоне плотностей энергий и с минимальным шагом по энергии;
2. Показано, что для функциональных кремниевых поверхностей после ФЛПО в значительной степени *улучшается смачиваемость* (гидрофилизация поверхности), *возрастает скорость испарения* капель воды (в 2–6 раз), а также наблюдается *сдвиг температуры Лейденфроста* в область высоких температур в среднем на 30 °С (по отношению к полированной поверхн.);
3. Обнаружен эффект *термического тренинга* функциональных кремниевых поверхностей, созданных методом ФЛПО, в результате которого происходит *гидрофобизация поверхности* (угол смачивания ~150°), *снижение скорости испарения* (в 2 раза по отношению к полированной поверхности) и *сдвиг температуры Лейденфроста* в область низких температур в среднем на 20–30°С при повторных экспериментах;
4. Разработан способ создания сквозных микроканалов в кристалле кремния с помощью фемтосекундных лазерных импульсов ИК диапазона для охлаждения современной электроники;
5. Показана возможность модификации поверхности графита с помощью ФЛПО с целью упрочнения его поверхности. В зависимости от параметров лазерного излучения и типа модификации графита *микротвердость* обработанной поверхности возросла в среднем в 2–16 раз (на основе данных наноиндентирования), при этом исследования фазового состава показали наличие алмазоподобной пленки в области лазерного воздействия;
6. Показано, что внешняя среда и вложенная энергия оказывают *существенное влияние* на конечную морфологию приповерхностных слоев кремния (с

образованием кратеров различной глубины со сложной морфологией, включая области с *наноразмерной шероховатостью* и *упорядоченными нано- и мезоструктурами*), сформировавшуюся в результате различных термогидродинамических процессов, инициированных сверхбыстрым вложением энергии при однократном воздействии ФЛИ; построена карта «эволюции» поверхности;

7. Показана возможность селективной модификации многослойной тонкопленочной (50/50 нм) структуры Al–Si (селективное удаление нанослоев и их модификация с образованием нанопены) при однократном воздействии ФЛИ; обнаружен эффект удаления нескольких слоев *за один лазерный импульс* с образованием кратера со ступенчатым профилем; контролируемое локальное изменение морфологии и топологии поверхности без повреждения близлежащих нанослоев особенно актуально для солнечной энергетики и термоэлектрических устройств.

Основные публикации автора:

1. Romashevskiy S.A., Agranat M.B., Dmitriev A.S., Thermal Training of Functional Surfaces Fabricated with Femtosecond Laser Pulses, *High Temperature* **54** (3), 461–465 (2016).
2. Ромашевский С.А., Ашитков С.И., Дмитриев А.С., Формирование упорядоченных нано- и мезоструктур в кремнии при однократном воздействии фемтосекундного лазерного импульса в различных внешних средах, *Письма в ЖТФ* **42** (15), 78–85 (2016).
3. Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Ovchinnikov A.V., Kondratenko P.S., Agranat M.B., Formation of periodic mesoscale structures arranged in a circular symmetry at the silicon surface exposed to radiation of a single femtosecond laser pulse, *Applied Surface Science* **374**, 12–18 (2016).
4. Ашитков С.И., Ромашевский С.А., Комаров П.С., Бурмистров А.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б., Образование наноструктур при фемтосекундной лазерной абляции металлов, *Квантовая Электроника* **45**, 547–550 (2015).
5. Агранат М.Б., Ашитков С.И., Овчинников А.В., Ромашевский С.А., Способ создания сквозных микроканалов с диаметрами микронных и субмикронных размеров в кристалле кремния с помощью лазерных импульсов // Патент России № 2592732 (2015).
6. Romashevskiy S.A., Agranat M.B. and Dmitriev A.S., Wetting and evaporation processes on functional silicon surfaces after direct femtosecond laser surface processing and thermal training, International symposium: Fundamentals of Laser Assisted Micro– and Nanotechnologies, St. Petersburg – Russia, 27.06–1.07 (2016).
7. Агранат М.Б., Овчинников А.В., Петровский В.П., Ромашевский С.А., Чефонов О.В., 11-й Российский симпозиум: проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах, Новый Афон, Абхазия, 1.08–12.08 (2013).
8. Ромашевский С.А., Дмитриев А.С., Овчинников А.В., Чефонов О.В., 19-ая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов; радиоэлектроника, электротехника и энергетика; Москва, 28.02–1.03 (2013).