УДК 532

Эволюция смачивания медной поверхности, обработанной наносекундным лазерным излучением^{*}

М.М. Васильев^{1,2}, А.А. Родионов^{1,2}, Ю.Г. Шухов¹, Ф.А. Самохвалов^{1,2}, С.В. Старинский^{1,2}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск ²Новосибирский государственный университет

E-mail: vasilevmik.arck@gmail.com, starikhbz@mail.ru

Лазерное излучение является ведущим инструментом в сфере обработки и дизайна материалов. В последнее время активно исследуется задача о контролируемом изменении свойств смачивания металлов путем микро- и наноструктурирования поверхностей. В представленной работе исследовано влияние условий наносекундной лазерной обработки на свойства смачивания медной поверхности в режиме формирования случайно распределенной иерархической структуры. Особое внимание уделено вопросу эволюции краевого угла смачивания с течением времени. Рассмотрены механизмы изменения свойств смачивания со временем. Показано, что перекрытие лазерных пятен имеет большее значение, чем плотность энергии в пучке с точки зрения гидрофобизации поверхности меди.

Ключевые слова: наносекундная импульсная лазерная абляция, свойства смачиваемости поверхности, морфология поверхности.

Введение

Контролируемое изменение смачиваемости различных функциональных поверхностей привлекает внимание ввиду своей перспективности для решения таких задач, как улучшение антикоррозийных [1] и самоочищающихся свойств [2], интенсификация теплообмена [3-5] и т.д. По этой причине производство поверхностей с чрезвычайно низкой смачиваемостью, также именуемых супергидрофобными, или с чрезвычайно высокой смачиваемостью, известных как супергидрофильные, активно исследуется последние десятилетия [6, 7]. Данные поверхности необходимы для создания высокоэффективных систем сбора воды, биочипов и биосенсоров, а также объектов с пониженным гидравлическим сопротивлением [8–10]. Изменение свойств смачивания требует контроля химического состава и топологии поверхности [11]. Одним из методов, способных

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10119-П); оборудование для осуществления исследования предоставлено в рамках финансовой поддержки гранта Правительства РФ для поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых № 075-15-2022-1043.

[©] Васильев М.М., Родионов А.А., Шухов Ю.Г., Самохвалов Ф.А., Старинский С.В., 2022

тонко контролировать оба этих параметра, является импульсная лазерная абляция (ИЛА), которая позволяет достигать как супергидрофильных, так и супергидрофобных состояний [12–15]. Кроме того, ИЛА возможно совмещать с другими методиками изменения смачивающих свойств поверхности [16]. Для получения иерархических структур со стабильными свойствами смачивания лазерное воздействие комбинируют с отжигом [17, 18], химическими обработкой [19] и функционализацией [20].

Особое внимание исследователи обращают на возможности изменения свойств смачивания меди — одного из наиболее востребованных материалов для создания эффективных теплообменных систем [21]. Однако медь сильно подвержена влиянию окружающей среды, например, высокой влажности, приводящей к быстрой коррозии. Указанную проблему можно решить путем супергидрофобизации поверхности, как было продемонстрировано в работе [22]. Исследователями рассматриваются различные подходы к лазерному текстурированию медной поверхности как «снизу вверх», так и «сверху вниз». Первый предполагает послойное изменение состава и топологии поверхности, т.е. реализацию 3D-печати [5]. В основе этой процедуры лежит использование дорогостоящих композитных core-shell частиц в качестве «чернил» ввиду высокой интенсивности окисления меди [23]. Подход «сверху вниз» предполагает лазерную абляцию поверхности с формированием требуемой морфологии. Так, устойчивые супергидрофобные свойства достигаются при абляции меди ультракороткими лазерными импульсами [21, 24, 25], когда на поверхности формируется особый узор. Такой подход требует дорогостоящих источников излучения и прецизионных систем фокусировки излучения. Более доступным и не менее перспективным решением, по всей видимости, является обработка медной поверхности с использованием коротких наносекундных лазерных импульсов [26, 27]. Во многих работах было показано, что медные поверхности сразу после лазерной обработки приобретают супергидрофильные свойства, но со временем претерпевают постепенную гидрофобизацию [26, 28, 29].

В представленной работе исследовано контролируемое изменение свойств смачивания меди методом наносекундного лазерного микротекстурирования в воздухе при атмосферном давлении. С помощью лазерной абляции на медных поверхностях изготавливались микро/наноструктуры, которые затем выдерживались в воздухе. Наблюдалась постепенная гидрофобизация образцов в течение месяца вплоть до достижения супергидрофобных состояний. Также исследовано влияние параметров лазерной обработки на свойства смачивания. Важной особенностью работы является анализ роли продуктов абляции при переосаждении в процессе гидрофобизации поверхности со временем.

Экспериментальная методика

На рис. 1 представлена схема лазерной системы. Образцы обрабатывались с помощью Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм с длительностью импульса 11 нс. Пространственное распределение плотности энергии F(r) описывалось распределением Гаусса $F(r) = F_0 \exp(2\pi r^2/S_{eff})$, где F_0 — пиковая плотность энергии, S_{eff} — эффективная площадь пучка. Частота следования импульсов составляла 5 Гц во всех экспериментах. Изменение энергии в лазерном пучке осуществлялось с помощью оптической системы, состоящей из полуволновой пластины и призмы Глана – Тейлора. После прохождения оптической системы излучение имело вертикальную поляризацию. Энергия импульса измерялась пироэлектрическим датчиком Ophir-PE25BB-DIF. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 300 мм в пятна с эффективной площадью <u>S</u>_{eff} = = 0,1-0,4 мм² (по критерию $1/e^2$). Пороговая плотность энергии для медной поверхности



Рис. 1. Схема лазерной системы.

(минимальное значение плотности энергии, при которой модифицируется поверхность) при многоимпульсном воздействии была определена экспериментально и составляла $F_{\rm th}$ = 0,8 Дж/см² для числа импульсов N = 10. Эксперименты проводились для $F_0 = 4 - 20$ Дж/см², что заведомо в несколько раз превышает порог модификации.

В качестве мишени выступала предварительно отполированная пластина из меди габаритами $10 \times 20 \times 0.5$ мм³ и чистотой 99 %. Коэффициент отражения чистой медной поверхности составлял ~79 % для используемого излучения. Процесс лазерного микроструктурирования представлен на рис. 2. Точность позиционирования лазерного луча относительно мишени составляла ±0,7 мкм. Лазер смещался по вертикали и горизонтали, совершая фиксированное количество импульсов (N = 10) в одну точку. Область перекрытия пятен K (отношение площади пересечения двух пятен к площади лазерного пятна) задавалась смещением между их центрами по горизонтали Δx и вертикали Δy



Рис. 2. Вид чистой медной поверхности (на вставке результаты исследования микроструктуры поверхности) (a), схема лазерной обработки меди (b),
вид медной поверхности после обработки (на вставке СЭМ-снимок поверхности) (c).
Ra — параметр шероховатости.

(далее в работе принято $\Delta x = \Delta y$). Размер облучаемой площади составлял 3 × 3 мм². После лазерного текстурирования поверхности выдерживались в воздухе при атмосферном давлении. Дальнейшее исследование морфологии проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), а также методом наноиндентирования.

Смачиваемость образцов оценивалась измерением статического краевого угла методом сидячей капли в атмосфере [30]. На модифицированную поверхность наносилась капля бидистиллированной воды объемом 2 мкл. Аппроксимация формы капли и соответствующий расчет краевого угла проводился круговым и тангенциальным методами, когда лежащая капля достигала равновесного состояния на поверхности. В первом случае в качестве результирующего значения использовалась средняя величина между измеренными краевыми углами «слева» и «справа». Отличие между ними составляло около ~5%. Измеренные с помощью разных подходов значения краевых углов хорошо согласовались друг с другом (отличие не более 5%). Для обеспечения надежности и воспроизводимости результатов каждый образец был продублирован не менее 2–3 раз, а значения краевых углов усреднялись по 3–4 измерениям. Свойства смачивания поверхностей, модифицированных при одинаковых параметрах обработки, были практически идентичны.

Также на приборе DSA-100E (KRUSS) были измерены натекающие (CA_{adv}) и оттекающие (CA_{rec}) краевые углы. При помощи шприцевого насоса капля наносилась на поверхность с постоянной скоростью 0,05 мл/мин, затем измерялся CA_{adv} . После достижения максимального объема (~2 мкл) бидистиллированную воду откачивали с той же скоростью и измеряли CA_{rec} . Гистерезис краевого угла определялся как разница между CA_{adv} и CA_{rec} в точке нулевой скорости линии контакта. Погрешность измерения краевого угла определяется погрешностью методики и аппроксимацией формы капли. Метод сидячей капли имеет погрешность измерения 5% [30].

Результаты и обсуждения

В ходе работы анализировалось влияние параметров лазерного воздействия на свойства смачивания меди. Особое внимание уделялось анализу эволюции краевого угла при хранении обработанных образцов на воздухе. Значение краевого угла сразу после лазерного воздействия резко снижалось, и все образцы приобретали гидрофильные или супергидрофильные свойства. Подобное изменение свойств смачивания при облу-



чении меди импульсами с плотностью энергии заметно выше пороговой наблюдали и другие авторы [26]. С течением времени происходило увеличение краевого угла у всех образцов. На рис. 3 представлена зависимость значения краевого угла от времени хранения для двух различных плотностей энергии лазерного излучения. Для описания динамики гидрофобизации,

Рис. 3. График эволюции краевого угла. K = 80 %; $F_0 = 6,2 \text{ Дж/см}^2$ (1), 20,5 Дж/см^2 (2), $\theta = \theta_{eq}(1 - \exp(-t/\beta))$ (3).

за поверхности (изменения краевого угла θ^{1}) используют выражение [31] $\theta = \theta_{eq} \left[1 - \exp(-t/\beta)\right]$, где θ_{eq} — предельное значение краевого угла, β — временная константа, которую значение краевого угла достигнет ~67 % от максимального значения.

Образец, облученный энергией плотностью $F_0 = 6.2 \text{ Дж/см}^2$, уже через 5 дней демонстрирует выраженные гидрофобные свойства. Для $F_0 = 20,5 \, \text{Дж/см}^2$ гидрофильные свойства сохраняются заметно дольше, при этом форма кривой не описывается экспоненциальной зависимостью, представленной выше. Однако итоговое значение $\theta_{eq} \sim 150^{\circ}$ не зависит от плотности энергии излучения во всем диапазоне рассмотренных значений (рис. 4а). Схожие тенденции отмечались и другими авторами [26, 31]. При этом значения гистерезиса краевого угла по прошествии месяца составляли ~90° при $F_0 = 6,2 \, \text{Дж/см}^2$ и ~ 60° при $F_0 = 20,5 \, \text{Дж/cm}^2$. В литературе представлено нескольких механизмов, описывающих изменения обработанной лазером поверхности со временем. Согласно работам [24, 26], исходная гидрофилизация при лазерном воздействии обусловлена образованием CuO, гидрофильные свойства которого усиливаются из-за развития шероховатости в соответствии с соотношением Вензеля. В исследовании [26] при хранении образцов наблюдалось уменьшение в них содержания кислорода, что в рамках предложенной авторами физической модели свидетельствует о протекании реакции раскисления с формированием гидрофобного соединения Cu₂O [27]. В представленной работе был проведен элементный анализ образцов методом ЭДРС непосредственно после лазерной обработки и спустя неделю хранения в комнатных условиях. В отличие от работы [26], был зарегистрирован рост содержания кислорода на обработанных лазером участках (см. таблицу), а также увеличение процентного содержания углерода. Последнее согласуется с данными исследования [24] по увеличению числа функциональных групп С-Н и C-C на поверхности меди, обработанной лазером, что приводит к гидрофобизации



 $a: \Delta x = 0,1$ мм (K = 80 %), $N = 10; b: F_0 = 6,2$ Дж/см², N = 10.

¹⁾ Отметим, что здесь, как и далее по тексту, речь идет о преимущественно «равновесном» краевом угле. Безусловно, во многих случаях, особенно с точки зрения прикладного использования, необходимо рассматривать еще и гистерезис смачивания поверхности. Однако в рамках настоящей работы авторы в большей мере сфокусировались на анализе эволюции состояния поверхности, поэтому ограничились рассмотрением истекающего краевого угла.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Элемент	Масса, % (первый день)	Масса % (седьмой день)
Медь	91,81	84,74
Углерод	3,28	5,92
Кислород	4,74	9,23
Примеси	0,17	0,11

Т аблица Химический состав медной поверхности сразу после лазерной обработки и через неделю

поверхности [32]. Таким образом, изменение смачиваемости поверхности протекает из-за двух конкурирующих процессов: гидрофилизирующего окисления меди и гидрофобизирующего накопления функциональных групп С-Н и С-С. На наноуровне морфология поверхности представляет собой пористую структуру (рис. 2c), которая, вероятно, образуется в результате возвращения продуктов абляции на поверхность облучаемого материала [33]. Авторы настоящей работы считают, что именно пористая структура, образованная при обработке в воздухе, обеспечивает хорошее растекание вплоть до супергидрофильных свойств сразу после лазерной обработки. При этом толщина слоя осаждаемой пористой структуры зависит от плотности энергии лазерного излучения, поскольку для исследуемого диапазона F_0 число монослоев, уносимых за один импульс, увеличивается до 10 раз [34]. Чем толще слой переосажденных продуктов абляции, тем большее количество органических соединений должно быть накоплено на поверхности для ее гидрофобизации.

В представленной работе изучалась зависимость установившегося через месяц стабильного значения краевого угла от области перекрытия K (рис. 4b). Было выявлено, что, в отличие от плотности энергии, область перекрытия в значительной мере влияет на достигаемые свойства смачивания. При пересечении пятен менее чем на 30 % в результате длительного хранения на воздухе смачиваемость поверхности возвращается к исходному состоянию с краевым углом 87°. Увеличение доли перекрытия пятен приводит к постепенному росту краевого угла, что согласуется с данными работы [26].

Морфология и шероховатость поверхностей, обработанных в различных условиях, представлена на рис. 5. Изображения представляют собой топологию поверхностей с полем измерения 94×108 мкм, полученную методом наноиндентирования. Видно, что в результате многоимпульсного лазерного воздействия на поверхности сформировалась достаточно развитая морфология. Увеличение плотности энергии лазерного излучения ожидаемо приводит к формированию более пологой структуры (см. рис. 5а и 5с). Это согласуется с хорошо известными представлениями о развитии гидродинамических процессов на поверхности расплава, образовавшегося под действием наносекундного лазерного импульса [35, 36]. Аналогично объясняется рост характерного размера неоднородностей при уменьшении интервалов Δx и Δy : при их уменьшении длительность обработки и общее число лазерных импульсов возрастает. Известно, что по мере облучения, из-за накопления дефектов и неоднородностей уменьшается коэффициент отражения. Другими словами, доля поглощенной энергии каждого последующего импульса возрастает, а, следовательно, увеличивается характерный размер микроструктуры [35, 37]. Похожая тенденция была описана в работе [28], где уменьшение интервала Δy также приводило к формированию более развитой структуры, при этом разница в морфологии не сильно сказывалась на свойствах смачивания. Отметим, что несмотря на отличие в общем виде представленных структур значения параметра шероховатости, рассчитываемого как Ra = $\frac{1}{S} \iint z(x, y) dx dy$, где z(x, y) — профиль поверхности, S — площадь измерения, от-

личаются не более чем на 15 %. При этом с увеличением Ra наблюдается уменьшение гидрофобных свойств. Тем не менее, полученная топология благоприятна для смачивания материала в режиме Касси–Бакстера [38, 39], когда вода не может вытеснить воздух из микрокаверн из-за отталкивающих свойств стенок.

Зависимости, представленные на рис. 5, могут быть объяснены с точки зрения формирования нанопористого слоя продуктами абляции, возвращающимися на поверхность. Кроме плотности энергии, на толщину нанопористого слоя также влияют общее число импульсов и локальное удаление осажденных продуктов следующими друг за другом лазерными импульсами. Оба этих фактора для выбранного режима обработки фактически определяются интервалами смещения $\Delta x = \Delta y$. Действительно, с уменьшением интервалов возрастает полное число импульсов, поступающих на мишень, поскольку возрастает общее число облучаемых «точек». Важно отметить, что после импульса лазера продукты абляции осаждаются в некоторую область, заметно превышающую по площади область модификации. Каждый последующий импульс *полностью* удаляет осажденные продукты в области, чуть большей области модификации поверхности (так как порог абляции для наноструктур ниже, чем в случае массивного материала), но 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 (их структура представлена на вставке



Рис. 5. Топология поверхности после лазерной обработки для различных F_0 и Δx . $a - F_0 = 20,5 \, \exists x/cm^2, \Delta x = 0,3 \, \text{мм}, \ b - F_0 = 4,1 \, \exists x/cm^2, \Delta x = 0,1 \, \text{мм}, \ c - F_0 = 20,5 \, \exists x/cm^2, \Delta x = 0,1 \, \text{мм}$ (на вставках (a, b, c) приведены капли воды на поверхности объемом 2 мкл спустя месяц хранения), d — профили поверхностей вдоль пунктирных линий, соответствующих $y = 108 \, \text{мкм}$.





Рис. 6. Схема перекрытия лазерных пятен при обработке с большим (a) и малым (b) интервалами, зависимость краевого угла смачивания (KУ) медных поверхностей спустя месяц хранения после обработки лазерными импульсами с различной фокусировкой $S_{\rm eff}$ от относительного интервала смещения пучка $\Delta x/D_{\rm spot}$. a, b: красные круги — область модифицированной поверхности меди, для которой $F > F_{\rm th}$,

желтые кольца — область, с которой удаляются продукты абляции, полупрозрачный слой — область накопления продуктов абляции, их наложение вне желтых колец соответствует увеличению толщины нанопористого слоя; *с*: *S*_{eff} = 0,09 (*1*), 0,36 (*2*) мм²; на вставках представлены снимки поверхности меди после обработки с различным интервалом.

к рис. 2). Смещение пучка лазера вдоль одной из координат (для определенности — x) приводит, с одной стороны, к локальному удалению части материала, осажденного на предыдущем шаге, с другой — к формированию кольца из продуктов абляции вокруг новой позиции. Процесс будет повторяться шаг за шагом, пока сканирование не остановится в крайнем положении и не произойдет смещение пучка по второй координате (схема наложения пятен представлена на рис. 6). Лазерная обработка следующего ряда будет, с одной стороны, приводить к частичному удалению продуктов абляции, осажденных при обработке предыдущего ряда, а с другой — к их накоплению в соседних областях. Итоговый вид нанопористой структуры будет сложен (рис. 6a) и сильно неоднороден по толщине, однако выбор достаточно малых интервалов сканирования позволяет формироваться сплошному, почти равномерному покрытию (рис. 6b). Из представленных выше рассуждений следует, что ключевым параметром с точки зрения формирования равномерной нанопористой структуры является отношение интервала смещения пучка к диаметру обрабатываемой области $\Delta x/D_{spot}$. Для случая одномодового пучка с гауссовым распределением интенсивности по пространству D_{spot} может быть оценен из соот-

ношения $\frac{\pi D_{\text{spot}}}{4} = -\frac{S_{\text{eff}}}{2} \ln \frac{F_{\text{th}}}{F_0}$. Это подтверждается обобщением данных для различных

лазерных пятен, представленным на рис. 6с.

Выводы

Проведено исследование наносекундной лазерной абляции медной поверхности с точки зрения изменения свойств смачивания. Показано, что под действием наносекундного лазерного излучения при различных условиях формируется иерархическая микроструктура. Сразу после обработки материал проявляет гидрофильные и супергидрофильные свойства. Однако по мере хранения модифицированных образцов, имеющих гидрофильные/супергидрофильные свойства, при комнатных условиях наблюдается гидрофобизация их поверхности из-за постепенного накопления органических соединений. Установлено, что плотность энергии лазерного излучения в меньшей степени влияет на достигаемое значение краевого угла по сравнению с перекрытием лазерных пятен. Ключевым параметром, определяющим достигаемые краевые углы при хранении, является перекрытие лазерных пятен или относительный интервал смещения пучка $\Delta x/D_{\rm spot}$. При перекрытии, превышающем 80 %, что соответствует $\Delta x/D_{\text{spot}} < 0,2$, могут быть получены образцы с супергидрофобными свойствами. Динамика гидрофиобизации в большей степени определяется толщиной нанопористого слоя, образованного переосажденными продуктами абляции, а не микротекстурой поверхности. При этом топология поверхности благоприятная для смачивания материала в режиме Касси-Бакстера.

Список литературы

- 1. Zhang F., Chen S., Dong L., Lei Y., Liu T., Yin Y. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, No. 7. P. 2587–2591.
- Ganesh V.A., Raut H.K., Nair A.S., Ramakrishna S. A review on self-cleaning coatings // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21, No. 41. P. 16304–16322.
- 3. Betz A.R., Xu J., Qiu H., Attinger D. Do surfaces with mixed hydrophilic and hydrophobic areas enhance pool boiling? // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 141909-1–141909-4.
- 4. Гогонин И.И. Влияние краевого угла смачивания на теплоотдачу при кипении // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 2. С. 261–267.
- Kumar G.U., Suresh S., Kumar C.S.S., Back S., Kang B., Lee H.J. A review on the role of laser textured surfaces on boiling heat transfer // Appl. Therm. Engng. 2020. Vol. 174. P. 115274-1–115274-28.
- 6. Crick C.R., Parkin I.P. Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces // Chem. A Eur. J. 2010. Vol. 16, No. 12. P. 3568–3588.
- Liu K., Yao X., Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, No. 8. P. 3240–3255.
- You I., Yun N., Lee H. Surface-tension-confined microfluidics and their applications // ChemPhysChem. 2013. Vol. 14, No. 3. P. 471–481.
- Морозов М.А. Расчетно-экспериментальные исследования гидравлических характеристик трубопроводов систем теплоснабжения с учетом степени гидрофобности функциональных поверхностей : дис. ... канд. техн. наук. М., Нац. исслед. ун-т МЭИ, 2016. С. 32–36.

- Okulov V.L., Sharifullin B.R., Okulova N., Kafka J., Taboryski R., Sorensen J.N. Influence of nano- and micro-roughness on vortex generations of mixing flows in a cavity // Phys. Fluids. 2022. Vol. 34, No. 3. P. 032005-1-032005-8.
- 11. Xia D., Johnson L.M., Lõpez G.P. Anisotropic wetting surfaces with one-dimesional and directional structures: Fabrication approaches, wetting properties and potential applications // Advanced Mater. 2012. Vol. 24, No. 10. P. 1287–1302.
- 12. Long J., Pan L., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M. Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser // Langmuir. 2016. Vol. 32, No. 4. P. 1065–1072.
- Yan X., Huang Z., Sett S., Oh J., Cha H., Li L., Feng L., Wu Y., Zhao C., Orejon D., Chen F., Miljkovic N. Atmosphere-mediated superhydrophobicity of rationally designed micro/nanostructured surfaces // ACS Nano. 2019. Vol. 13, No. 4. P. 4160–4173.
- 14. Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // Appl. Therm. Engng. 2021. Vol. 194. P. 117102-1–117102-11.
- 15. 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. 145753-1–145753-10.
- 16. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // Colloids Surfaces A: Physicochem. and Engng. Aspects. 2015. Vol. 481. P. 167–175.
- Ngo C.V., Chun D.M. Control of laser-ablated aluminum surface wettability to superhydrophobic or superhydrophilic through simple heat treatment or water boiling post-processing // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 435. P. 974–982.
- Ma L., Wang L., Li C., Guo J., Shrotriya P., Deng C., Zhao J. Hybrid nanosecond laser processing and heat treatment for rapid preparation of super-hydrophobic copper surface // Metals. 2019. Vol. 9, No. 6. P. 668-1–668-11.
- Dong C., Gu Y., Zhong M., Li L., Sezer K., Ma M., Liu W. Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching // J. Mater. Process. Technol. 2011. Vol. 211, No. 7. P. 1234–1240.
- 20. Starinskiy S.V., Bulgakov A.V., Gatapova E.Y., Shukhov Y.G., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Safonov A.I. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic of silicon wafer by a combination of laser treatment and fluoropolymer deposition // J. Phys. D. Appl. Phys. 2018. Vol. 51, No. 25. P. 255307-1–255307-7.
- Venkata K.D., Suresh S. Wettability control of copper surface using picosecond laser for enhancing condensation heat transfer // Mater. Sci. Forum. 2020. Vol. 978. P. 505–513.
- 22. Su F., Yao K. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, No. 11. P. 8762–8770.
- 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, No. 25–26. P. 2103–2106.
- 24. Zhang Y., Zou G., Liu L., Zhao Y., Liang Q., Wu A., Zhou Y.N. Time-dependent wettability of nano-patterned surfaces fabricated by femtosecond laser with high efficiency // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 389. P. 554–559.
- 25. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Golosov E.V. Femtosecond laser modification of titanium surfaces: direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring // Laser Phys. Lett. 2013. Vol. 10, No. 4. P. 45605-1–45605-8.
- 26. Ta D.V., Dunn A., Wasley T.J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Connaughton C., Shephard J.D. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 357. P. 248–254.
- 27. He A., Liu W., Xue W., Yang H., Cao Y. Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 434. P. 120–125.
- Deng D., Wan W., Xie Y., Huang Q., Chen X. Fabrication of porous copper surfaces by laser micromilling and their wetting properties // Precis. Engng. 2017. Vol. 49. P. 428–439.
- 29. Pou P., del Val J., Riveiro A., Comesana R., Arias-González F., Lusquiños F., Bountinguiza M., Quintero F., Pou J. Laser texturing of stainless steel under different processing atmospheres: From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 475. P. 896–905.
- 30. Eral H.B., t'Mannetje D.J.C.M., Oh J.M. Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications // Colloid Polym. Sci. 2013. Vol. 291, No. 2. P. 247–260.
- Kietzig A.M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces // Langmuir. 2009. Vol. 25, No. 8. P. 4821–4827.
- 32. Bizi-bandoki P., Valette S., Audouard E., Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 273. P. 399–407.

- **33.** Родионов А.А., Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 4. С. 585–590.
- 34. Morozov A.A., Starinskiy S. V., Bulgakov A. V. Pulsed laser ablation of binary compounds: Effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // J. Phys. D. Appl. Phys. 2021. Vol. 54, No. 17. P. 175203-1–175203-18.
- **35. Brailovsky A.B., Gaponov S.V., Luchin V.I.** Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surfa by pulsed laser action // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 1995. Vol. 61, No. 1. P. 81–86.
- 36. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурированных пленок // Письма в Журн. техн. физики. 2016. Т. 42, Вып. 8. С. 45–52.
- Bennett T.D., Grigoropoulos C.P., Krajnovich D.J. Near-threshold laser sputtering of gold // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, No. 2. P. 849–864.
- Lee C., Choi C.H., Kim C.J. Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: a critical review // Exp. Fluids. 2016. Vol. 57, No. 12. P. 1–20.
- 39. Milne A.J.B., Amirfazli A. The Cassie equation: How it is meant to be used // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 170, No. 1–2. P. 48–55.

Статья поступила в редакцию 4 марта 2022 г.,

после доработки — 25 августа 2022 г.,

принята к публикации 2 сентября 2022 г.