

UNIVERZITET U BEOGRADU  
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Jovan V. Ciganović

DEJSTVO IMPULSNOG LASERA NA  
TITANIJUMSKU METU:  
POVRŠINSKI EFEKTI

doktorska disertacija

Beograd, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Jovan V. Ciganović

**ACTION OF PULSED LASERS ON TITANIUM  
TARGET: SURFACE EFFECTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019.

Mentor:

1. Dr Petar Matavulj, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet

Članovi komisije:

1. Dr Petar Matavulj, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet
2. Dr Peđa Mihailović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet
3. Dr Jelena Stašić, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”
4. Dr Miloš Momčilović, naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”
5. Dr Jovan Cvetić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

Istraživanja tokom rada na ovoj doktorskoj tezi su sprovedena u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu. Istraživanja su se prevashodno odvijala u okviru projekta osnovnih istraživanja OI 172019 pod naslovom „Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi, modifikaciji i analizi“, koga je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Takođe, istraživanja su obuhvatila rad i na sledećim projektima: III 45016, „Generisanje i karakterizacija nanofotonskih funkcionalnih struktura u biomedicini i informatici“, kao i međunarodnog projekta IAEA broj 20636, „Behaviour of ICF Reactor Materials under High Temperatures and High Energy Fluxes Obtained by Medium/High-Intensity Pulsed Lasers”.

Najveću zahvalnost dugujem komentoru i dugogodišnjem rukovodiocu naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča dr Milanu Trtici, koji je predložio temu ove doktorske disertacije i uticao na njenu uspešnu realizaciju u svim aspektima.

Izuzetnu zahvalnost dugujem svom mentoru dr Petru Matavulju, redovnom profesoru Elektrotehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na konstantnoj podršci i svesrdnoj pomoći tokom rada na doktorskoj disertaciji.

Veliku zahvalnost izražavam dr Jeleni Stašić, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na svestranoj pomoći tokom realizacije ove doktorske disertacije, na pomoći pri analizi dobijenih rezultata i uobličavanju završnog teksta teze.

Zahvaljujem se naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča dr Milošu Momčiloviću na pomoći pri izvođenju eksperimenata i finalizacije samog teksta disertacije.

Zahvaljujem se vanrednom profesoru dr Peđi Mihailoviću i redovnom profesoru dr Jovanu Cvetiću sa Elektrotehničkog fakulteta Univerziteta u Beogradu na savetima i pomoći tokom realizacije ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Sanji Živković na pomoći pri tehničkom uobličavanju teksta doktorske disertacije. Zahvaljujem kolegama iz istraživačke grupe za Lasersku fiziku i hemiju i optičku spektroskopiju dr Jeleni Savović, dr Milovanu Stoiljkoviću, profesoru dr Miroslavu Kuzmanoviću, dr Dubravci Milovanović, dr Draganu Rankoviću i Jeleni Petrović na pruženim savetima i pomoći tokom realizacije istraživanja i pisanja doktorske teze.

Takođe, zahvalnost dugujem članovima porodice na podršci, razumevanju i strpljenju tokom izrade doktorske teze.

# DEJSTVO IMPULSNOG LASERA NA TITANIJUMSKU METU: POVRŠINSKI EFEKTI

## *Rezime*

Interakcija lasera sa metalima proučava se decenijama, a posebno je intenzivirana u poslednje vreme, usled razvoja novih, efikasnih impulsnih lasera. Istraživanja u ovoj tezi su fokusirana na titanijum, koji poseduje niz odličnih osobina, što ga čini primenljivim u različitim savremenim tehnologijama. Obrada i procesiranje titanijuma mogući su različitim tehnikama, a primena lasera daje poseban kvalitet, poput visoke preciznosti obrade ili dobijanja specifičnih struktura na površini koje nije moguće generisati drugim metodama.

Cilj ove doktorske disertacije je eksperimentalna optimizacija površinskog modifikovanja titanijuma impulsnim nano-, piko-, i femto-sekundnim laserima. Kao izvori laserskog zračenja korišćeni su nanosekundni CO<sub>2</sub> laser, pikosekundni Nd:YAG, i femtosekundni Ti:safirni laser. Poznato je da stepen površinske modifikacije mete zavisi od parametara laserskog zračenja (talasne dužine, dužine trajanja impulsa, energije impulsa, itd.), od geometrije fokusiranja, od stanja površine i apsorptivnosti mete, kao i od sredine u kojoj se interakcija odvija. U cilju nalaženja optimalnih uslova za površinsku modifikaciju titanijuma ispitan je uticaj pojedinih parametara lasera, kao i uticaj ambijenta. Utvrđeno je da primenjeni intenziteti laserskog zračenja dovode do modifikacija površine mete, pri čemu impulsi različitog trajanja drugačije modifikuju titanijumsku metu. Nanosekundni i pikosekundni laseri dovode do difuznog karaktera oštećenja uz prisustvo termalnih efekata, dok korišćenje femtosekundnih impulsa rezultuje u bolje definisanim oblastima oštećenja. Pokazano je da promena sredine ozračivanja presudno utiče na hemijski sastav i morfologiju površine mete.

**Ključne reči:** Interakcija sa nanosekundnim, pikosekundnim, femtosekundnim laserom; titanijum; modifikacija površine

**Naučna oblast:** Elektrotehnika i računarstvo

**Uža naučna oblast:** Fizička elektronika - laserska tehnika

**UDK broj:** 621.3

# **ACTION OF PULSED LASERS ON TITANIUM TARGET: SURFACE EFFECTS**

## *Abstract*

The interaction of lasers with metals has been studied for decades, and has been especially intensified lately, due to the development of new, efficient pulsed lasers. Research in this thesis is focused on titanium, which has a number of excellent properties, making it applicable in various modern technologies. Treatment and processing of titanium is possible with various techniques, and the application of lasers gives a special quality, such as high precision machining or obtaining specific structures on the surface which cannot be generated by other methods.

The goal of this doctoral dissertation is the experimental optimization of surface processing of titanium by pulsed nano-, pico-, and femto-second lasers. Laser radiation sources used were nanosecond CO<sub>2</sub> laser, picosecond Nd:YAG, and femtosecond Ti: sapphire laser. It is known that the degree of surface modification of the target depends on laser radiation parameters (wavelength, pulse duration, pulse energy, etc.), focus geometry, the state of the surface and the absorption of the target, as well as from the environment in which the interaction takes place. In order to find the optimal conditions for surface modification of titanium, the influence of certain laser parameters, as well as the influence of the ambient, was examined. It has been found that the applied laser radiation intensities lead to the modification of the target surface, and that the pulses of different duration modify the titanium target in various way. Nanosecond and picosecond lasers lead to a diffuse character of damaged area with the presence of thermal effects, while the use of femtosecond pulses results in better defined area of damage. It has been shown that the change in the ambient of the irradiation affects the chemical composition and morphology of the target surface.

**Key words:** Interaction with nanosecond, picosecond and femtosecond laser; titanium, surface modification

**Scientific field:** Electrical and Computer Engineering

**Scientific subfield:** Physical Electronics – Laser Technique

**UDK number:** 621.3

# SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKO RAZMATRANJE INTERAKCIJE IMPULSNIH LASERA SA METALIMA .....	3
2.1.	Uvodne napomene.....	3
2.2.	Titanijum-najvažnije osobine i primene .....	3
2.3.	Interakcija laser-metal.....	4
2.3.1.	Uticao sredine na dejstvo laserskog zračenja.....	5
2.3.2.	Uticao laserski indukovane plazme na interakciju laser-meta.....	5
2.4.	Interakcija nanosekundnog lasera sa metalima.....	6
2.5.	Interakcija pikosekundnog lasera sa metalima.....	8
2.6.	Interakcija femtosekundnog lasera sa metalima .....	9
2.7.	Morfološke promene na meti .....	11
2.7.1.	Formiranje površinskih struktura .....	12
2.7.2.	Hidrodinamičko raspršivanje .....	12
2.7.3.	Laserski izazvane površinske periodične strukture.....	12
2.8.	Metode za karakterizaciju površina .....	13
2.8.1.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) .....	13
2.8.2.	Energetski disperzivna spektrometrija rendgenskog (X) zračenja.....	14
2.8.3.	Profilometrija .....	15
3.	EKSPERIMENTALNE APARATURE I USLOVI OZRAČIVANJA TITANIJUMSKIH META KRATKIM I ULTRAKRATKIM LASERSKIM IMPULSIMA .....	17
3.1.	Uvodne napomene.....	17
3.2.	Laserski sistemi.....	17
3.2.1.	Ugljendioksidni TEA laser.....	17
3.2.2.	Pikosekundni Nd:YAG laser.....	20
3.2.3.	Femtosekundni Ti:Safirni laser.....	21
3.3.	Priprema mete .....	22
3.4.	Eksperimentalna postavka.....	23
3.5.	Uređaji za karakterizaciju površine titanijumske mete .....	25
4.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	28
4.1.	Uvodne napomene.....	28
4.2.	Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete kratkim nanosekundnim laserskim impulsima.....	28
4.2.1.	Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi vazduha .....	28

4.2.2. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi kiseonika .....	31
4.2.3. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi azota .....	33
4.2.4. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi ugljen-dioksida.....	37
4.2.5. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi helijuma.....	41
4.2.6. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u ambijentu vakuuma .....	43
4.3. Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete ultrakratkim pikosekundnim laserskim impulsima .....	49
4.3.1. Rezultati ozračivanja titanijumske mete pikosekundnim laserskim impulsima u atmosferi vazduha .....	49
4.3.2. Rezultati ozračivanja titanijumske mete pikosekundnim laserskim impulsima u ambijentu vode.....	53
4.4. Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete ultrakratkim femtosekundnim laserskim impulsima .....	56
4.4.1. Ozračivanje u režimu visokog intenziteta laserskog zračenja.....	56
4.4.2. Ozračivanje u režimu redukovanoog intenziteta laserskog zračenja.....	61
5. ZAKLJUČAK .....	64
6. LITERATURA.....	67



# 1. UVOD

---

Ova doktorska disertacija je posvećena proučavanju dejstva impulsnih lasera na metalnu metu od titanijuma, tj. površinskim efektima koji se javljaju prilikom interakcije. Osnovni cilj istraživanja je bio razmatranje delovanja kratkog laserskog impulsa (trajanja više desetina nanosekundi), kao i ultrakratkih pikosekundnih impulsa (trajanja do stotinu pikosekundi) na titanijumsku metu u različitim ambijentalnim uslovima. Tokom rada na doktorskoj tezi stekli su se uslovi za ozračivanje titanijumskih uzoraka i ultrakratkim femtosekundnim laserskim impulsima (trajanja manje od stotinu femtosekundi). Laseri koji su obezbedili impulse u prethodno navedenim vremenskim domenima bili su: (i) transversalno električno pobuđeni ugljendioksidni laser koji je radio sa pritiskom gasne smeše od jedne atmosfere (Transversely Excited Atmospheric Carbon dioxide laser, TEA CO<sub>2</sub> laser); (ii) čvrstotelni neodijum:itrijum aluminijum granatni laser (Nd:YAG laser); kao i (iii) čvrstotelni titanijum safirni laser (Ti:Sapphire laser).

U ovoj doktorskoj disertaciji razmatrani su fenomeni koji se javljaju pri površinskoj modifikaciji materijala, primarno promena morfologije i hemijskog sastava površine, dok je proučavanje pojave plazme indukovane ispred mete imalo sekundarni značaj. Takođe, treba istaći da su se proučavanja primarno odnosila na ozračivanje meta u gasnim sredinama i u vakuumu, dok je manji deo istraživanja sproveden u vodenoj sredini.

Disertacija je rezultat aktivnosti koje su obuhvatile, najvećim delom, višegodišnji eksperimentalni rad autora u ovoj perspektivnoj oblasti nauke i tehnologije, koji se uglavnom odvijao u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu, u Laboratoriji za fizičku hemiju (u okviru sektora za Lasersku fiziku i hemiju i optičku spektroskopiju).

Proučavanja delovanja laserskog zračenja na materijale započinju neposredno nakon pronalaska prvog lasera, a nastavljena su do današnjih dana, uz napomenu da su posebno intenzivirana poslednje dve decenije, sa ubrzanim razvojem laserske tehnologije. U ovom kontekstu proučavaju se različiti tipovi materijala, počevši od metala, nemetala, poluprovodnika do bioloških materijala. Istraživanja su od visokog interesa za industriju, mikro-/nano-elektroniku, oblast nuklearnih tehnologija, medicinu, itd.

Ova doktorska disertacija fokusirana je na proučavanje efekata laserskog zračenja na površinu metala titanijuma. Proučavanje ovog materijala je od velikog interesa zbog njegovih odličnih osobina koje omogućavaju primene u različitim oblastima. Titanijum poseduje najbolji odnos čvrstine/mase i odlične mehaničke osobine, visoku temperaturu topljenja i isparavanja, otpornost na koroziju i hemijsko nagrivanje, netoksičan je i ne izaziva alergije u čovekovom organizmu, itd. Ovakav skup osobina čini da titanijum nalazi brojne primene u naprednim tehnologijama, od vazduhoplovne i kosmičke tehnike, pomorske tehnike, auto-industrije, nuklearne tehnologije, hemijske industrije do primena u medicini i stomatologiji. U kontekstu medicinskih primena, treba naglasiti visoki značaj upotrebe za implante. Takođe, materijal je jedan od kandidata za upotrebu u fuzionoj tehnologiji.

Modifikacija metala laserima, uključujući i titanijum, zavisi od brojnih faktora: (i) od parametara laserskog zračenja, kao što su talasna dužina, energija laserskog impulsa, trajanje i vremenski oblik laserskog impulsa, intenzitet laserskog zračenja, itd., (ii) od geometrije fokusiranja laserskog zračenja, (iii) od stanja površine mete, odnosno njene apsorptivnosti; (iv) od ambijenta u kome se ozračivanje mete odigrava, na primer ambijent može biti gasni (vazduh, azot, kiseonik, helijum, itd.), vakuum, a može biti tečna sredina.

Ova doktorska disertacija sastoji se iz pet celina. Treba naglasiti da disertacija dominantno ima eksperimentalni karakter ali je učinjen napor da se da i kvalitativna slika procesa tokom interakcije lasera sa titanijumom. Ova teoretska razmatranja predstavljena su u glavi dva teze. U ovom poglavlju teze dat je scenario procesa interakcije laserskog zračenja sa metalima, uključujući i titanijum. Posebno su razmatrani slučajevi pri trajanju laserskih impulsa u nano-, piko-, i femtosekundnom domenu. Takođe, predstavljeni su i osnovni principi na kojima počivaju savremene metode za karakterizaciju površina poput skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energetski disperzivne spektroskopije (EDX) i interferencione profilometrije.

U glavi tri doktorske disertacije prikazana je opšta eksperimentalna aparatura koja je upotrebljena pri ozračivanju titanijumske mete. U ovoj šemi može se menjati izvor zračenja (tj. tip lasera) kao i odgovarajuća optika. Posebno su date karakteristike upotrebljenih lasera, kao i sofisticiranih uređaja korišćenih za karakterizaciju površine uzorka pre i nakon ozračivanja laserom.

U glavi četiri ove teze prikazani su rezultati brojnih eksperimenata, zajedno sa diskusijom. Razmatrane su promene na titanijumskoj meti u zavisnosti od trajanja laserskog impulsa, odnosno od tipa upotrebljenog lasera. Prikazani su rezultati pri upotrebi nanosekundnih impulsa ugljendioksidnog lasera, zatim pikosekundnog Nd:YAG lasera kao i femtosekundnog Ti:Safirnog lasera. Za dati tip lasera varirani su parametri lasera, poput izlazne energije impulsa, broja akumuliranih impulsa, intenziteta laserskog zračenja. Takođe, menjana je sredina u kojoj se ozračivanje vrši, na primer gasna sredina ili vakuumski ambijent. Iako nije bio primarni cilj proučavanja, a u kontekstu razmatranja uticaja sredine, razmotren je i efekat tečne sredine na površinske modifikacije titanijuma (u slučaju pikosekundnog lasera). Dobijeni rezultati su podržani diskusijom tj. teoretskim razmatranjem. Treba naglasiti da je interakcija ovih tipova lasera sa titanijumom skoro nepoznata ili slabo razmatrana u literaturi.

Na kraju doktorske disertacije, u glavi pet, dat je opšti zaključak izvršenih istraživanja koja imaju kako fundamentalni tako i praktični značaj. Takođe, ukratko je predstavljen i mogući pravac budućih istraživanja u ovoj problematici.

# 2. TEORIJSKO RAZMATRANJE INTERAKCIJE IMPULSNIH LASERA SA METALIMA

---

## 2.1. Uvodne napomene

Ova glava doktorske disertacije posvećena je teorijskom razmatranju interakcije impulsnih lasera sa metalima, uključujući i titanijum. Razmatranje je pre svega fokusirano na delovanje kratkih i ultrakratkih laserskih impulsa, pošto su ovakvi laseri i korišćeni prilikom izvođenja eksperimenata tokom rada na ovoj tezi. Ova teza je eksperimentalnog karaktera, ali je za bolje tumačenje i razumevanje rezultata potrebno i teoretsko poznavanje procesa koji se dešavaju prilikom interakcije lasera i metala/titanijuma. Namera je da se da jedna kvalitativna slika ovih procesa. U odnosu na vremensko trajanje, upotrebljene su tri vrste laserskih impulsa, tj. nano-, piko- i femtosekundni impulsi. Prema dostupnoj literaturi [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8] površinska modifikacija metala u strogoj je korelaciji sa trajanjem laserskog impulsa. Shodno ovome možemo uslovno govoriti o tri režima interakcije: (a) nanosekundni; (b) pikosekundni i, (c) femtosekundni režim. Da bi se potpunije razumeli sami procesi ali i motivacija za istraživanje u okviru ove teze, na početku ove celine, biće predstavljene najvažnije osobine titanijuma.

## 2.2. Titanijum-najvažnije osobine i primene

Titanijum (titan) je hemijski element otkriven u 18. veku, čiji je simbol Ti, a atomski broj 22. U prirodi se nalazi u vidu pet stabilnih izotopa:  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ , pri čemu je  $^{48}\text{Ti}$  sa 26 neutrona najzastupljeniji (73,8%). U laboratorijskim uslovima sintetisan je i izotop  $^{44}\text{Ti}$ . On je prelazni metal srebrno sive boje, izrazito reaktivan i u zemljinoj kori se nalazi u obliku stabilnog izotopa (najčešće u formi poznatoj kao rutil,  $\text{TiO}_2$ ).

Zahvaljujući svojim izvanrednim fizičko-hemijskim i mehaničkim osobinama, titanijum ima širok dijapazon primena u različitim granama industrije. Najvažnije osobine titanijuma jesu visoka otpornost na koroziju, najveći odnos čvrstoća/težina (specifična čvrstoća) među svim metalima i stabilnost mehaničkih svojstava u širokom opsegu temperatura (200-600 °C). Titanijum je oko 60% gušći od aluminijuma ali je dva puta čvršći. Nelegirani titanijum je jak poput nekih čelika, ali je pri tome ~50% lakši. Titanijum se može legirati aluminijumom, vanadijumom, molibdenom, gvožđem i drugim elementima, čime se dobijaju čvrste i lake legure za primenu u automobilskoj, vazduhoplovnoj, kosmičkoj i vojnoj industriji, u medicini (ortopedski implantati, proteze, instrumenti, itd.), prehrambenoj industriji, industrijskim procesima, itd. U širem smislu, zbog relativno visoke tačke topljenja (1668 °C) može se svrstati u refraktorne (teško topljive) metale [9].

Neke najvažnije fizičke i hemijske osobine titanijuma date su u tabeli 2.1.

**Tabela 2.1. Osobine titanijuma**

<b>Fazno stanje</b>	Čvrsto
<b>Gustina</b>	4506 kg/m <sup>3</sup>
<b>Gustina u tečnom stanju na tački topljenja</b>	4110 kg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura topljenja</b>	1941 K, 1668 °C
<b>Temperatura ključanja</b>	3560 K, 3287 °C
<b>Toplota topljenja</b>	14,15 kJ/mol
<b>Toplota ključanja</b>	425 kJ/mol
<b>Toplotna kapacitivnost</b>	544 J/kg·K
<b>Toplotna provodljivost</b>	21.9 W/m·K
<b>Toplotna difuzivnost</b>	0,089 cm <sup>2</sup> /s
<b>Električna otpornost</b>	4,2 x 10 <sup>-7</sup> Ωm
<b>Koeficijent optičke apsorpcije*</b>	
$\alpha$ ( $\lambda$ = 800 nm)	5,16 x 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>
$\alpha$ ( $\lambda$ = 1064 nm)	3,91 x 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>
$\alpha$ ( $\lambda$ = 10,6 μm)	2,47 x 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>

\*Vrednosti za koeficijente optičke apsorpcije preuzete sa internet stranice: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ti&page=Ordal>, na osnovu reference [10].

Osim nabrojanih osobina, titanijum poseduje izuzetnu otpornost na nagrizanje, otporan je skoro kao platina i sposoban da izdrži dejstvo razblažene sumporne i hlorovodonične kiseline, i većine organskih kiselina. Takođe, titanijum je inertan u odnosu na običnu i morsku vodu. Titanijum i njegove legure su biološki inertni i biokompatibilni materijali što omogućava njihovu sve veću primenu u medicini.

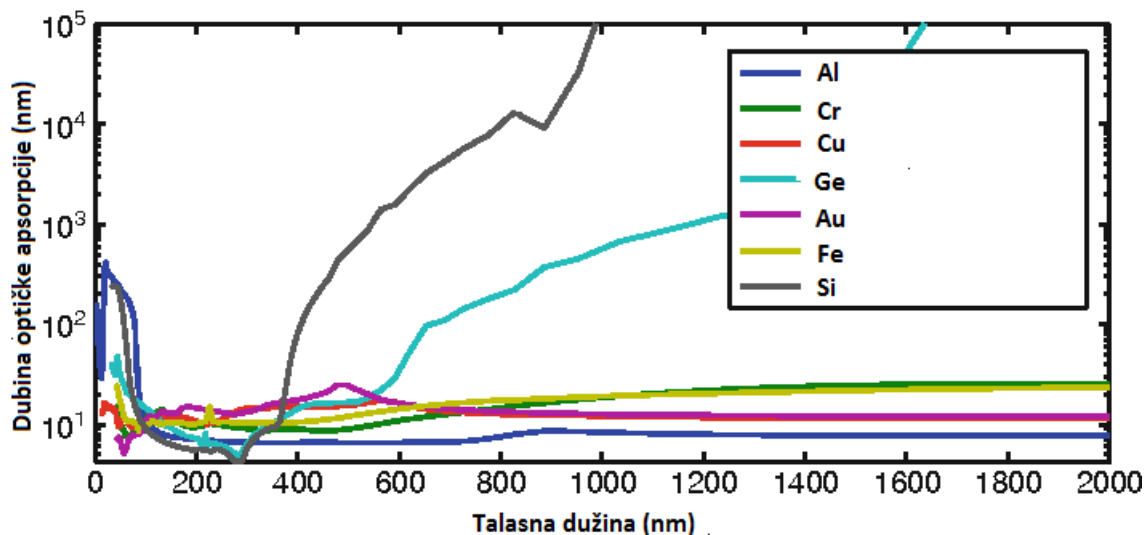
Titanijum izložen povišenim temperaturama u vazduhu gotovo trenutno formira pasivizirajući zaštitni sloj oksida. Ovaj sloj ima prvobitnu debljinu od svega nekoliko nanometara i nastavlja sporo da raste, sa debljinom od svega 25 nm nakon više godina. Titanijum sagoreva u vazduhu kada je zagrejan na 1200 °C i formira titanijum-dioksid. Ovo znači da metal ne može biti istopljen klasičnim zagrevanjem u vazduhu jer sagoreva pre nego što dostigne tačku topljenja (1668 °C). Topljenje je moguće u inertnoj atmosferi (argon ili helijum), u vakuumu, ali i u vazduhu pomoću delovanja laserskog snopa [11].

### **2.3. Interakcija laser-metal**

U cilju uspešne primene impulsnog laserskog zračenja za modifikaciju površine analizirane mete neophodno je poznavanje osnovnih procesa koji prate njegovu interakciju sa čvrstom metalnom metom. Generalno, ova interakcija je složen proces koji prate optički, mehanički i fizičkohemijski fenomeni prilikom transformacije elektromagnetnog zračenja u toplotnu energiju unutar metala i zavisi pre svega od parametara laserskog zračenja (radna talasna dužina, dužina

trajanja impulsa, energija laserskog zračenja i radna frekvencija lasera). Takođe, fizičko-hemijske osobine ozračene površine (temperatura topljenja i ključanja), njena hrapavost (prisustvo neravnina, žlebova, udubljenja) [12] i koeficijent apsorpcije primenjenog laserskog zračenja su parametri koji jako utiču na interakciju laser-metal.

Intenzitet dela svetlosti koji prodire u materijal opisuje se koeficijentom apsorpcije materijala  $\alpha$ , dok je dubina apsorpcije na kojoj intenzitet apsorbovane svetlosti opadne na  $1/e$  od vrednosti intenziteta na površini definisana kao recipročna vrednost koeficijenta apsorpcije,  $\delta = 1/\alpha$ . Generalno, metali pokazuju visoku reflektivnost elektromagnetnog zračenja koja raste sa porastom radne talasne dužine lasera od UV ka IC delu spektra.



*Slika 2.1 Optička dubina apsorpcije laserskog zračenja u zavisnosti od talasne dužine laserskog zračenja [13].*

Prikaz zavisnosti dubine prodiranja laserskog zračenja u funkciji talasne dužine za različite materijale (metale i poluprovodnike) dat je na slici 2.1. Može se zaključiti da je za sve metale (očekivano i za titanijum) dubina prodiranja svih talasnih dužina laserskog zračenja primenjenih u toku izrade ove disertacije svega oko 20 nm, što omogućava lokalnu modifikaciju površine dok najveći deo materijala ostaje nepromenjen.

### 2.3.1. Uticaj sredine na dejstvo laserskog zračenja

Interakcija laserskog zračenja sa čvrstom metom je veoma kompleksan proces koji ne zavisi samo od osobina primenjenog lasera i same mete, već i od ambijentalnih uslova u kojima se odvija ozračivanje. Veliki broj radova posvećen je ispitivanju interakcije, kako u vakuumu tako i na sniženim pritiscima u različitim gasnim sredinama [14], [15], [16]. Mnogi metali su skloni formiranju oksidnih slojeva na površini koji takođe mogu uticati na optičke osobine metala i povećati apsorpciju laserskog zračenja [17]. Na kraju, čak i kontaminacija površine metala organskim nečistoćama (npr. uljem) ili česticama prašine može bitno promeniti njegov apsorpcijski potencijal [13].

### 2.3.2. Uticaj laserski indukovane plazme na interakciju laser-meta

Kada laserski impuls pogodi metu dolazi do niza sukcesivnih procesa. Deo energije se apsorbuje i dolazi do morfoloških promena na meti. Ako je energija zračenja dovoljno velika, iznad same mete se formira para čiji stepen jonizacije zavisi od količine apsorbovane energije laserskog zračenja. U slučaju visokog stepena jonizacije formirana para prelazi u plazmu. Ova plazma koja se sastoji od elektrona, ekscitovanih atoma i jona, širi se u okolni gas i interaguje sa njim. U slučaju

kratkim laserskim impulsima (nanosekundni) dolazi do efekta poznatog kao zaklanjanje plazmom (plasma shielding) [18]. Naime, jedan deo energije laserskog impulsa biva apsorbovan od strane plazme. Sa druge strane, optička emisija do koje dolazi u procesima relaksacije plazme koristi se u spektroskopiji laserski indukovane plazme, poznatoj kao LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [19]. Ova analitička tehnika, koja doživljava veliku ekspanziju u poslednjih par decenija, omogućava brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu svih vrsta uzoraka bez prethodne pripreme i bez hemijskog otpada i može se primeniti za analizu u laboratorijskim uslovima ali i na terenu, čak i na daljinu, u kontaminiranim i nepristupačnim lokacijama (nuklearni reaktori) [20].

## 2.4. Interakcija nanosekundnog lasera sa metalima

Interakcija laser-materijali/metali, uključujući i titanijum, je izuzetno složena pa je stoga i dalje predmet intenzivnog proučavanja u laboratorijama širom sveta. Već je rečeno u uvodnim napomenama ove glave, da u odnosu na vremensko trajanje laserskog impulsa, postoje tri režima interakcije. U ovom odeljku fokus će biti na interakciji nanosekundnog lasera sa titanijumom.

U načelu, bez obzira na trajanje laserskog impulsa, interakcija laserskog zračenja sa metalom/titanijumom započinje apsorpcijom u tankom sloju na površini mete - "skin depth" [21], [2], [3], [4], [5] koji je povezan sa pojmom "Heat Affected Zone" (HAZ) [22]. Heat Affected Zone, ili zona toplotnog dejstva lasera, data je zbirom optičke i termalne komponente:

$$L_{HAZ}=L_{OPT}+L_{TH}=1/\alpha+(\chi\tau)^{1/2}, \quad (2.1)$$

gde je  $\alpha$  koeficijent optičke apsorpcije,  $\chi$  toplotna difuzivnost, a  $\tau$  je dužina trajanja laserskog impulsa [22]. Toplotna difuzivnost  $\chi$  je definisana izrazom:

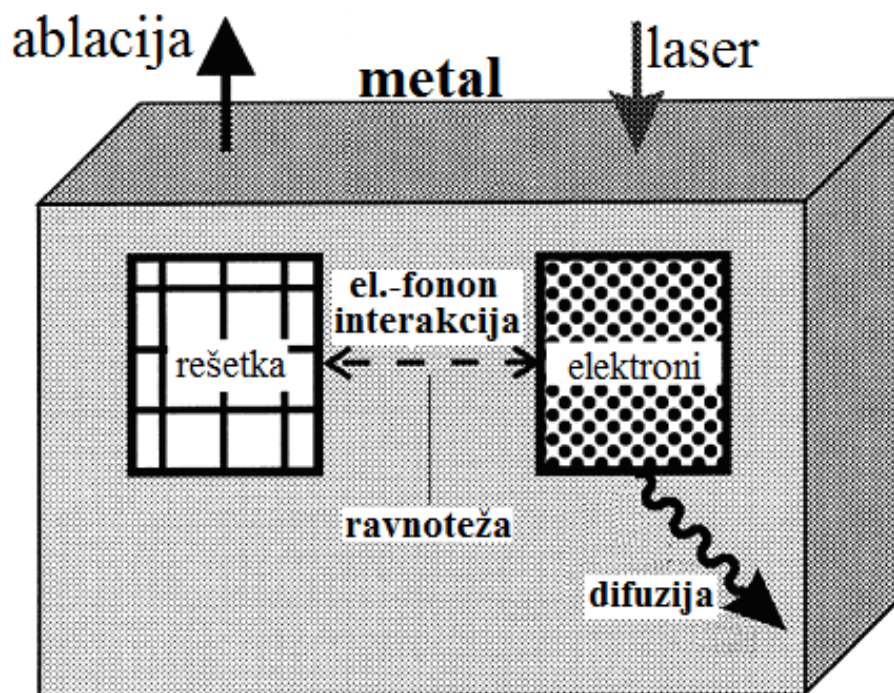
$$\chi=k/\rho c, \quad (2.2)$$

gde je  $k$  toplotna provodljivost,  $\rho$  gustina, a  $c$  je toplotna kapacitivnost.

Za slučaj korišćenja naše titanijumske mete i nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ), vrednosti parametara iz prethodnih izraza dati su u tabeli 2.1. Uzimajući da je trajanje početnog maksimuma upotrebljenog laserskog impulsa (FWHM)  $\sim 100$  ns, izračunato je da je zona toplotnog dejstva približno jednaka svojoj termičkoj komponenti i iznosi  $L_{HAZ} \approx L_{TH} \approx 1 \mu\text{m}$ , jer se optička komponenta može zanemariti pošto je za dva reda veličine manja, i iznosi  $L_{OPT} \approx 0,04 \mu\text{m}$ .

Već je spomenuto da interakcija laserskog zračenja sa titanijumom (tj. sa metalima) započinje apsorpcijom na slobodnim elektronima metala, što na vremenskoj skali traje od nekoliko do više desetina femtosekundi [21], [2], [3], [4], [23], [24], slika 2.2. Tokom ovog perioda elektroni se početno pobuđuju i pokazuju tendenciju termalizacije unutar svog pod-sistema. Termalizacija elektronskog pod-sistema može trajati nekoliko stotina femtosekundi do približno jedne pikosekunde [4], [24]. Ovakvi pobuđeni ("hot") elektroni tokom termalizacije mogu dostići temperature reda 100 eV [25], mnogo veće od temperature rešetke. Zagrejani elektroni, "hlade" se difuzionim procesima i elektron-fonon interakcijama. Ovo dovodi do nastanka termalne ravnoteže između elektronskog i pod-sistema rešetke, a ovaj proces traje do nekoliko pikosekundi [23], [24]. Dinamika procesa pre uspostavljanja temperaturske ravnoteže između pod-sistema elektrona i pod-sistema rešetke, može se opisati dvo-temperaturskim modelom [2], [3], [25]. Konačno, nakon nekoliko pikosekundi od početka delovanja laserskog zračenja, interakcija lasera sa metalom može se smatrati termalnim procesom po svojoj prirodi.





**Slika 2.2.** Šematski prikaz interakcije nanosekundnog lasera sa metalom [2].

Nadalje, uz pretpostavku da je intenzitet laserskog zračenja dovoljan, dolazi do ablacije (uklanjanja) materijala, i može se reći da ovaj proces traje  $\geq 100$  ps na vremenskoj skali [4]. Ablirani materijal “hladi” se veoma brzo, u prostoru u blizini mete, i može nagraditi različite mikro- i nano-strukture na površini. Mehanizmi ablacije su složeni po svojoj prirodi i obuhvataju faznu eksploziju, fragmentaciju, spalaciju, itd.

U kontekstu interakcije, pri intenzitetima laserskog zračenja kakvi su korišćeni u eksperimentima tokom rada na ovoj tezi, plazma se po pravilu formira ispred mete [6], [7], [8]. Na vremenskoj skali, uopšteno, plazma se formira nakon nekoliko stotina pikosekundi do nekoliko nanosekundi od početka delovanja lasera na metu [5], [26]. Ovo znači da plazma egzistira simultano sa trajanjem nanosekundnog laserskog impulsa, dok se u slučaju ultrakratkih impulsa (femtosekundnih i onih trajanja nekoliko pikosekundi) plazma formira nakon što se delovanje laserskog impulsa završilo. Ovo ima implikacije na količinu laserskog zračenja koje dolazi do mete, tj. kod nanosekundnih impulsa plazma apsorbuje deo laserskog zračenja (tzv. “shielding” efekat) [27], dok je kod ultrakratkih impulsa ovaj efekat redukovan ili nepostojeći [26], [28].

Već je rečeno da postoje tri režima interakcije, a u nanosekundnom režimu važi uslov [2]:

$$\tau_e \ll \tau_i \ll \tau_L, \quad (2.3)$$

gde  $\tau_L$ ,  $\tau_i$ ,  $\tau_e$  predstavljaju vreme trajanja laserskog impulsa (u ovom slučaju nanosekundni domen), vreme zagrevanja/hlađenja “rešetke” i vreme hlađenja elektrona, respektivno. Ova vremena su data izrazima:

$$\tau_e = C_e/\gamma, \quad (2.4)$$

$$\tau_i = C_i/\gamma, \quad (2.5)$$

Ovde su  $C_e$  i  $C_i$  toplotni kapaciteti elektronskog i pod-sistema rešetke, a  $\gamma$  je parametar koji opisuje kuplovanje podsistema elektrona i rešetke.

U opštem slučaju, rešenje problema zagrevanja čvrste mete bez faznih promena svodi se na rešavanje jednačine toplotne provodljivosti:

$$\nabla \bar{J}(r,t) + \frac{\partial}{\partial t} \rho c T(r,t) = \phi(r,t), \quad (2.6)$$

gde je:  $T(r,t)$  temperatura,  $J(r,t)$  vektor gustine toplotnog toka,  $\rho$  gustina,  $c$  specifična toplota a  $\Phi(r,t)$  fluks energije generisan u meti za jedinicu vremena u jediničnoj zapremini. Zadržavajući se samo na nanosekundnom laseru korišćenom pri izradi ove doktorske teze (TEA CO<sub>2</sub> laser), može se reći da je interakcija termalne prirode, i dobra procena površinske temperature dobija se rešavanjem jednodimenzionalne jednačine toplotne provodnosti. Pri ozračivanju laserskim snopom intenziteta  $I(t)$ , normalnim na površinu, promena temperature je:

$$\Delta T(t) = \frac{A}{c\rho\sqrt{\pi\chi}} \int_0^t \frac{I(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad (2.7)$$

gde je  $A$  apsorptivnost, a  $\chi$  toplotna difuzivnost materijala mete.

Na osnovu prethodno izloženog može se reći da nanosekundni režim interakcije karakteriše:

- Zagrevanje metala, topljenje, i konačno isparavanje (pod uticajem laserskog impulsa);
- Formiranje otopljenog sloja na površini mete, slika 2.3 A;
- Prisustvo tečne faze koja donekle sprečava optimalno procesiranje materijala;
- Izražena zona toplotnog dejstva (HAZ), za titanijum u našem slučaju iznosi približno jedan mikrometar.

## 2.5. Interakcija pikosekundnog lasera sa metalima

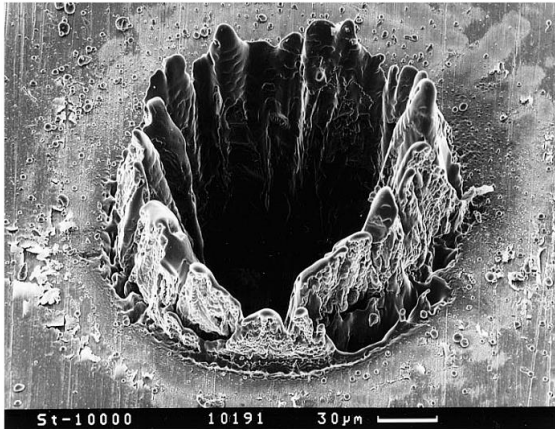
U eksperimentima vezanim za ovu doktorsku disertaciju, korišten je pikosekundni, čvrstotelni Nd:YAG laser, dužine trajanja impulsa  $\sim 40$  ps (FWHM), dok je talasna dužina zračenja iznosila 1064 nm [29]. Više detalja o upotrebljenom laseru je dato u glavi 3.2.2. U načelu, kod ovog tipa lasera trajanje laserskog impulsa je nešto duže od vremena zagrevanja/hlađenja rešetke. Proračun HAZ-a za ovo trajanje laserskog impulsa pokazuje da su termalni i optički član iz izraza (2.1) istog reda veličine (tj.  $L_{OPT} = 25$ nm, a  $L_{TH} = 19$ nm), pa je u tom slučaju  $L_{HAZ} \approx 40$  nm. Drugim rečima i dalje se može smatrati da je interakcija termalne prirode, iako su termalni efekti slabije izraženi.

Pikosekundni režim interakcije karakteriše:

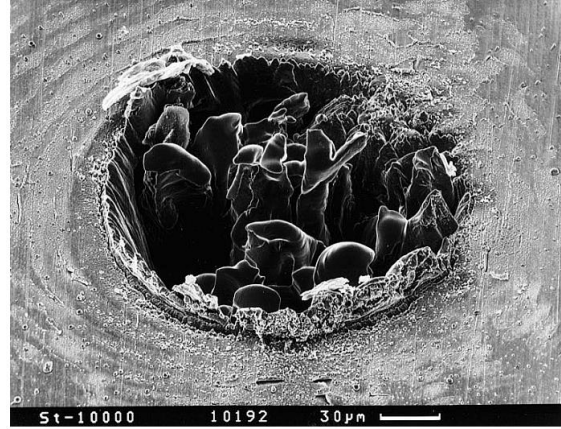
- Prisustvo direktnog prelaska iz čvrste u parnu fazu na površini materijala;
- Tečna faza je prisutna unutar materijala, modifikacija materijala je preciznija nego sa nanosekundnim laserom, ali manje precizna nego sa femtosekundnim laserom, slika 2.3 B;
- HAZ je prisutan, u našem slučaju reda veličine 40 nm.



A



B



**Slika 2.3.** Prikaz delovanja nanosekundnog (A) i pikosekundnog (B) lasera sa metalom-čelikom [2].

## 2.6. Interakcija femtosekundnog lasera sa metalima

Pri izradi ove teze korišćen je i Ti:safirni laser sa ultrakratkim impulsima, trajanja 60 fs (FWHM), koji je radio na talasnoj dužini  $\sim 800$  nm [30]. Laser je detaljnije opisan u odeljku 3.2.3.

Pri interakciji ovakvog lasera sa metom važi uslov:

$$\tau_L \ll \tau_e \ll \tau_i, \quad (2.8)$$

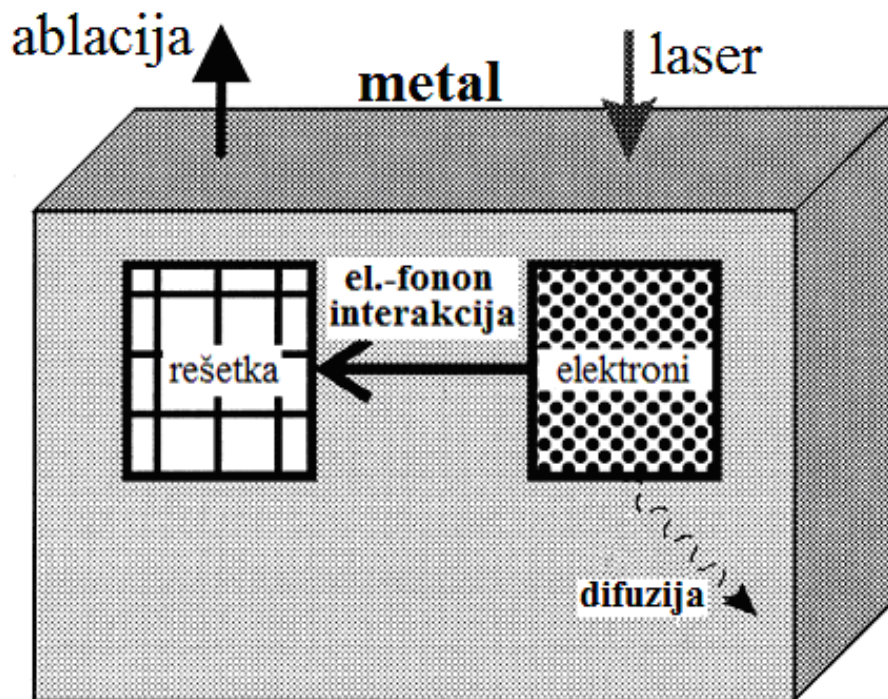
odnosno trajanje laserskog impulsa je znatno kraće od vremena potrebnog za zagrevanje i hlađenje sub-sistema elektrona i rešetke, slika 2.4. Ovo dovodi do stvaranja tankog pregrejanog sloja dimenzija ozračene zapremine. Zagrevanje rešetke se odvija u periodu vremena približnog trajanja reda pikosekunde. Dolazi do direktnog prelaza iz čvrstog u gasovito agregatno stanje/plazmu. Ablacija se dešava u dobro definisanoj oblasti sa minimalnim mehaničkim i termalnim oštećenjem mete.

Proračun HAZ-a pokazuje da je termalna komponenta praktično zanemarljiva (manje od jednog nanometra), tako da ostaje samo optička komponenta zone toplotnog dejstva reda veličine oko dvadeset nanometara.

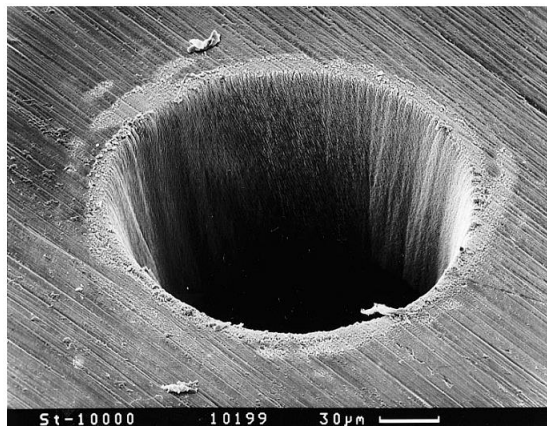
Treba spomenuti da je interakcija fs-lasera sa titanijumom praćena pojavom plazme ispred mete. Plazma se javlja nakon što se laserski impuls završio, pa *shielding* efekat ne postoji [26], [28]. Tokom eksperimenata detektovana je plazma ispred mete, a sa obzirom da su korišćeni visoki intenziteti laserskog zračenja (do  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) očekuje se i pojava X-zračenja iz plazme [30].

Femtosekundni režim interakcije karakteriše:

- Transfer toplote u dubinu materijala je drastično smanjen;
- Dolazi do direktnog prelaska iz čvrste u parnu fazu;
- Izuzetno visoka preciznost modifikacije materijala, slika 2.5;
- Zona toplotnog dejstva (HAZ) je drastično smanjena, i iznosi približno 20 nm.



*Slika 2.4. Šematski prikaz interakcije femtosekundnog lasera sa metalom [2].*

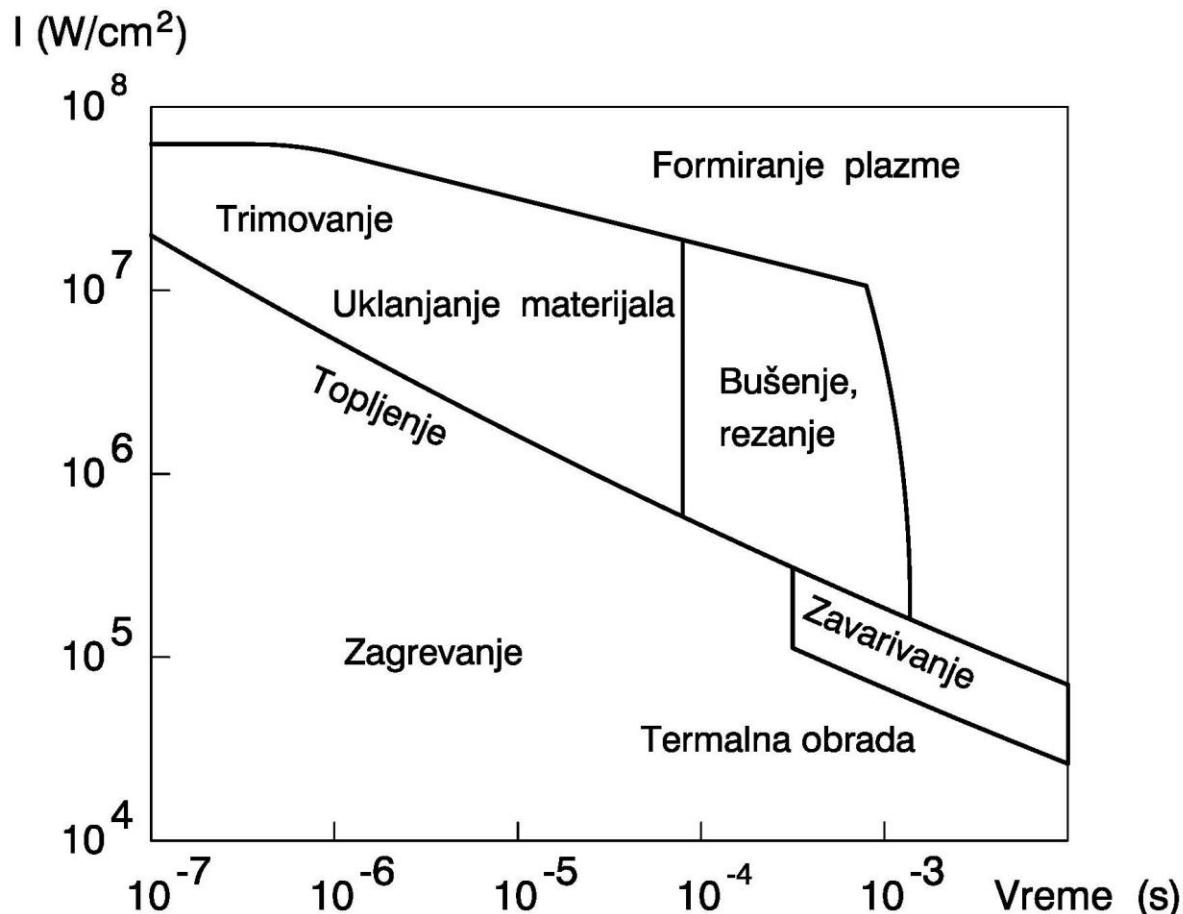


*Slika 2.5. Prikaz delovanja femtosekundnog lasera na metal-čelik [2].*

Ablacija materijala femtosekundnim laserom značajno zavisi od intenziteta primenjenog zračenja, i ugrubo se mogu razlikovati tri režima: režim zračenja niskog, visokog i ultra-visokog intenziteta, redova veličine  $10^{10}$ ,  $10^{15}$  i  $10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> [31] (prilikom izrade ove teze korišćeni su visoki i sniženi intenziteti zračenja,  $10^{15}$  i  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> [30]). Odgovarajući procenat jonizacije je mali u režimu niskog intenziteta, ~95% u režimu visokih intenziteta, i 100% u slučaju ultra-visokih intenziteta [31]. Energije jona u ova tri režima su reda 100 eV, 100 keV i konačno 1-10 MeV po stepenu jonizacije; elektronske temperature 100 eV, 1 keV i 10 keV; a gustine elektrona reda  $10^{16}$ ,  $10^{20}$ , i  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup> [31]. Pri velikim intenzitetima, kao u našem slučaju, pored termalnih mehanizama, moguća je pojava i elektrostatičke ablacije [32], [33]. Naime, intenzivno lasersko zračenje dovodi do značajne foto-emisije elektrona sa površine koja prestaje da bude kvazi-elektroneutralna, i do ablacije dolazi kada ovako formirano kvazi-statično električno polje postane jače od energija koje povezuju atome i molekule.

## 2.7. Morfološke promene na meti

Lasери omogućavaju da se velika količina energije usmeri na ograničenu površinu mete u cilju ostvarivanja željene modifikacije materijala mete. Prilikom interakcije laserskog snopa sa čvrstom metom može doći do različitih efekata, u zavisnosti od karakteristika laserskog snopa, što je prikazano na slici 2.6.



*Slika 2.6. Šematski prikaz procesa koji se odigravaju na površini čvrste mete u zavisnosti od dužine trajanja laserskog impulsa i intenziteta laserskog zračenja [34].*

Analiza morfoloških promena podrazumeva razmatranje stanja površine mete pre i nakon delovanja laserskog zračenja. Promene na površini mete usled laserskog zračenja zavise od karakteristika laserskog snopa, broja akumuliranih impulsa, eksperimentalnih uslova ozračivanja, kao i od optičkih i termofizičkih osobina materijala mete [35]. Forme oštećenja/kratera koje se dobijaju zavise od dužine trajanja laserskog impulsa i već su prikazane na slikama 2.3 i 2.5 [2]. Prilikom interakcije laserskog zračenja malog intenziteta i sa malim brojem impulsa na površinu metalne mete, uglavnom ostaje trag koji odgovara poprečnom preseku snopa primenjenog laserskog zračenja. Sa povećanjem broja impulsa ili sa većom gustinom energije dolazi do formiranja kratera različitih oblika i dubina.

Ukoliko se prilikom interakcije laserskog zračenja sa metom generiše plazma, ona može značajno uticati na intenzitet kojim će zračenje delovati na površinu, a samim tim i na promene na meti. Interakcija upadnog laserskog zračenja i nastale plazme prisutna je kod nanosekundnog i pikosekundnog laserskog impulsa, dok pri ablaciji femtosekundnim laserskim zračenjem interakcija sa plazmom izostaje jer se plazma formira tek nakon završetka delovanja laserskog impulsa.

### 2.7.1. Formiranje površinskih struktura

Formiranje nove površine uvek je energijski nefavorizovano, tj. površinska energija uvek ima pozitivnu vrednost. Svako telo teži smanjenju slobodne površine i ako nema efekata drugih sila pojedinačno telo težiće da bude sfernog oblika. Kristali se takođe formiraju ka obliku koji ima najmanju površinsku energiju ali uglavnom nemaju sferni oblik. Kristali zauzimaju različite kristalne oblike koji zavise od tipa rešetke [36].

Postoji nekoliko mehanizama formiranja struktura u tečnoj i njihovog prelaska u čvrstu fazu očvršćavanjem: hidrodinamičko raspršivanje, nastanak kapilarnih talasa i periodične površinske strukture.

### 2.7.2. Hidrodinamičko raspršivanje

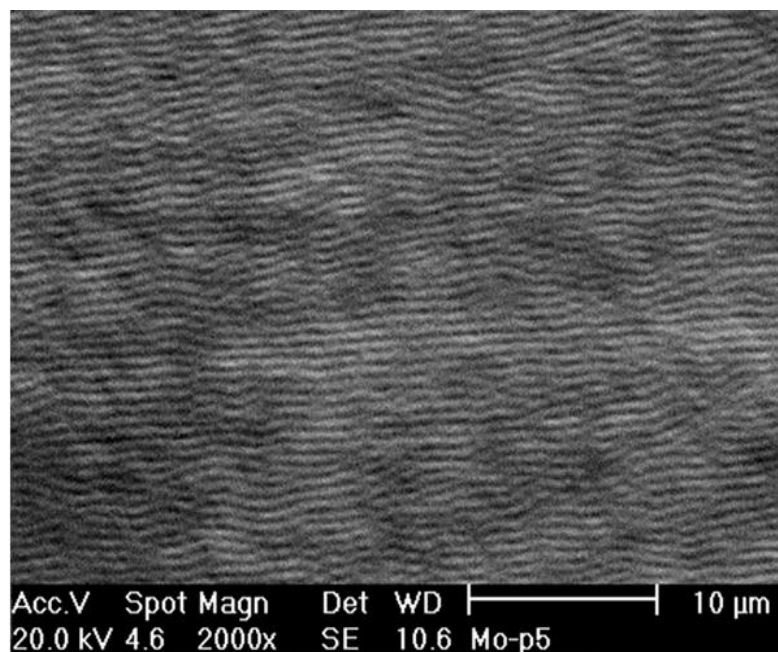
Impulsno lasersko zračenje može dovesti do intenzivnog topljenja površine i tom prilikom se formiraju kapi koje se izbacuju sa površine mete. Kretanje kapi od površine je konkurentno procesu hlađenja i ponovnog očvršćavanja materijala mete. Ako se hlađenje i očvršćavanje odvijaju brže od udaljavanja kapi dolazi do stvaranja „čvrstog vrata“ (slika 2.7) i kap biva zarobljena [36]. Formiranje ovakvih struktura posebno je izraženo kod delovanja nanosekundnog laserskog zračenja na metalne i polimerne površine.



*Slika 2.7. SEM snimak bliže periferije ozračene oblasti legure Ti-6Al-4V nakon delovanja 10 impulsa nanosekundnog XeCl lasera [37].*

### 2.7.3. Laserski izazvane površinske periodične strukture

Prilikom ozračivanja metala i poluprovodnika laserskim zračenjem čija gustina energije je bliska pragu oštećenja, na površini mete može doći do formiranja struktura u obliku paralelnih talasa koji se ponavljaju u periodima koji odgovaraju talasnoj dužini upadnog zračenja (slika 2.8.) [38]. Ovakve strukture se označavaju terminom laserski izazvane površinske periodične strukture, PPS (ili eng. PSS, Periodic Surface Structures).



**Slika 2.8.** SEM slika laserski indukovanih PPS na molibdenu nastalih delovanjem femtosekundnog titan-safirnog lasera [38].

Kod metala je orijentacija struktura uvek normalna na pravac linearne polarizacije laserskog snopa dok u slučaju cirkularne polarizacije njihova pojava izostaje. Periodične površinske strukture nastaju kao rezultat interferencije upadnog laserskog zraka i površinskih talasa koji se stvaraju na površini mete usled njene nesavršenosti [39].

## 2.8. Metode za karakterizaciju površina

U cilju boljeg razumevanja novonastalih promena na površini metala izazvanih dejstvom impulsnog laserskog zračenja neophodno je poznavati osnovni princip rada i mogućnosti metoda za karakterizaciju površina koje su upotrebljene tokom izrade ove doktorske disertacije. U ovom odeljku predstavljen je princip rada skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energetski disperzivne spektrometrije rendgenskog zračenja (EDS-EDX), kontaktne i beskontaktne interferencione profilometrije.

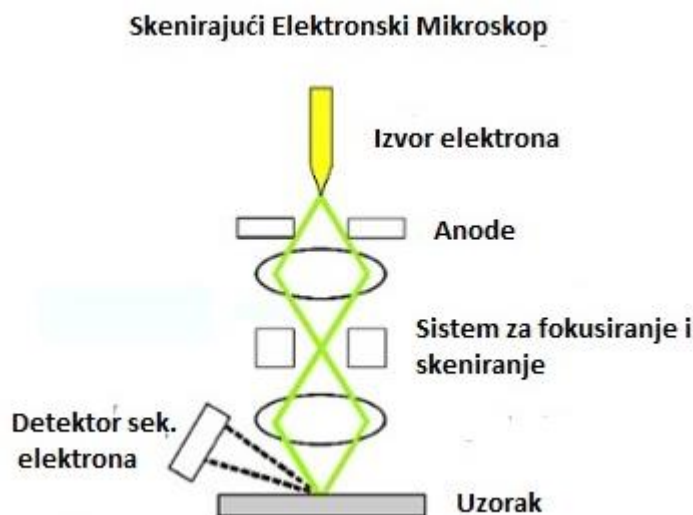
### 2.8.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija je savremena metoda za karakterizaciju površina za dobijanje visoko rezolutivnih slika. Princip rada zasniva se na difrakciji visokoenergetskih elektrona. Dobijene slike omogućavaju detaljno ispitivanje površine analiziranog uzorka na mikroskopskom i atomskom nivou. Red veličine uvećanja koji se dobija SEM mikroskopom je  $10^6$  puta [40], [41].

Prilikom interakcije fokusiranog snopa elektrona sa površinom uzorka dolazi do ekscitacije i emisije zračenja i čestica koje se analiziraju na detektoru. Slika površine se može formirati od upadnih reflektovanih ili od sekundarnih elektrona i SEM snimak ima skoro trodimenzionalni izgled. Slika koja se formira dejstvom reflektovanih elektrona dolazi sa dubine od 1-2  $\mu\text{m}$  dok su sekundarni elektroni, koji nastaju tokom neelastične interakcije primarnog snopa elektrona sa slabo vezanim elektronima u atomima uzorka, manje energije i dolaze do dubine od 5 nm. SEM mikroskop takođe ima mogućnost za skeniranje površine posmatranog objekta.

Šematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa dat je na slici 2.9. Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone u kojoj se stvara snop elektrona, komore za uzorke, gde snop

elektrona pogađa uzorak i detektore koji registruju varijabilnost signala koji potiču od interakcije uzorka i snopa. Elektroni koji nastaju termoelektronskom emisijom elektrona sa katode bivaju privučeni i ubrzani anodom. Upotrebom sočiva elektronski snop se fokusira u spot male dimenzije i skenira po površini uzorka. Povratno rasejani elektroni se analiziraju na detektoru i mogu se koristiti za upoređivanje srednjeg atomskog broja različitih delova istog uzorka. Sekundarni elektroni odlaze na fotomultiplikator scintilacionog detektora gde se signal pojačava i daje sliku površine ispitanog uzorka. SEM uređaj koristi tri tipa detektora: detektor sekundarnih elektrona *SE* (*Secondary Electron*), detektor povratnog raspršivanja, *BSE* (*Back Scatter Electron*) i energijsko disperzivni, *EDS* (*Energy Dispersive Spectrometer*). Komora i kolona elektronskog mikroskopa u režimu rada nalaze se na niskom pritisku.



*Slika 2.9. Šematski prikaz generisanja i fokusiranja elektronskog snopa u koloni SEM-a.*

### **2.8.2. Energetski disperzivna spektrometrija rendgenskog (X) zračenja**

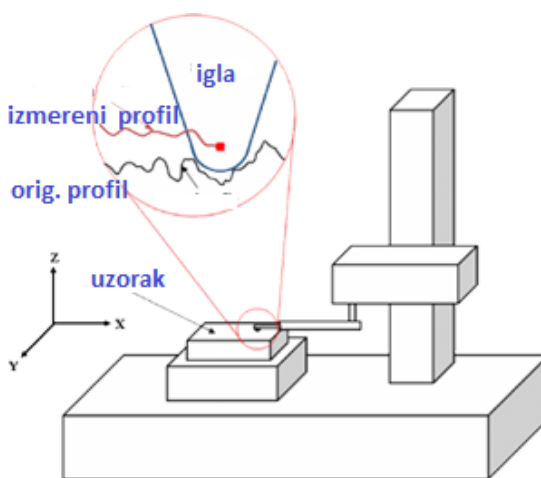
Energetski disperzivna spektrometrija rendgenskog zračenja ili EDX analiza je metoda koja omogućava određivanje hemijskog sastava površine čvrstih uzoraka [42]. Uobičajeno je da noviji modeli SEM uređaja imaju EDX analizator kao dopunsku metodu. Prilikom sudara snopa elektrona visoke energije sa uzorkom dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Analizom emitovanih X-zraka može se dobiti hemijski sastav uzorka tj. spektar elemenata u nekoj tački na površini uzorka ili na određenoj površini uzorka. Zavisno od tipa detektora, postoje energetsko disperzivni i talasno disperzivni EDX spektrometri. EDX analiza omogućava brzu kvalitativnu i semi- kvantitativnu analizu sastava površine uzorka.

Intenzitet X-zračenja se uz veliku tačnost i preciznost određuje brojanjem fotona na detektoru tj. konvertovanjem energije zračenja u električni signal sa amplitudom proporcionalnoj fotonskoj energiji. Najčešće se koristi silicijum litijumski detektor hlađen tečnim azotom. Pojačana rezultujuća struja se odvodi do višekanalnog analizatora koji daje histogram energija svih karakterističnih rendgen zraka dospelih na detektor, koji se dalje prosleđuje ka računaru u cilju obrade podataka.



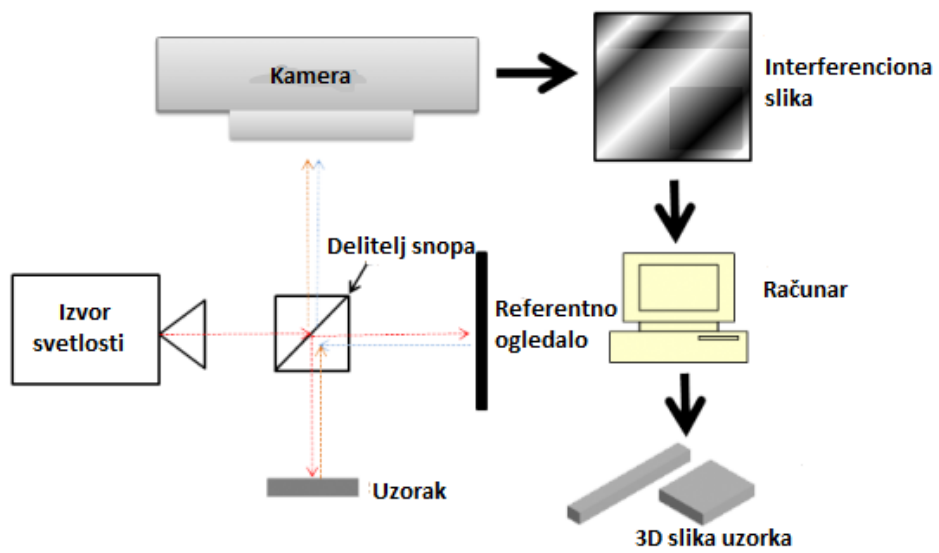
### 2.8.3. Profilometrija

Varijacije u visini površinskih nepravilnosti kakve su izbočine, udubljenja ili mikropukotine, koje predstavljaju hrapavost materijala, određuju se tehnikom koja je poznata kao profilometrijska analiza [43]. Postoje dva osnovna tipa profilometara, kontaktni sa sondom (najčešće koriste dijamantsku iglu) i beskontaktni. Princip rada standardnog profilometra sa dijamantskom iglom prikazan je na slici 2.10. Dijamantska igla profilometra, koja je pričvršćena za vertikalni klizač, prelazi preko površine i pritiska piezoelektrik koji proizvodi strujni impuls, proporcionalan veličini neravnine na koju je igla naišla. Podešavanje visine igle vrši se pomoću mikrometarskog zavrtnja, dok je dopuštena vrednost sile kontakta nekoliko mN. Kada se izvrši niz uporednih merenja u željenom pravcu, može se dobiti topografija površine. Kombinacijom nekoliko merenja pravcima dobija se trodimenzionalna topografija površine. Rezultat merenja je profil površine predstavljen kao  $y(x)$ . Iako je primenjena sila veoma mala, kontaktna profilometrija može biti destruktivna za neke površine. Takođe, moguća je i kontaminacija analizirane površine dijamantskom iglom.



*Slika 2.10. Princip rada profilometra sa dijamantskom iglom.*

Sa druge strane, moderni, beskontaktni profilometri rade na principu interferencije snopa svetlosti odbijene od referentne i od ispitivane površine, slika 2.11. Ključna komponenta ove tehnike je usmeravanje svetlosti na način da detektuje površinu u 3D obliku. Na taj način sve površinske karakteristike uzorka ostaju sačuvane jer je metoda potpuno nedestruktivna. Optički pristup omogućava brzu izradu mapa površinskih profila i ovakvi uređaji mogu se koristiti za široki spektar materijala, od metala preko mekih čvrstih površina do viskoznih tečnosti. Takođe, optička profilometrija omogućava dobijanje kvantitativnih informacija o hrapavosti površine.



*Slika 2.11. Šematski prikaz interferometrijskog profilometra.*



# **3. EKSPERIMENTALNE APARATURE I USLOVI OZRAČIVANJA TITANIJUMSKIH META KRATKIM I ULTRAKRATKIM LASERSKIM IMPULSIMA**

---

## **3.1. Uvodne napomene**

Interakcija laserskog zračenja sa metalnim metama, uključujući i titanijum, obuhvata brojne i složene fizičke, hemijske, mehaničke, termičke, optičke i druge efekte. Navedeni efekti zavise od karakteristika laserskog zračenja (energije laserskog impulsa, intenziteta, trajanja laserskog impulsa, upotrebene talasne dužine, itd.), osobina mete (npr. njene apsorptivnosti), stanja površine i geometrije interakcije, kao i od karakteristika sredine/ambijenta u kojoj se vrši ozračivanje [44]. Ukoliko lasersko zračenje ima dovoljan intenzitet, može izazvati ne samo morfološke, strukturne ili hemijske promene na površini metalne mete, već i dovesti do pojave plazme.

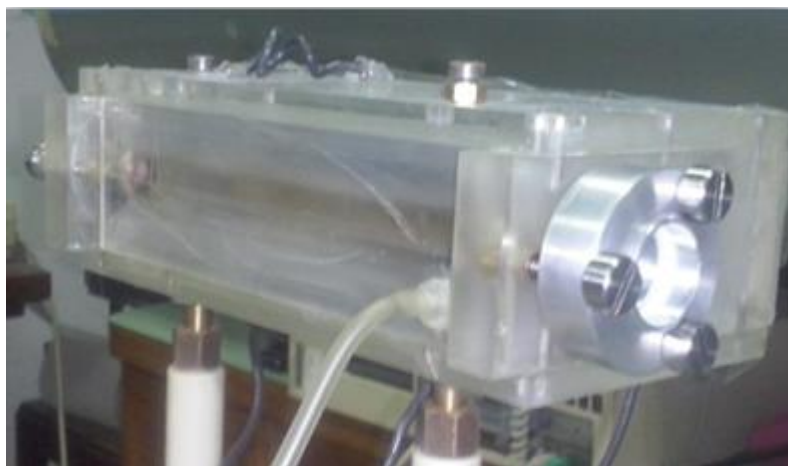
Kao što je već rečeno, primarni cilj ove doktorske teze je proučavanje modifikacije površine (uključujući i hemijske varijacije) prilikom interakcije laserskog zračenja sa metom od titanijuma. Takođe, kada su uslovi eksperimenta dozvoljavali proučavana je i indukovana/generisana plazma ispred mete. Generalno, u doktorskoj tezi su upotrebene tri vrste laserskih impulsa, tj. kratki (nanosekundni vremenski domen) kao i ultrakratki impulsi (piko- i femtosekundni vremenski domen), koji proizvode različite površinske efekte. U toku rada na tezi postavljena je složena eksperimentalna aparatura za ozračivanje titanijumskih meta u različitim sredinama, a za karakterizaciju površine titanijuma, pre i nakon ozračivanja, korišćene su brojne složene savremene metode/tehnike.

## **3.2. Laserski sistemi**

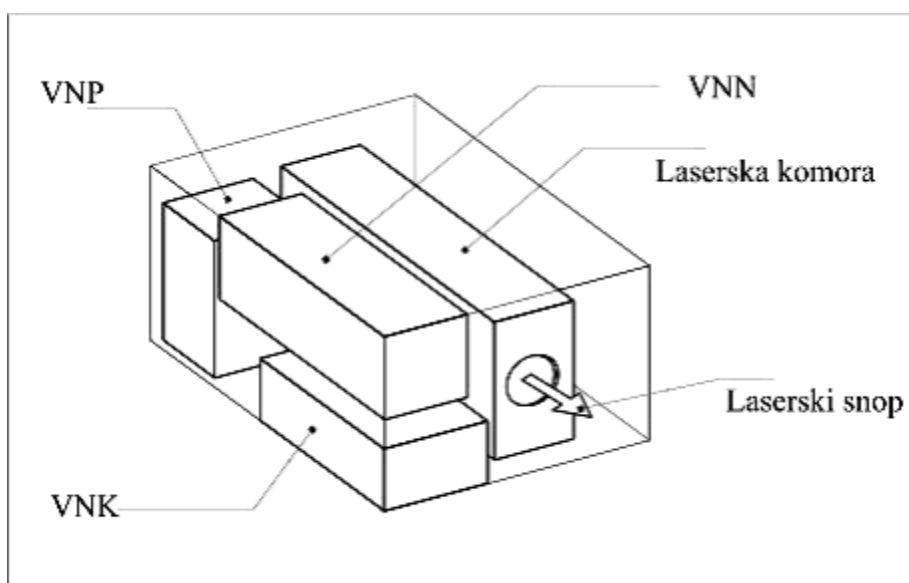
Već je napomenuto da je modifikacija titanijumske mete laserskim zračenjem, tokom eksperimentalnog rada na ovoj doktorskoj tezi, vršena uz pomoć tri vrste laserskih sistema, odnosno korišćena su tri tipa impulsnih lasera. Kao izvor kratkih laserskih impulsa korišćen je TEA CO<sub>2</sub> laser sa širinom impulsa u nanosekundnom/mikrosekundnom vremenskom domenu. Kao laseri koji daju ultrakratke impulse korišćeni su Nd:YAG laser čija dužina impulsa je u pikosekundnom vremenskom domenu, i Ti:safirni laser čija dužina impulsa je u femtosekundnom vremenskom opsegu.

### **3.2.1. Ugljendioksidni TEA laser**

Najveći deo eksperimenata u ovoj doktorskoj tezi urađen je upotrebom impulsnog TEA ugljendioksidnog lasera, prikazanog na slikama 3.1. i 3.2. Reč je o kompaktnom, ultraljubičasto predjonizovanom gasnom sistemu [45] minijaturnih dimenzija.



**Slika 3.1.** Fotografija TEA  $CO_2$  lasera korišćenog u eksperimentima. Laser je konstruisan u Institutu za nuklearne nauke Vinča.



**Slika 3.2.** Blok šema impulsnog TEA  $CO_2$  lasera korišćenog u eksperimentima.

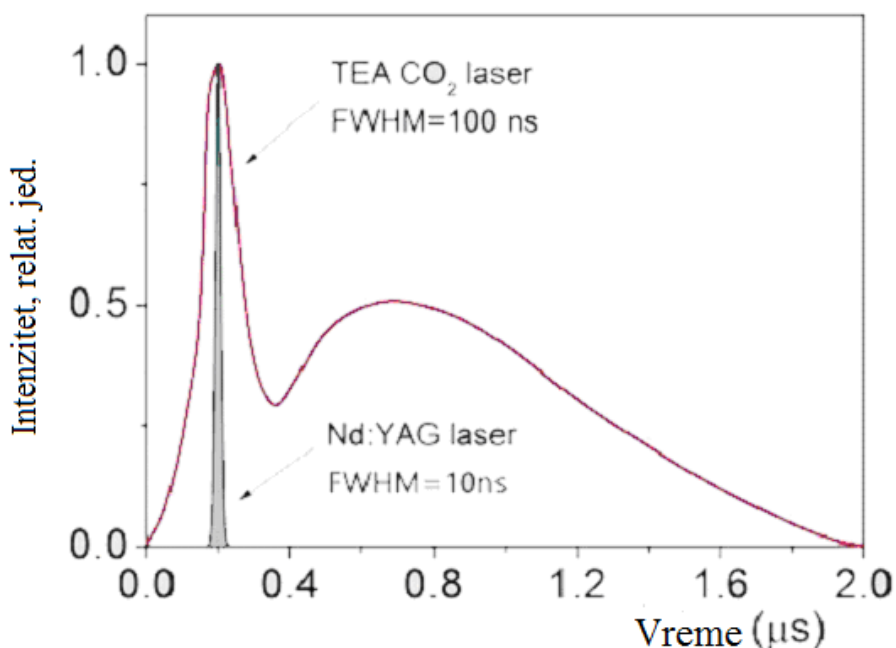
Blok šema lasera korišćenog u eksperimentima data je na slici 3.2. Laser se sastoji od laserske komore koja je povezana sa gasnim i energetskim-električnim sistemom [46]. Energetski sistem obuhvata visokonaponske elemente: napajanje (VNN), prekidač (VNP) i kondenzatorsku bateriju (VNK).

Za rad ovakvog lasera potrebno je ostvariti zapreminski homogeno pražnjenje u prostoru između specijalno profilisanih laserskih elektroda. Laser korišćen u eksperimentima tokom izrade ove doktorske disertacije koristi elektrode sa specifičnim Čangovim (Chang) profilom. Zapreminski homogeno pražnjenje se ostvaruje istovremenom upotrebom predjonizatora, specijalno profilisanih elektroda i izborom parametra  $E/N$  (gde je  $E$  jačina električnog polja, a  $N$  koncentracija čestica gasa). Na laserskoj komori postavljen je laserski rezonator nedisperzivnog tipa, čije su karakteristike date u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Karakteristike rezonatora TEA CO<sub>2</sub> lasera

<b>Tip rezonatora</b>	Nedisperzivni rezonator
<b>Totalni reflektor</b>	Zlatno ili bakarno ogledalo, reflektivnost 100% na 10,6 μm
<b>Izlazno ogledalo</b>	Ge ili ZnSe, radijus krivine 5m, reflektivnost 85% na 10,6 μm
<b>Dužina rezonatora</b>	22 cm
<b>Aktivna zapremina</b>	175 mm x 10 mm x 8 mm, dužina x visina x širina električnog pražnjenja, (V=14 cm <sup>3</sup> )

Velika većina impulsnih CO<sub>2</sub> lasera, uključujući i impulsni TEA CO<sub>2</sub> laser korišćen pri izradi ove teze, radi sa trojnom smešom gasova CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/He. Azot u smeši pobuđuje relevantni vibraciono-rotacioni (00<sup>0</sup>1) nivo molekula ugljen-dioksida, putem selektivnog prenosa energije, dok helijum služi za efikasnu depopulaciju nižeg vibracionog nivoa (01<sup>1</sup>0) ugljen-dioksida čime se podiže efikasnost sistema. Sastav radne gasne smeše ima uticaj na vremenski oblik impulsa lasera [47]. Vremenski oblik impulsa lasera korišćenog u izradi ove teze dat je na slici 3.3. Laserski impuls TEA CO<sub>2</sub> lasera sastoji se iz početnog maksimuma i “repa“. Rep impulsa je posledica prisustva azota u gasnoj smeši, dok nedostatak azota vodi do smanjenja/izostanka repa ali i smanjene efikasnosti sistema [47]. Karakteristike laserskog impulsa sa slike 3.3 su: širina na polovini maksimuma početnog “pika“ (Full Width at Half Maximum, FWHM) iznosi oko 100 ns, dok je dužina repa oko 2 μs. Ispod početnog maksimuma sadržano je oko 35-40% energije laserskog impulsa.



**Slika 3.3.** Vremenski oblik impulsa TEA CO<sub>2</sub> lasera pri sastavu gasne smeše CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> : He = 1 : 1 : 4,6. Za komparaciju na slici je predstavljen i vremenski profil impulsa nanosekundnog Nd:YAG lasera.

U tabeli 3.2 dati su neki od relevantnih izlaznih parametara TEA CO<sub>2</sub> lasera, korišćenog za ozračivanje titanijumskih meta.

**Tabela 3.2.** Izlazni parametri TEA CO<sub>2</sub> laserskog zračenja

Gasna smeša	CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> : He
Sadržaj smeše	1 : 1 : 4,6
Izlazna energija impulsa	do 170 mJ
FWHM	~100 ns
Tip impulsa	impuls sa repom
Energija početnog maksimuma	~40%
Impulsna snaga <sup>a)</sup>	~ 700 kW
Modna struktura <sup>b)</sup>	multimodni izlaz ili TEM <sub>00</sub>
Divergencija laserskog snopa <sup>c)</sup>	~ 10 mrad
Laserski rezonator	Nedisperzivni
Spektralni sastav <sup>d)</sup>	jednolinijski režim u P-grani 00 <sup>0</sup> 1 → 10 <sup>0</sup> 0 vibracione trake
Učestanost impulsa	≤ 2 Hz

<sup>a)</sup> Impulsna snaga P definisana je izrazom  $P=E/\text{FWHM}$ , gde je E energija početnog maksimuma impulsa lasera, a FWHM poluširina tog maksimuma.

<sup>b)</sup> Laser daje visoko multimodni režim, a poprečni presek nefokusiranog laserskog snopa je pravougaonog oblika, dimenzija 10 x 8 mm. Može se aproksimirati da je raspodela energije laserskog zračenja homogena.

<sup>c)</sup> Procena je u odnosu na “near-field“.

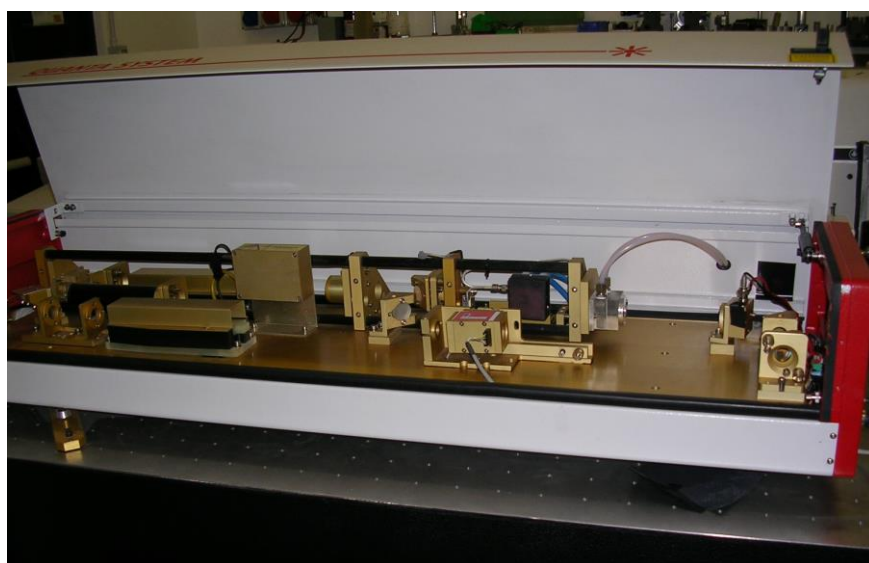
<sup>d)</sup> Tipično laser emituje zračenje talasne dužine 10,5909 μm, na prelazu P(20).

### 3.2.2. Pikosekundni Nd:YAG laser

Za ozračivanje titanijumske mete pikosekundnim laserskim impulsima korišćen je Nd:YAG laser italijanskog proizvođača Quanta System Srl, model SYL-P2, slika 3.4. Glava lasera sadrži laserski oscilator, sistem za pojačavanje optičkog impulsa i nelinearni KDP kristal za generisanje harmonika. Osnovna frekvencija fundamentalne talasne dužine Nd:YAG lasera (1064 nm) može se duplirati (532 nm). Prilikom rada na ovoj tezi, laser je radio u osnovnom harmoniku, tj. na talasnoj dužini 1064 nm, uz trajanje impulsa od 40 ps i repeticiju 10 Hz. Karakteristike lasera Quanta System SYL-P2 date su u tabeli 3.3.

**Tabela 3.3.** Specifikacija pikosekundnog Nd:YAG lasera Quanta System SYL-P2.

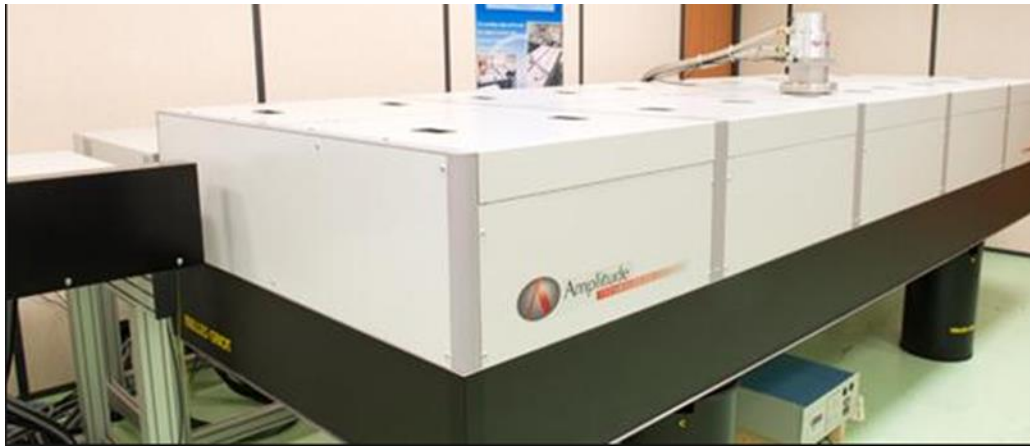
Talasne dužine (nm)	1064 / 532
Trajanje impulsa (ps)	40
Maksimalna energija impulsa (mJ)	250 / 120
Repeticija (Hz)	radna 10, maksimalna 100
Prečnik snopa (mm)	~10
Divergencija snopa (mrad)	< 0,5



**Slika 3.4.** Fotografija pikosekundnog impulsnog Nd:YAG lasera Quanta System SYL-P2.

### 3.2.3. Femtosekundni Ti:Safirni laser

Ozračivanje titanijumske mete femtosekundnim laserskim impulsima izvršeno je titanijum-safirnim laserom proizvođača *Amplitude Technologies*, tipa *Pulsar* (slika 3.5). Laser radi na principu pojačavača proširenog impulsa (Chirped Pulse Amplifiers-CPA), koji generiše ultrakratke impulse izuzetno visokog intenziteta, trajanja 20-100 fs (u eksperimentu ozračivanja titanijumske mete trajanje impulsa bilo je 60 fs). Parametri korišćenog lasera su: radna talasna dužina ~800 nm, maksimalna energija lasera 12 mJ, maksimalni intenzitet zračenja  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, minimalni prečnik spota nakon fokusiranja 20  $\mu$ m (u našem eksperimentu prečnik spota je bio veći, npr. 50  $\mu$ m).



**Slika 3.5.** Femtosekundni titanijum-safirni laser korišćen u eksperimentu (Amplitude Technologies, Pulsar).

**Tabela 3.4.** Tipični parametri titanijum-safirnog lasera koji je korišćen za ozračivanje titanijumske mete.

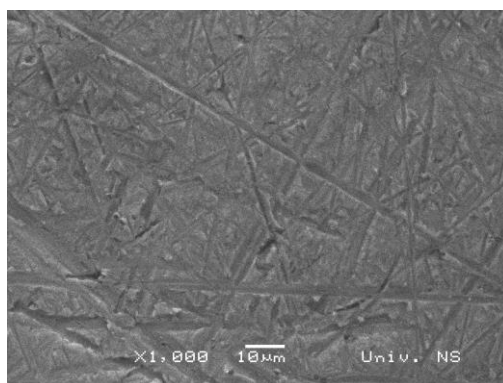
Talasna dužina, $\lambda$ (nm)	~800
Trajanje laserskog impulsa, $\tau_p$ (fs)	60
Energija laserskog impulsa, $E_p$ (mJ)	$E_{MAX} = 12$ mJ $E_1 = 6$ mJ $E_2 = 0.06$ mJ
Laserski fluens, $\Phi$ (J/cm <sup>2</sup> )	$\Phi_1 = 300$ J/cm <sup>2</sup> $\Phi_2 = 3$ J/cm <sup>2</sup>
Intenzitet laserskog zračenja, $I$ (W/cm <sup>2</sup> )	$I_1 = 5 \times 10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> $I_1 = 5 \times 10^{13}$ W/cm <sup>2</sup>
Frekvencija lasera	Pojedinačno, 10 Hz
Polarizacija	Linearna, horizontalna
Modna struktura	TEM <sub>00</sub>

### 3.3. Priprema mete

U eksperimentima tokom izrade ove teze korišćene su mete od metala titanijuma (Ti). Mete su imale oblik pločice, dimenzija 25 mm x 15 mm x 1 mm [6], [7] i 15 mm x 15 mm x 4 mm [30], i diska prečnika 30 mm i debljine 5 mm [8]. Refleksivnost i apsorptivnost titanijumske mete na datoj talasnoj dužini zavise od stanja, odnosno hrapavosti površine.

Pre ozračivanja, titanijumske mete su pripremljene standardnim metalografskim postupkom, koji je obuhvatao grubo i fino brušenje silicijum karbidnim brusnim papirom granulacije 320, 1000 i 2000, poliranje, ultrazvučno čišćenje alkoholom radi otklanjanja eventualnih organskih nečistoća, sušenje u struji toplog vazduha i konačno čuvanje ovako pripremljenih meta u eksikatoru. Ovakvim načinom pripreme na metama nastaju slučajno ("random") raspoređene, jasno vidljive ogrebotine

(brazde) veličine od 1 do 6  $\mu\text{m}$  (slika 3.6). Neposredno pre ozračivanja, mete su ponovo očišćene alkoholom (etanolom).



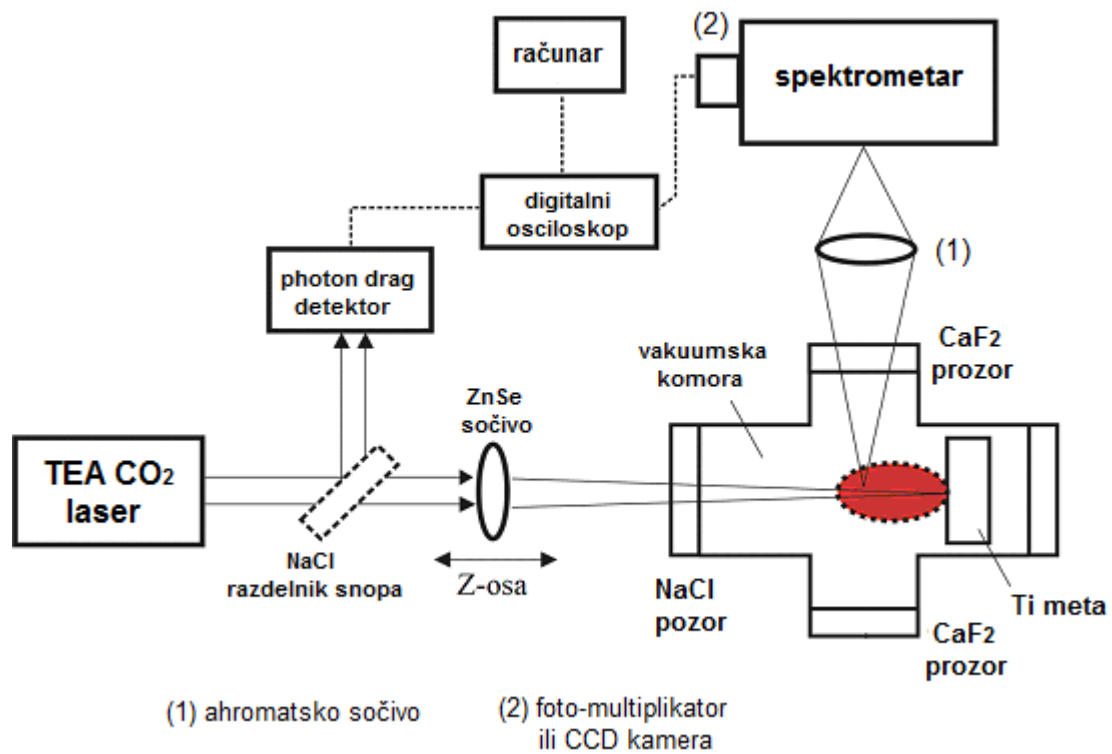
*Slika 3.6. SEM snimak nezračene površine titanijumske mete.*

### **3.4. Eksperimentalna postavka**

Opšta šema za ozračivanje titanijumskih meta nanosekundnim impulsnim TEA CO<sub>2</sub> laserom data je na slici 3.7, a fotografija eksperimentalne postavke data je na slici 3.8.

Zračenje CO<sub>2</sub> lasera, nakon prolaska kroz delitelj snopa, fokusira se ZnSe sočivom kroz prednji, ulazni NaCl prozor vakuumske komore, na titanijumsku metu. ZnSe sočivo je žižne daljine 130 mm i smešteno je na poseban držač koji omogućava njegovo pomeranje duž z-ose do  $\pm 15$  mm u odnosu na položaj žiže. Rastojanje od sočiva do mete, u toku eksperimenata, uvek je održavano konstantnim i bilo je približno jednako žižnoj daljini sočiva. NaCl deliteljem snopa deo svetlosti vodi se na photon drag detektor, pomoću koga se vrši kontrola vremenskog oblika laserskog impulsa. Titanijumska meta se nalazi na pokretnom nosaču, unutar staklene vakuumske komore zapremine približno 500 cm<sup>3</sup>. Bočni prozori vakuumske komore su od CaF<sub>2</sub>, koji je transparentan za svetlost u vidljivoj kao i bliskoj UV i IC oblasti, i omogućava spektroskopsku analizu plazme koja se može javiti ispred mete titanijuma prilikom ozračivanja. Komora je povezana sa rotacionom mehaničkom vakuum pumpom, koja omogućava postizanje niskog vakuuma, uz minimalni pritisak reda 0,1 mbar. Takođe, u vakuumsku komoru može se upustiti i kontrolisati pritisak željenog gasa, što je omogućilo ozračivanje titanijuma u atmosferama helijuma, ugljen-dioksida, azota, kiseonika, vazduha kao i u vakuumu.





*Slika 3.7. Eksperimentalna postavka za ozračivanje Ti mete TEA CO<sub>2</sub> laserom.*

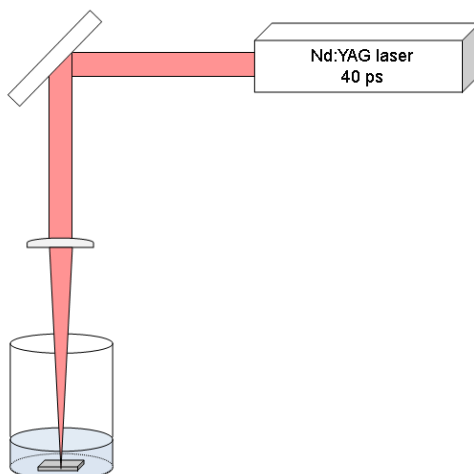


*Slika 3.8. Fotografija eksperimentalne postavke za ozračivanje čvrstih meta u različitim atmosferama.*



Ozračivanje titanijuma pikosekundnim Nd:YAG laserom u atmosferi vazduha urađeno je po principskoj šemi sličnoj kao pri ozračivanju nanosekundnim TEA CO<sub>2</sub> laserom. Naime, laserski snop prečnika ~10 mm je kvarcnim sočivom žižne daljine 171 mm fokusiran pod normalnim uglom na metu postavljenu na vertikalni nosač u atmosferi vazduha (standardni sobni/laboratorijski uslovi, normalni atmosferski pritisak), bez korišćenja dodatne komore.

Za potrebe eksperimenta ozračivanja titanijumske mete pikosekundnim laserom u ambijentu vode izvršena je modifikacija eksperimentalne postavke, uvođenjem ogledala pod uglom od 45° koje usmerava laserski snop prečnika ~10 mm vertikalno na bikonveksno kvarcno sočivo žižne daljine 171 mm, koje dalje usmerava lasersko zračenje na titanijumsku metu. Tokom eksperimenta meta je postavljena 3 mm ispred tačke fokusa sočiva. Titanijumska meta je horizontalno postavljena u posudu ispunjenu sa 5 ml dejonizovane vode, uz debljinu sloja vode iznad površine mete od ~2 mm, slika 3.9.



**Slika 3.9.** Eksperimentalna postavka korišćena prilikom ozračivanja titanijuma u vodenoj sredini pikosekundnim impulsnim laserom.

Prilikom ozračivanja titanijumske mete femtosekundnim Ti:Safirnim laserom, lasersko zračenje prečnika snopa 15 mm fokusirano je tankim sočivom žižne daljine 125 mm normalno na metu. Tokom ozračivanja laser je radio u osnovnom TEM<sub>00</sub> modu. Meta je bila smeštena u vakuumsku komoru, na pritisku približno 0,001 mbar, na motorizovanom četvorodimenzionom (x, y, z,  $\theta$ ) kompjuterski kontrolisanom nosaču.

### 3.5. Uređaji za karakterizaciju površine titanijumske mete

Karakterizacija titanijumskih meta korišćenih u ovoj doktorskoj tezi vršena je različitim metodama. Promena morfologije površine je prvo ispitivana putem optičke mikroskopije (OM), a detaljno korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i profilometrijskim metodama. Skenirajući elektronski mikroskop je bio povezan sa energetsko disperzivnim spektrometrom (EDS-EDX) čime je bilo omogućeno utvrđivanje površinskog sastava mete. Elementarni sastav mete je dodatno potvrđen metodom induktivno spregnute plazme-optičke emisije spektroskopije (ICP-OES). Profilometrijske metode su korišćene za određivanje hrapavosti i geometrije modifikovanih površina.

Optička mikroskopija je korišćena za početnu mikroskopsku analizu. Tokom eksperimentalnog rada je korišćeno više modela optičkog mikroskopa: refleksioni mikroskop, model EPITZP 2 firme Carl Zeiss i optički analizator slike AXIOVERT 25 CA firme Zeiss, kao i optički mikroskop Olympus tipa BX51 modularnog dizajna koji omogućava njegovo korišćenje u refleksionom i transmisionom modu.

Detaljna mikroskopska analiza površine titana pre i posle dejstva laserskog zračenja izvršena je različitim modelima skenirajućih elektronskih mikroskopa, među kojima Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) Supra 35 VP - Carl Zeiss i JEOL JSM-6610 LV Scanning Electron Microscope, slika 3.10. Ova dva uređaja su omogućila dobijanje slika visokih rezolucija. Takođe, oba mikroskopa su opremljena EDX analizatorom što je omogućilo istovremenu elementnu analizu svih modifikovanih površina.



*Slika 3.10. SEM uređaj JEOL JSM-6610 LV korišćen u radu.*

Tokom izrade ove teze za analizu topografskih promena na površini titanijumskih meta prvobitno je korišćen kontaktni profilometar sa iglom Taylor-Hobson Ltd tipa Talysurf Series 2, a kasnije beskontaktni, potpuno nedestruktivni, interferometrijski profilometar Zygo NewView 7100, čija slika je data na slici 3.11.



*Slika 3.11. Optički profilometar Zygo NewView 7100.*

## **4. REZULTATI I DISKUSIJA**

---

### **4.1. Uvodne napomene**

Istraživanja vezana za interakciju laserskog zračenja sa površinama različitih materijala počinju skoro odmah po otkriću lasera, a sve u cilju razumevanja fundamentalnih procesa, koji se javljaju tokom interakcija, kao i uticaja na primene laserskog zračenja, npr. za obradu i analizu materijala.

U okviru ove glave doktorske disertacije, predstavljeni su rezultati eksperimenata ispitivanja promena nastalih usled delovanja različitih tipova impulsnih lasera (ns-, ps- kao i fs-laser) na titanijumsku metu pod različitim ambijentalnim uslovima. Takođe, gde je to bilo moguće data je i diskusija rezultata. Početno su u odeljku 4.2 izloženi rezultati ispitivanja ozračivanja titanijumske mete u različitim gasnim sredinama, tj. u vazduhu, kiseoniku, azotu, ugljen-dioksidu, helijumu i u vakuumu, primenom kratkih impulsa nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera. Nadalje u odeljku 4.3 teze dati su rezultati ozračivanja titanijumske mete ultra-kratkim pikosekundnim Nd:YAG laserom, i femtosekundim Ti:Safirnim laserom.

Eksperimentalne mete su pre i nakon ozračivanja laserom analizirane brojnim tehnikama i metodama, npr. SEM, EDX, profilometrija, koje su prethodno opisane u glavama 2.8 i 3.5 disertacije.

### **4.2. Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete kratkim nanosekundnim laserskim impulsima**

Kratki laserski impulsi (nanosekundni) imaju znatno duže trajanje od vremena potrebnog za relaksacione procese u meti, tako da su termalni efekti izraženi; ovo je detaljnije razmatrano ranije u poglavljima 2.3 i 2.4. teze. Kao izvor kratkih laserskih impulsa, tokom eksperimentalnog rada na ovoj doktorskoj disertaciji, korišćen je impulsni nano-sekundni TEA CO<sub>2</sub> laser. Eksperimentalna postavka, karakteristike lasera kao i celokupne aparature korišćene tokom eksperimenata, uključujući i fizičko-hemijske osobine titanijumskih meta, već su date u glavi 3 disertacije. Ovom prilikom važno je napomenuti da je aparatura za ozračivanje mete titanijuma unapređena u odnosu na onu korišćenu za potrebe izrade diplomskog rada kandidata [48].

Generalno, površinska modifikacija mete zavisi od izlaznih parametra laserskog zračenja - energije impulsa, intenziteta, talasne dužine, dužine trajanja impulsa, modne strukture, broja akumuliranih laserskih impulsa, itd. kao i od fizičko-hemijskih karakteristika mete, poput apsorptivnosti i ambijentalnih uslova u kojima se realizuje ozračivanje, na primer vazduh, kiseonik, helijum, itd. Sa tim u vezi, ispitivan je uticaj broja akumuliranih impulsa tokom ozračivanja, kao i sredine/atmosfere u kojoj se interakcija odvija, na morfološke i hemijske promene na titanijumskoj meti.

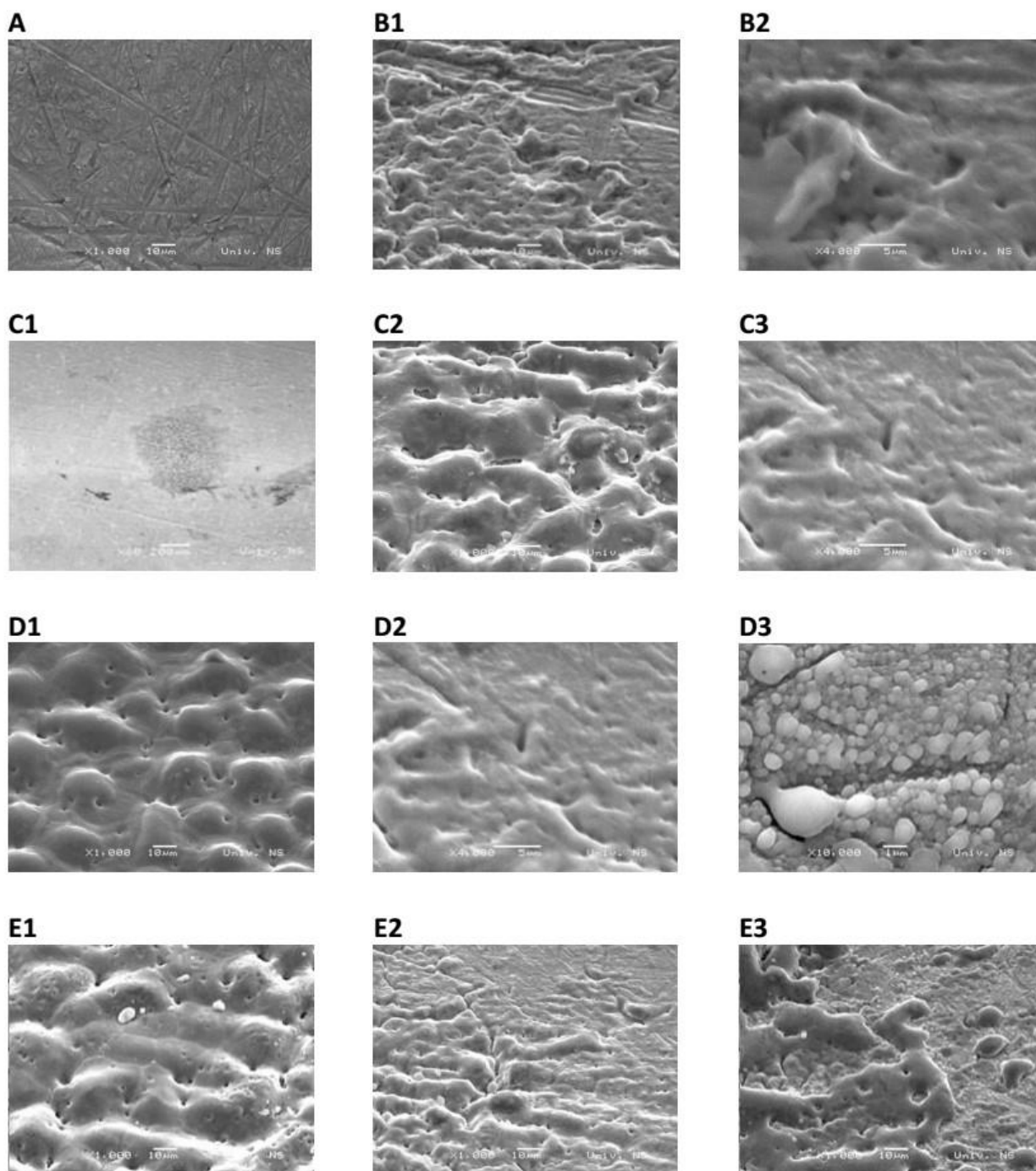
#### **4.2.1. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi vazduha**

Titanijumska meta oblika pločice, dimenzija 25 mm x 15 mm x 1mm, ozračena je u atmosferi vazduha, na atmosferskom pritisku, uz pomoć aparature opisane u glavi 3.4 teze, pri čemu

je eksperiment izvršen u tzv. slobodnom režimu, odnosno meta je postavljena van komore, na pokretni nosač (slika 3.7, odeljak 3.4 teze). Tokom eksperimenta rastojanje od sočiva do mete je održavano konstantnim, i bilo je približno jednako žižnoj daljini sočiva (130 mm). Laser je radio u multimodnom režimu, energija pojedinačnih laserskih impulsa bila je  $E = 150 \text{ mJ}$ , uz fluens  $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ , i intenzitet laserskog značenja  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ . Ozračivanje je izvršeno pri konstantnoj srednjoj energiji laserskih impulsa ( $150 \pm 5 \text{ mJ}$ ) dok je broj akumuliranih impulsa varirao, i to 200, 500, 1500 i 3000 impulsa. Ozračivanje je rezultovalo intenzivnim promenama na površini uzorka, što je prikazano na slici 4.1. Takođe, rezultati su reproducibilni i u skladu sa rezultatima dobijenim u diplomskom radu [48] a detalji su prezentovani u referenci [6]. Morfološke promene detektovane su kako u centru (slika 4.1. B1, C2, D1, E1) tako i na periferiji (slika 4.1. B2, C3, D2, D3, E2, E3) oštećenih oblasti. Efekti dejstva nanosekundnog impulsnog lasera na površinu titanijuma u atmosferi vazduha mogu se sumirati na sledeći način: (a) efikasna ablacija površine uzorka; (b) formiranje uniformno raspoređenih struktura oblika polulopte u centralnoj zoni ozračene površine, naročito izraženo nakon 1500 i 3000 impulsa (slike 4.1. D1, E1 i slika 4.2.); (c) nastanak hidrodinamičkih struktura u vidu očvrnutih regiona i kapljica na periferiji ozračene oblasti, slika 4.1. D2, D3, E2, E3 i slika 4.2; (d) sub-mikrometerske promene površinske strukture (slika 4.1. D3). Pojava hidrodinamičkih struktura posledica je topljenja površine mete, što implicira dostizanje visokih temperatura na površini, većih od temperature topljenja titanijuma. Ovo je u saglasnosti sa teorijskim proračunom promene temperature na površini titanijuma datim u referenci [6]. Uočeno je da povećanje broja akumuliranih impulsa dovodi do povećanja oštećene oblasti i povećanja dubina ablacije. Maksimalna dubina nakon 1500 impulsa, izmerena kontaktnim profilometrom, iznosila je  $\sim 6 \mu\text{m}$ . Dalje povećanje broja impulsa ne dovodi do značajnog povećanja dubine ablacije oblasti.

Kako je već rečeno, zahvaljujući svojim odličnim osobinama, pored brojnih primena titanijum se koristi i u medicini, primarno kao implant, a njegova biointegrativnost zavisi od efikasnosti interakcije ćelije i tkiva sa implantom, što nadalje zavisi od stanja površine titanijumskog implanta. "Hrapavost" implanta je morfološki poželjna karakteristika [49], [50], [51] i ima važnu ulogu, a jedan od načina njenog dobijanja je laserski tretman površine. Hrapavost površina, na primer, poboljšava snagu veze između implanta i kosti [49], [50], [51]. Na ćelijskom nivou površinska topografija pozitivno utiče na ćelijsku adheziju, diferencijaciju, itd. [51].

Ozračivanje titanijuma u atmosferi vazduha pri datom intenzitetu od  $100 \text{ MW/cm}^2$  ( $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ) rezultuje hemijskim promenama na njegovoj površini, tabela 4.1. Hemijske promene na površini uzorka su praćene EDX metodom. Evidentno je (tabela 4.1.) da ozračivanje titanijuma u ambijentu vazduha dovodi do oksidacije površine pa je početna koncentracija kiseonika od 4,3 wt% (pre ozračivanja) uvećana na 36,0 wt% nakon delovanja laserskog zračenja. Treba napomenuti da prisustvo azota u centralnoj ozračenoj zoni nije registrovano, što upućuje na verovatnu kompeticiju između konstituenta vazduha, kiseonika i azota, tokom ozračivanja. Detaljnije razmatranje oksidacije titanijuma zahteva razmatranje Ti-O faznog dijagrama [52], [53]. Kao rezultat oksidacije na površini su prisutni različito obojeni regioni – od beličastih do tamnoljubičastih sa sporadičnim prisustvom žućkasto-zlatastih oblasti (na periferiji) što implicira sintezu različitih titanijumskih oksida. Prisustvo oksida titanijuma na površini ima značajnog uticaja na njegove primene, npr. u oblasti medicine gde oksidi mogu imati uticaja na dugotrajnost kao i bioaktivnost implanta. Poznato je da je dugotrajnost Ti-implanta primarno vezana sa činjenicom da oksidi uvećavaju otpornost ka koroziji [54] a takođe mogu imati i ulogu intermedijarnog (središnjeg) sloja relevantnog za nanošenje prevlake od hidroksiapatita [54]. Takođe, treba naglasiti da je ozračivanje titanijuma sa ovim intenzitetom laserskog zračenja uslovalo generisanje plazme ispred mete, koja je imala oblik baklje plavičaste boje.

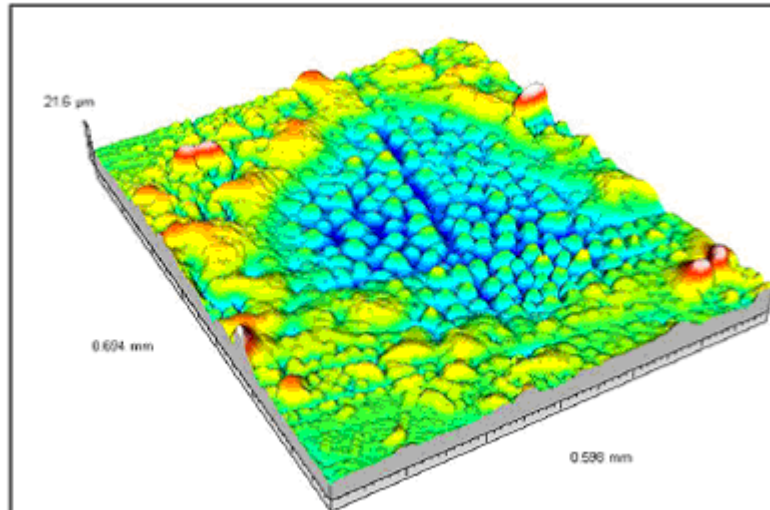


**Slika 4.1.** SEM snimci površine titanijuma ozračene TEA CO<sub>2</sub> laserom u atmosferi vazduha ( $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ,  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ ). A- neozračena površina uzorka, B, C, D, E – snimci površine titanijuma nakon dejstva 200, 500, 1500 i 3000 akumuliranih impulsa.

**Tabela 4.1.** EDX analiza neozračene površine titanijuma i centra površine ozračene TEA CO<sub>2</sub> laserom sa 1500 impulsa u vazduhu ( $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ,  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ ). Svi rezultati su u težinskim procentima (weight %).

	O	Ti	Ukupno
Neozračena površina	4,3	95,7	100
Centar ozračene površine	36,3	63,7	100





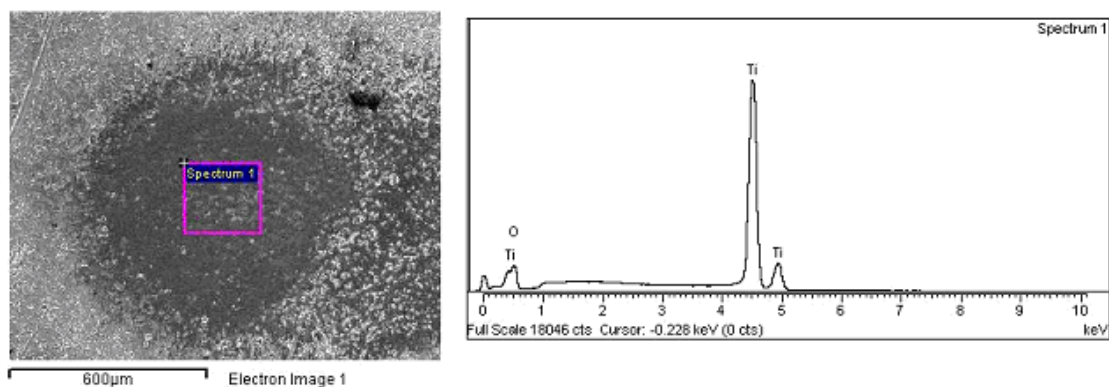
**Slika 4.2.** Profilometrijska analiza površine titanijuma ozračene TEA CO<sub>2</sub> laserom sa 1500 akumuliranih impulsa u vazduhu ( $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ,  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ )

#### 4.2.2. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi kiseonika

Ozračivanje titanijumske pločice izvršeno je i u atmosferi kiseonika, uz pomoć aparature opisane u glavi 3.4, pri čemu je meta postavljena na specijalni nosač unutar komore, dok je rastojanje od mete do sočiva održavano konstantnim, približno jednako žižnoj daljini sočiva od 130 mm. Laser je radio u multimodnom režimu, energija pojedinačnih laserskih impulsa bila je  $E = 150 \text{ mJ}$ , uz fluens  $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ , i intenzitet laserskog značenja  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ . Ozračivanje titanijuma u atmosferi kiseonika rezultovalo je izraženim promenama na površini uzorka (slika 4.4), a izvršeno je sa 1500 akumuliranih impulsa, pošto se taj broj impulsa prilikom ranijeg ozračivanja u vazduhu pokazao kao pogodan za dobijanje značajnih morfoloških i hemijskih promena.

Ozračivanjem titanijuma u atmosferi kiseonika pokazano je da je dati fluens dovoljan da izazove sledeće morfološke promene: (a) stvaranje talasastih zaobljenih struktura praćenih mikrokraterima u centralnom delu ozračene oblasti (slika 4.4. B1, B2), i (b) pojava hidrodinamičkih efekata, odnosno očvrsljih kapi u rubnoj oblasti (slika 4.4. C1, C2). Optička mikroskopija pokazala je razliku u boji neozačenog titana, centra i periferije oštećenja. Centar kratera je crne boje karakteristične za titanijum-III oksid (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok je rub oštećene oblasti bele boje što ukazuje na moguće prisustvo titanijum-dioksida (TiO<sub>2</sub>). Stvaranje oksida je potvrdila EDX analiza (slika 4.3, tabela 4.2), gde se vidi da je ozračivanjem površine titanijuma u atmosferi kiseonika, težinski udeo kiseonika u centralnoj zoni porastao sa početnih 4,3 wt% na 37,94 wt% nakon ozračivanja. Već je navedeno da je stvaranje titanijumovih oksida značajno za oblast biomedicine, ali i za brojne druge primene, na primer u hemijskoj industriji (boje, katalizatori, itd.).

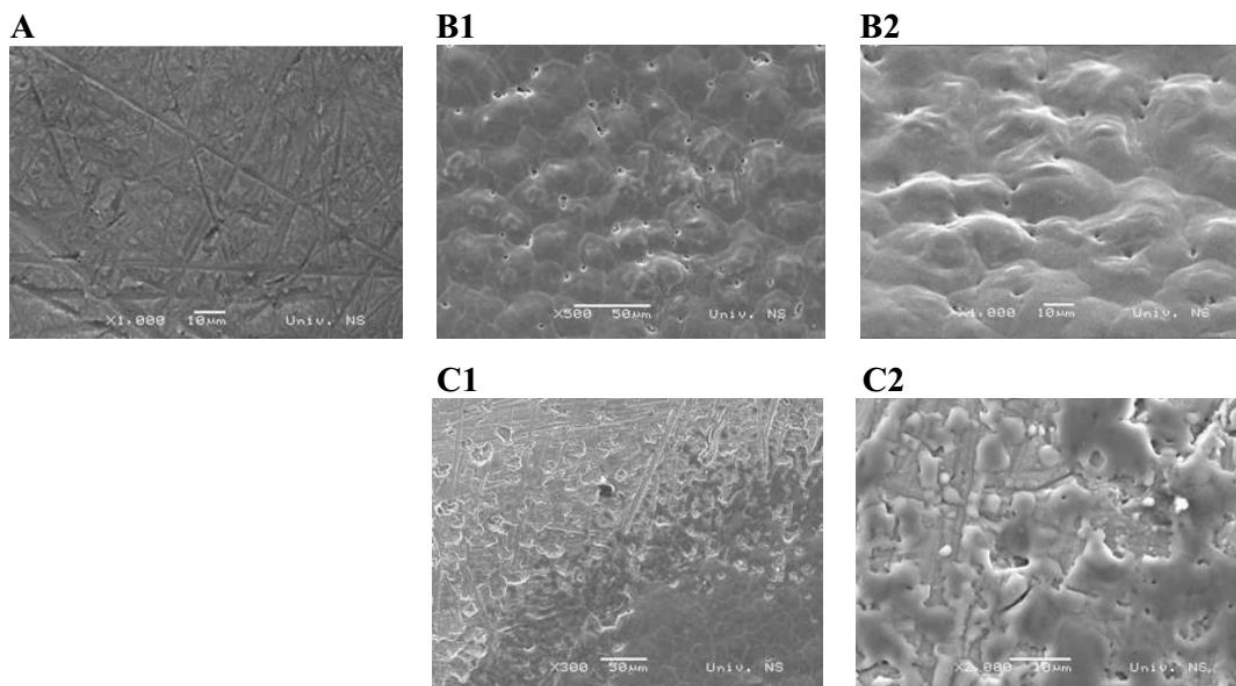
Takođe, tokom ozračivanja titanijumske mete pod napred navedenim uslovima, tipično je dolazilo do pojave plazme ispred mete plavičaste boje.



**Slika 4.3.** EDX analiza ozračene titanijumske mete u atmosferi kiseonika (uslovi ozračivanja:  $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ;  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ ;  $N = 1500 \text{ impulsa}$ ). SEM snimak sa datom lokacijom analize i dobijeni spektar.

**Tabela 4.2.** EDX analiza neozračene površine titanijuma i centra površine ozračene TEA  $\text{CO}_2$  laserom sa 1500 impulsa u atmosferi kiseonika ( $\Phi = 28 \text{ J/cm}^2$ ,  $I = 100 \text{ MW/cm}^2$ ). Svi rezultati su u težinskim procentima (weight %).

	O	Ti	Ukupno
Neozračena površina	4,3	95,7	100
Centar ozračene površine	37,94	62,06	100



**Slika 4.4.** SEM analiza neozračene (A) i ozračene (centar-B, periferija-C) površine titanijumske mete TEA  $\text{CO}_2$  laserom. (Uslovi ozračivanja: atmosfera kiseonika;  $\Phi=28 \text{ J/cm}^2$ ;  $I=100 \text{ MW/cm}^2$ ;  $N= 1500 \text{ impulsa}$ ).



### 4.2.3. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi azota

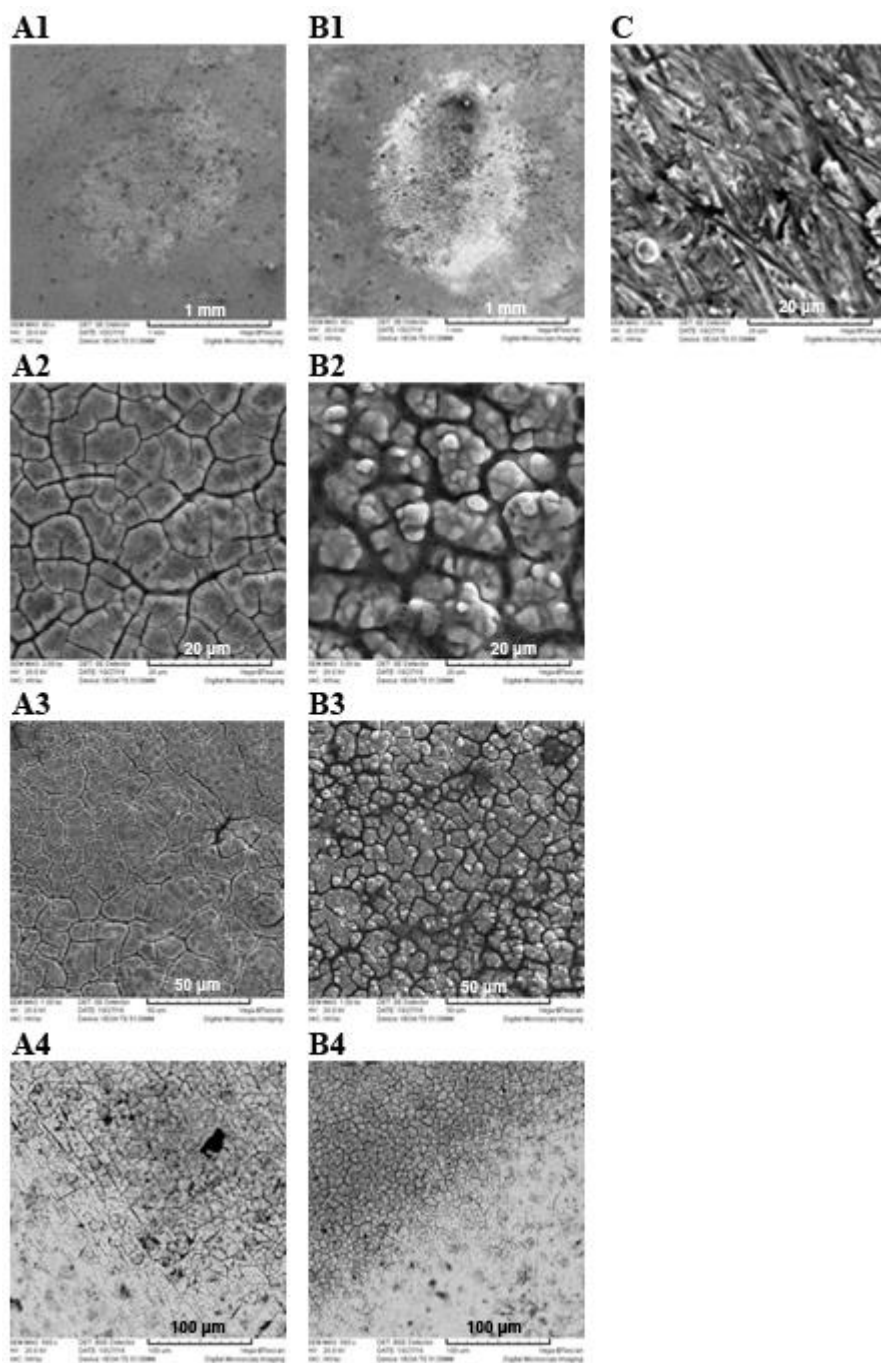
Pri eksperimentu ozračivanja titanijumske mete u ambijentu azota, kao meta korišćen je uzorak oblika diska, prečnika 30 mm i debljine 5 mm, pripremljen standardnom metalografskom procedurom, opisanom u odeljku 3.3 i referenci [6]. Uzorak je pričvršćen na pokretni nosač, unutar vakuumske komore, u koju je upušteno ~1000 mbar gasa azota. Ostvareni srednji fluens na meti je iznosio  $\Phi \sim 17 \text{ J/cm}^2$ , intenzitet je bio  $I \sim 60 \text{ MW/cm}^2$ , dok je repeticija laserskih impulsa iznosila 1 Hz. Laserski snop je fokusiran ZnSe sočivom žižne daljine 130 mm, a upadni ugao laserskog zračenja bio je normalan na površinu mete. Ozračivanje je izvršeno sa 300 i 1500 akumuliranih impulsa.

Ozračivanje mete pri datom fluensu u atmosferi azota dovodi do drastičnih morfoloških i hemijskih promena na površini titanijuma, slika 4.5, referenca [8]. Morfološke promene mogu se sumirati kao: (a) Pojava površinskih zrnastih struktura u centralnoj oblasti oštećenja (nakon 300 i 1500 impulsa, slika 4.5, A1-3, B1-3); važno je napomenuti da pri ovim brojevima impulsa dolazi do pojave mikropukotina na površini mete, što je izraženije nakon većeg broja impulsa; (b) Nakon 1500 impulsa, dolazi do nastajanja specifičnih kupastih zrnastih struktura, slika 4.5, B2, B3, reference [6], [8]; (c) Na periferiji se jasno uočava razlika između ozračenog i neozračenog titanijuma, ali nema izraženih hidrodinamičkih efekata, slika 4.5, A4, B4, što je verovatno posledica *shielding* efekta izazvanog pojavom plazme ispred mete; (d) Takođe, uočeno je da je površina oštećene oblasti zlataste boje, što nagoveštava mogućnost sinteze titanijum-nitrida (TiN), reference [6], [8].

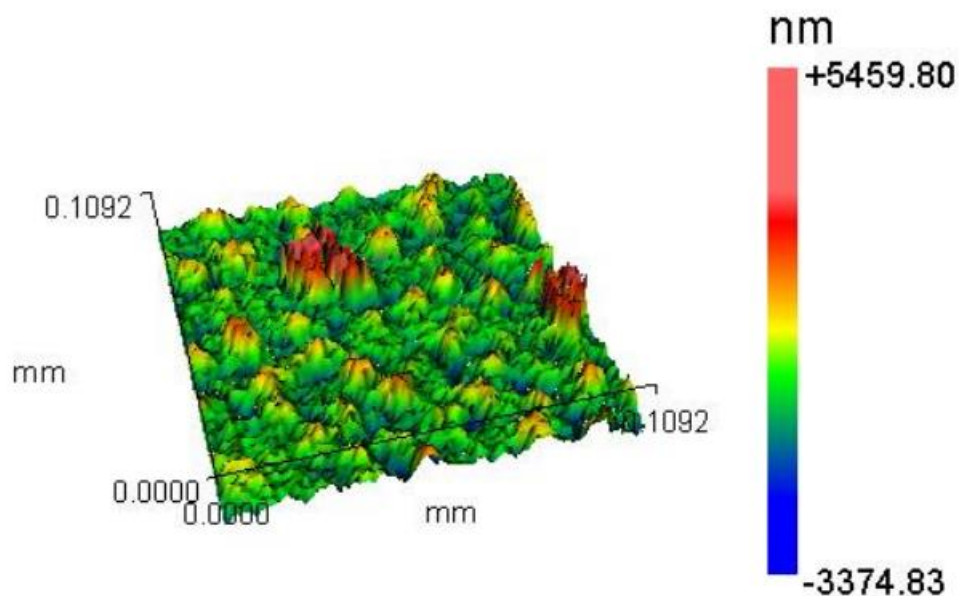
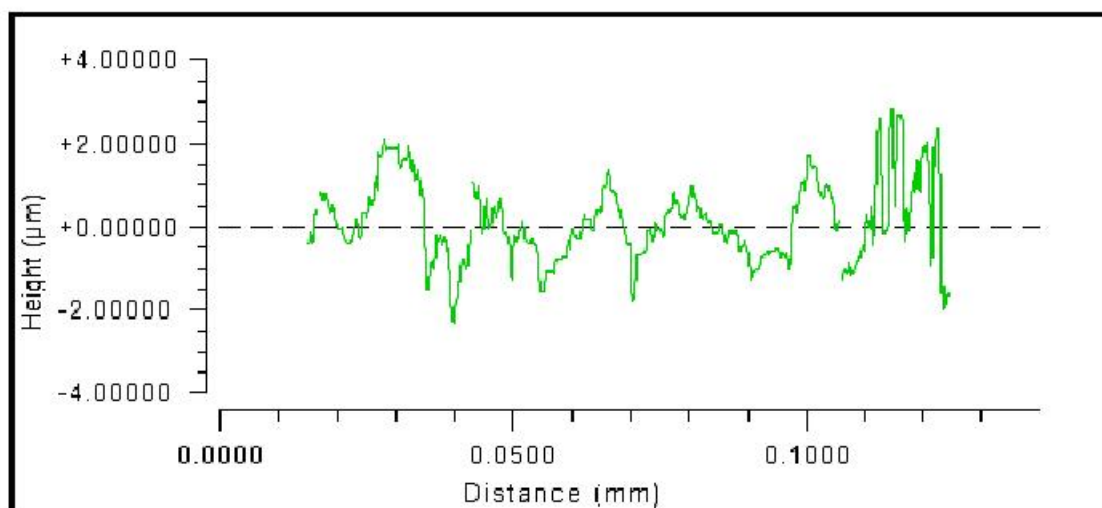
Profilometrijska analiza (2D, 3D) pokazuje porast dubine kratera oštećenja sa povećanjem broja impulsa, slike 4.6 i 4.7. Dubina kratera nakon 300 impulsa iznosi ~1,7  $\mu\text{m}$ , slika 4.6, a nakon 1500 impulsa je ~2,2  $\mu\text{m}$ , slika 4.7. Krater ima blago trapezasti oblik. Takođe, sa porastom broja impulsa raste i prečnik oštećene oblasti.

Tokom ozračivanja titanijuma u atmosferi azota, ispred mete se generiše sjajna plazma beložute boje.

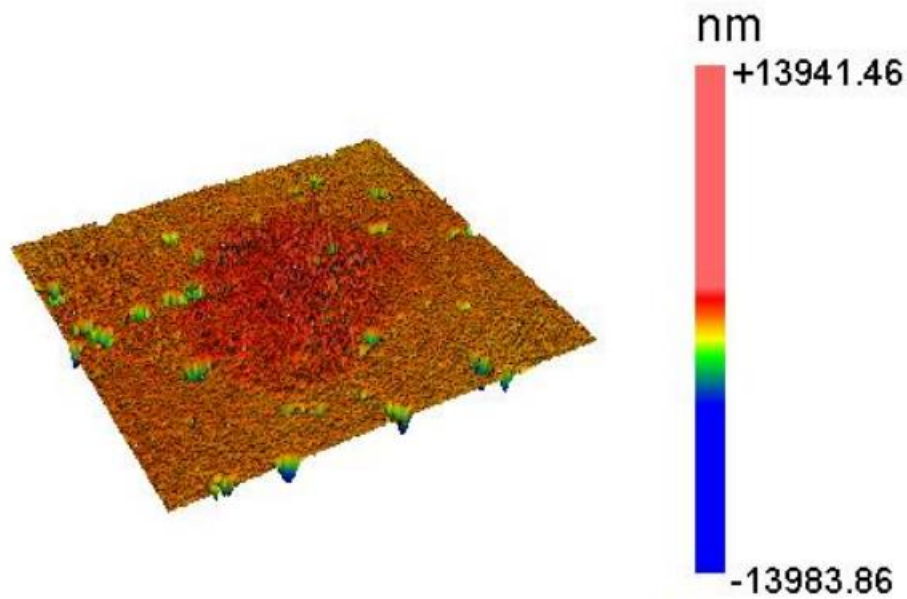
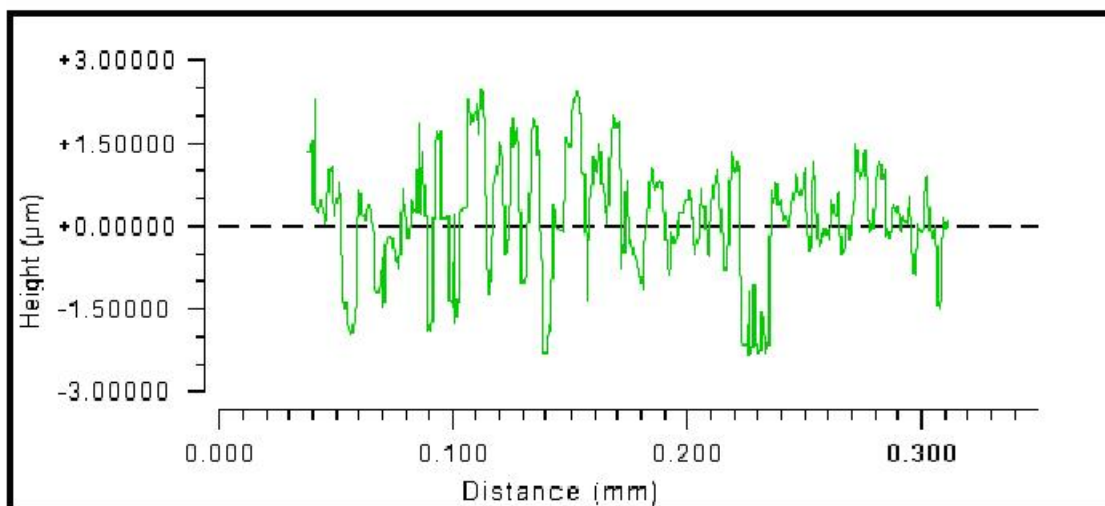
Pored morfološke izvršena je i hemijska analiza površine titanijuma, upotrebom EDX spektrometra, slika 4.8. Posmatran je hemijski (elementni) sastav površine pre i nakon ozračivanja, tabela 4.3, i uočena je značajna promena sastava površine modifikovane mete [8]. Neozračena površina sadrži elemente ugljenik, kiseonik i titanijum. Nakon ozračivanja registrovana je pojava azota i povećanje težinskog udela kiseonika na površini. Povećano prisustvo kiseonika može se objasniti preraspodelom kiseonika iz samog materijala, dok se registrovanje azota pripisuje nitriranju površine u atmosferi azota, odnosno stvaranju TiN filma [55]. Ranije je već napomenuto da je površina oštećene oblasti žućkasto-zlataste boje, karakteristične za titanijum-nitrid. Treba istaći da TiN film-keramika poseduje izuzetne osobine koje dovode do brojnih primena, između ostalog u industriji (alati), biomedicini (implanti).



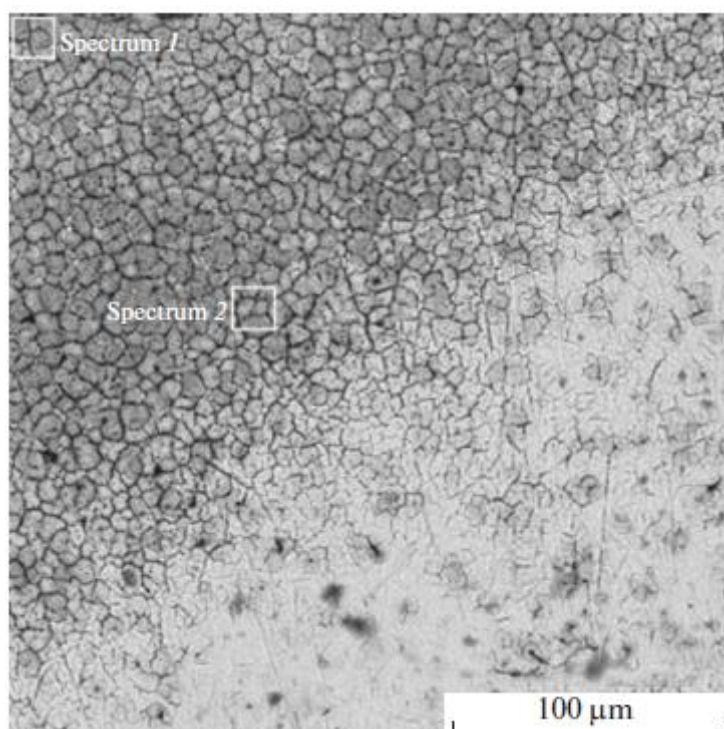
**Slika. 4.5.** Izgled modifikovane površine titanijuma nakon delovanja nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u atmosferi azota, SEM analiza. Uslovi ozračivanja: Pritisak N<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi$  ~ 17 J/cm<sup>2</sup>; I ~ 60 MW/cm<sup>2</sup>. C je snimak površine uzorka pre ozračivanja. A1-A4 nakon ozračivanja sa 300 impulsa, a B1-B4 nakon ozračivanja sa 1500 impulsa. (A1,B1 ceo spot; A2, A3, B2, B3 centralna zona; A4, B4 periferija).

**A****B**

**Slika. 4.6.** Izgled centralne zone oštećenja površine titanijuma nakon delovanja 300 impulsa nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u atmosferi azota, 3D analiza optičkim profilometrom. Uslovi ozračivanja: Pritisak N<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi$  ~ 17 J/cm<sup>2</sup>; I ~ 60 MW/cm<sup>2</sup>. A) 3D analiza B) 2D poprečni presek.

**A****B**

**Slika. 4.7.** Profilometrijska analiza modifikovane površine titanijuma nakon delovanja 1500 impulsa nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u atmosferi azota. Uslovi ozračivanja: Pritisak N<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi \sim 17 \text{ J/cm}^2$ ;  $I \sim 60 \text{ MW/cm}^2$ . A) 3D analiza B) 2D poprečni presek.



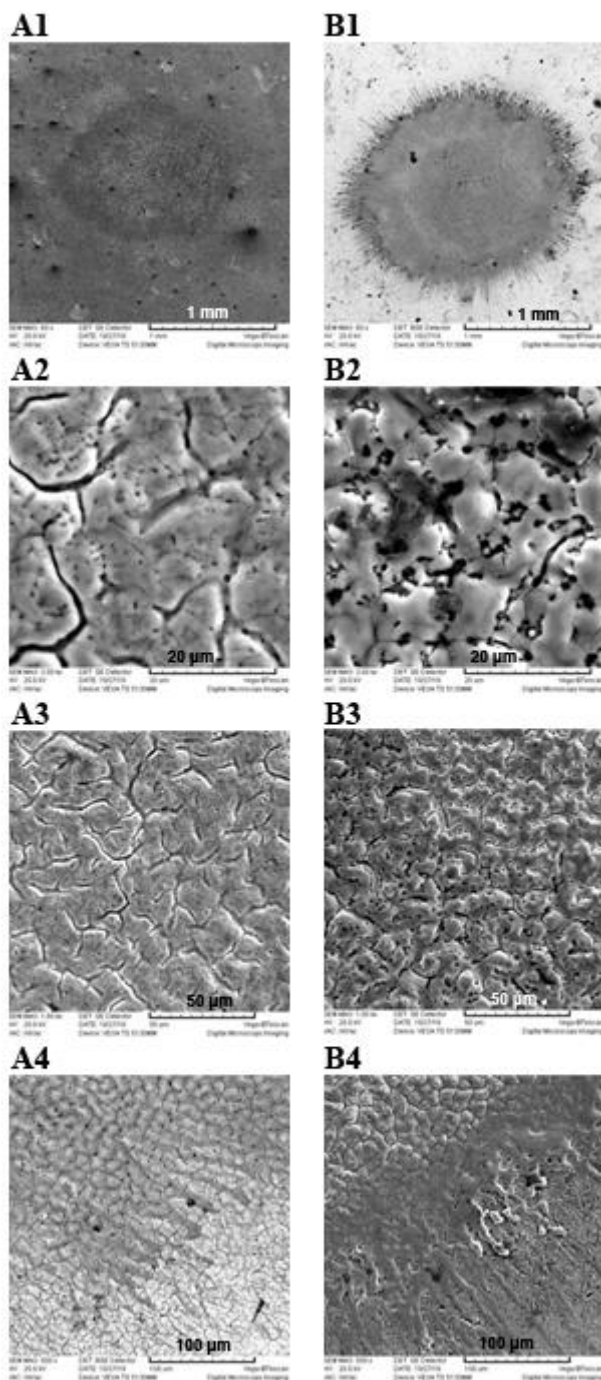
**Slika 4.8.** Hemijska EDX analiza obeleženih regiona na površini titanijumske mete. Uslovi ozračivanja: Pritisak  $N_2 \sim 1013$  mbar;  $\Phi \sim 17$  J/cm<sup>2</sup>;  $I \sim 60$  MW/cm<sup>2</sup>. Spektri 1 i 2 se nalaze unutar ozračenog područja.

**Tabela 4.3.** EDX analiza neozračene površine titanijuma i dve lokacije u centru površine ozračene TEA CO<sub>2</sub> laserom sa 1500 impulsa u atmosferi azota ( $\Phi \sim 17$  J/cm<sup>2</sup>,  $I \sim 60$  MW/cm<sup>2</sup>). Svi rezultati su u težinskim procentima (weight %).

Element	C	N	O	Ti	Ukupno
Spektar 1	-	4,95	24,05	71,05	~100
Spektar 2	1,35	3,96	24,09	70,25	~100
Neozr. pov.	4,58	-	18,02	77,40	~100

#### 4.2.4. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi ugljen-dioksida

U eksperimentu ozračivanja titanijumske mete u gasnoj sredini ugljen-dioksida, korišćena je ista meta kao u eksperimentu ozračivanja u atmosferi azota. Meta je pripremljena standardnom metalografskom procedurom, opisanom u odeljku 3.3. Kao i ranije, meta je postavljena na pokretni nosač, unutar vakuumske komore, u koju je upušteno  $\sim 1000$  mbar ugljen-dioksida, koji je neprestano proticao kroz komoru. Laserski fluens je iznosio  $\Phi \sim 17$  J/cm<sup>2</sup>, a intenzitet  $I \sim 60$  MW/cm<sup>2</sup>. Laserski snop je fokusiran ZnSe sočivom žižne daljine 130 mm, a upadni ugao laserskog zračenja bio je približno normalan na površinu titanijumske mete.



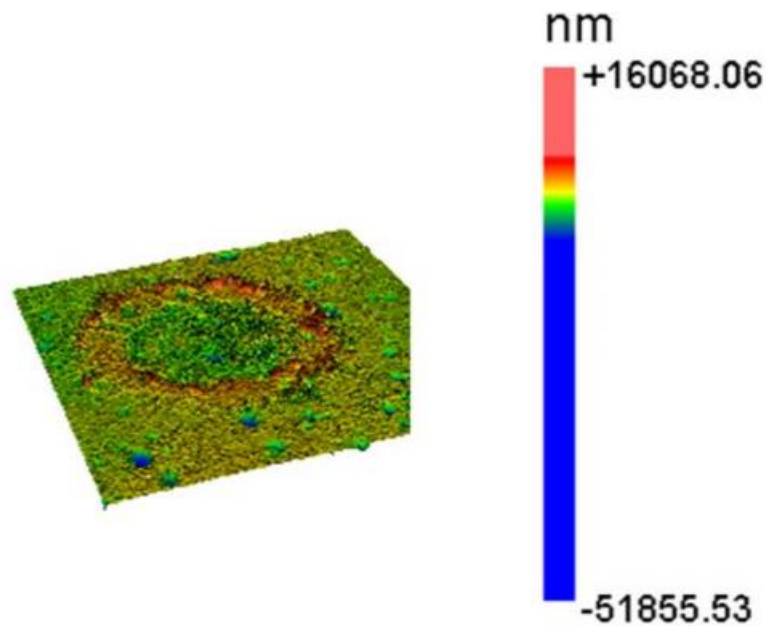
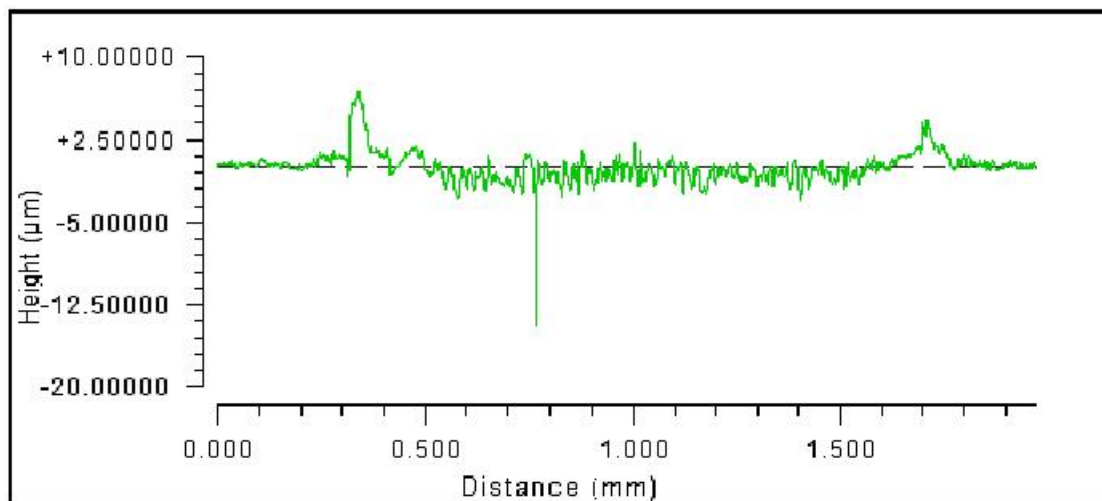
**Slika 4.9.** Izgled modifikovane površine titanijuma nakon delovanja nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u atmosferi ugljen-dioksida, SEM analiza. Uslovi ozračivanja: Pritisak CO<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi \sim 17 \text{ J/cm}^2$ ;  $I \sim 60 \text{ MW/cm}^2$ . A1-A4 nakon ozračivanja sa 300 impulsa, a B1-B4 nakon ozračivanja sa 1500 impulsa. (A1, B1 ceo spot; A2, A3, B2, B3 centralna zona; A4, B4 periferija).

Upotrebljeni fluens i intenzitet laserskog zračenja dovoljni su da izazovu oštećenje titanijumske mete u atmosferi ugljen-dioksida, slika 4.9. Promene nakon 1500 impulsa (slika 4.9, B1-B4) su intenzivnije nego pri manjem broju primenjenih impulsa, npr. 300 (slika 4.9, A1-A4). Morfološke promene mogu se uopšteno opisati u sledećem: (a) Skoro površinsko oštećenje (nakon 300 impulsa), sa nastajanjem zrnaste strukture (centralna zona, slika 4.9 B1, C1), ali su dimenzije i oblik nastalih struktura različiti od onih dobijenih u ambijentu azota, odnosno u CO<sub>2</sub> se kreiraju veće talasaste forme; (b) Pojava mikrokratera u centralnoj ozračenju, slika 4.9, A2, A3, B2, B3, može se pripisati intenzivnom ključanju zagrejjane površine, a zatim veoma brzom hlađenju što

uslovljava postojanje ovih “zamrznutih stanja“. Takođe, usled intenzivnih termičkih naprezanja u istoj zoni dolazi i do pojave pukotina. Na periferiji, slika 4.9, A4 i B4, hidrodinamički efekti su prisutni, što je posebno izraženo pri većem broju akumuliranih impulsa (1500 impulsa). Prisustvo očvrsljih kapi je lako uočljivo; (c) Registrovanje crno i belo obojenih regiona na površini, što implicira formiranje Ti-oksidnog i/ili Ti-karbidnog filma. Profilometrijska 3D i 2D analiza ozračene površine (nakon 1500 impulsa) je takođe urađena, slika 4.10, i pokazala je redepoziciju materijala na periferiji kratera (slika 4.10, 3D i 2D), u visini  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Oštećenje ima blago trapezasti presek sa dubinom  $\sim 2 \mu\text{m}$ .

Površinska elementna analiza titanijumskog uzorka nakon ozračivanja u ugljen-dioksidnoj atmosferi izvršena je upotrebom EDX spektroskopije na dve lokacije, slika 4.11, tabela 4.4. Registrovana je promena hemijskog sastava u ozračenoj u odnosu na neozračenu površinu. Polazeći od neozračenog regiona, preko periferije ozračene oblasti (*Spectrum 2* na slici), do centra ozračene zone (*Spectrum 1*, slika 4.11), koncentracija kiseonika se značajno uvećava, implicirajući procese oksidacije. Pored značajnog prisustva kiseonika u samoj meti (tabela 4.4) dodatni kiseonik može poticati i od moguće disocijacije ugljen-dioksida u plazmi. Već je spomenuto da ozračena površina ima crnu i beličastu boju. Simultano, dolazi do smanjenja udela ugljenika, tabela 4.4. Ovakav rezultat navodi na zaključak da titanijum-karbid (iako i on ima karakterističnu crnu boju) ipak nije prisutan na površini uzorka. Konačno, na osnovu hemijske analize može se zaključiti da se titanijum nakon ozračivanja u ugljen-dioksidnoj atmosferi, prekriva titanijum-oksidima, verovatno  $\text{TiO}_2$  (beličaste boje) i  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (crne boje). O značaju prisustva titanijum-oksida je već bilo govora u ranijim odeljcima.

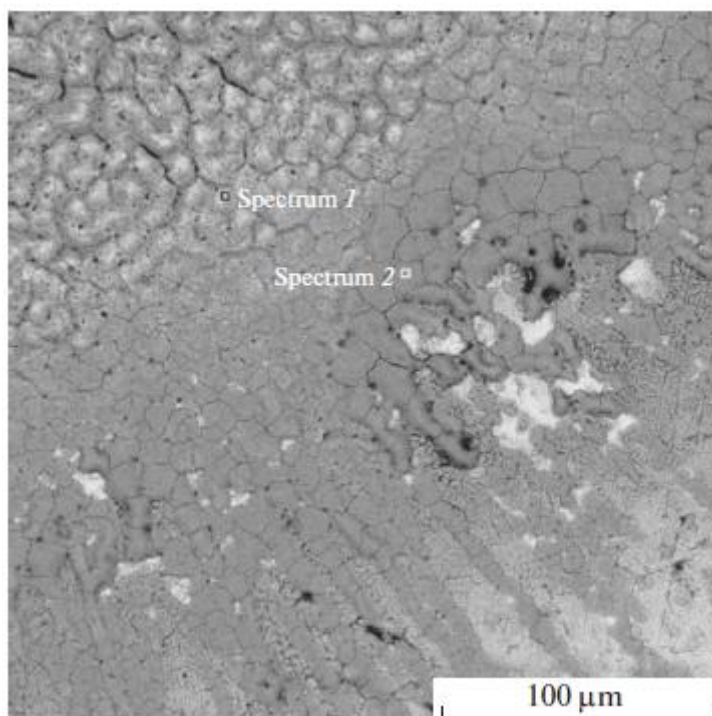


**A****B**

**Slika 4.10.** Profilometrijska analiza modificovane površine titanijuma nakon delovanja 1500 impulsa nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u atmosferi ugljen-dioksida, 3D analiza i 2D poprečni presek. Uslovi ozračivanja: Pritisak CO<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi$  ~ 17 J/cm<sup>2</sup>; I ~ 60 MW/cm<sup>2</sup>.

Pri korišćenom intenzitetu laserskog zračenja, ispred mete se tipično generiše plazma beličaste boje i dimenzija (dužine) ~5 mm. Optički emisioni spektralni sastav plazme je posmatran aparaturom opisanom u odeljku 3.4, i registrovane su brojne linije, atomarnog i jonskog titanijuma (Ti(I) i Ti (II)) u spektralnoj oblasti od 300 do 600 nm.





**Slika 4.11.** Hemijska EDX analiza obeleženih regiona na površini titanijumske mete. Uslovi ozračivanja: Pritisak CO<sub>2</sub> ~ 1013 mbar;  $\Phi$  ~ 17 J/cm<sup>2</sup>; I ~ 60 MW/cm<sup>2</sup>. Spektri 1 i 2 se nalaze unutar ozračenog područja, u centralnoj zoni i na periferiji, respektivno.

**Tabela 4.4.** EDX analiza neozračene površine titanijuma, kao i centra (Spectrum 1) i periferije (Spectrum 2) površine ozračene TEA CO<sub>2</sub> laserom sa 1500 impulsa u atmosferi ugljen-dioksida ( $\Phi$  ~ 17 J/cm<sup>2</sup>, I ~ 60 MW/cm<sup>2</sup>). Svi rezultati su u težinskim procentima (weight %).

Element	C	O	Ti	Ukupno
Spectrum 1	1,53	37,97	60,47	~100
Spectrum 2	2,04	43,68	52,23	~100
Neoz. pov.	4,58	18,02	77,40	~100

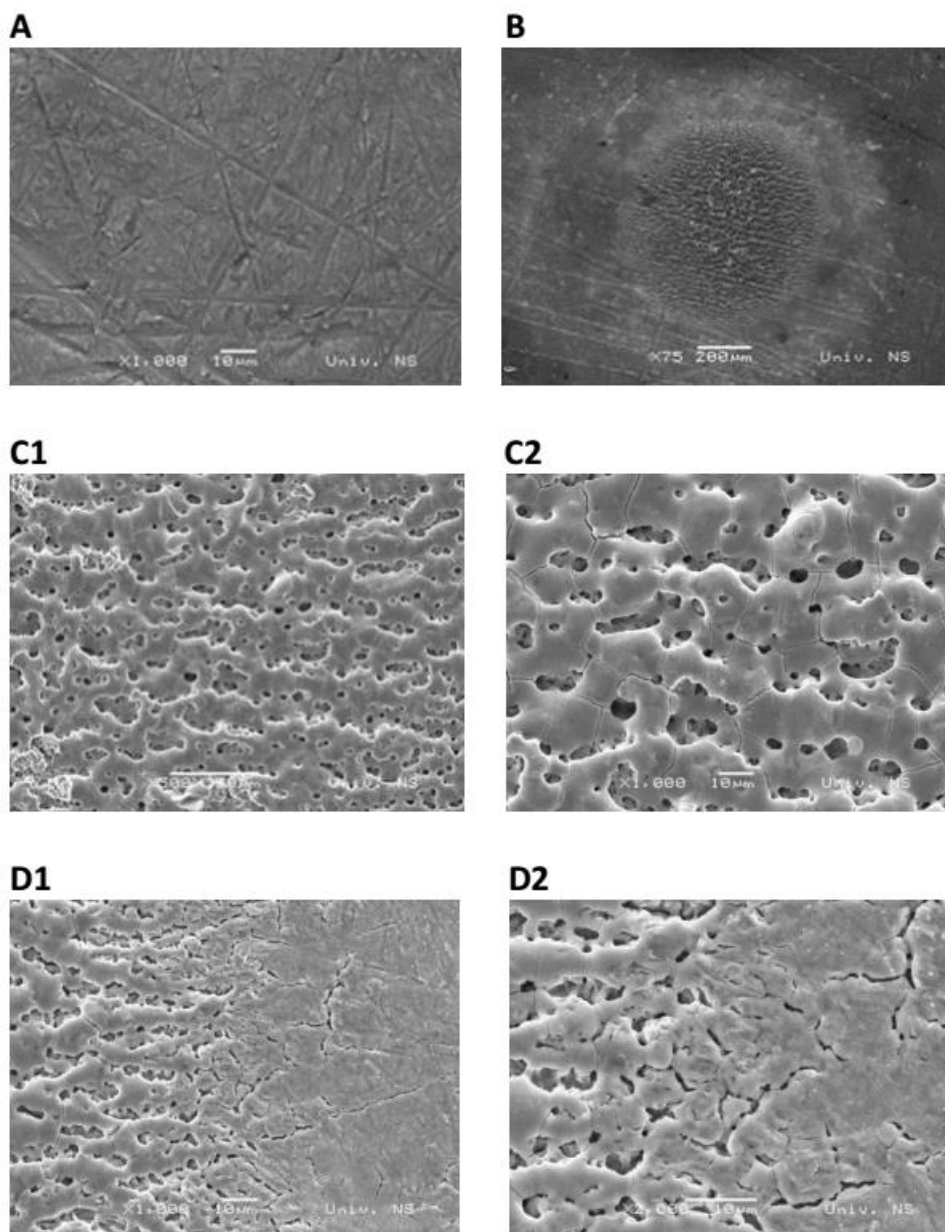
#### 4.2.5. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u atmosferi helijuma

Titanijumska meta takođe je ozračena i u atmosferi inertnog gasa-helijuma, uz pomoć aparature opisane u glavi 3.4, pri čemu je meta stavljena u komoru u koju je kontrolisano upušten helijum, na pritisku ~1013 mbar. Laser je radio u multimodnom režimu, energija pojedinačnih laserskih impulsa bila je E = 150 mJ, uz fluens  $\Phi$  = 28 J/cm<sup>2</sup>, i intenzitet laserskog značenja I = 100 MW/cm<sup>2</sup>. Ozračivanje je izvršeno samo sa 1500 akumuliranih impulsa. Ozračivanje je rezultovalo intenzivnim promenama na površini uzorka, slika 4.12.

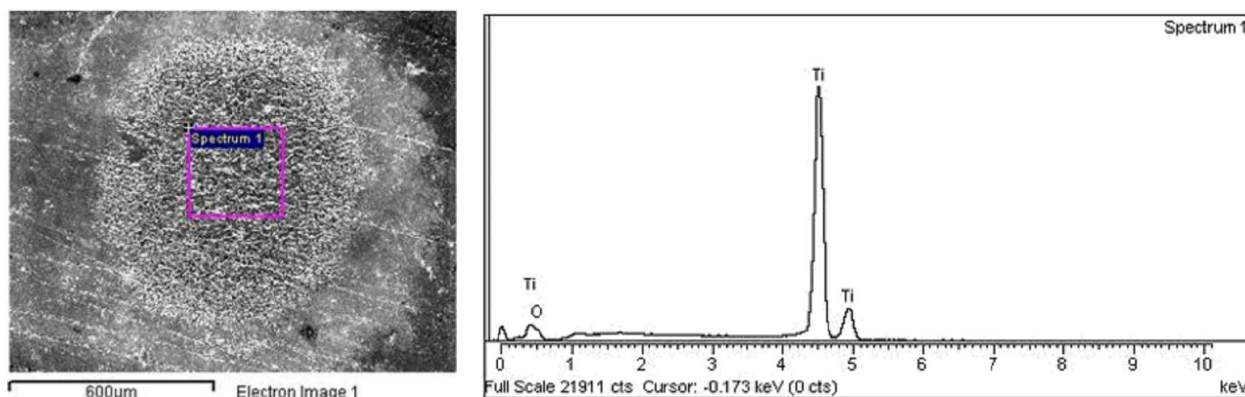
Sumarno, morfološke promene mogu se okarakterisati kao: (a) pojava talasaste strukture sa učestalim pojavljivanjem mikrokratera, kao i intenzivna pojava pukotina na površini centralne zone (slika 4.12 C1, C2); (b) odsustvo hidrodinamičkih pojava u formi očvrsljih kapi u perifernoj zoni, uz dalje prisustvo pukotina na površini (slika 4.12. D1, D2). Titanijumska meta u prisustvu helijuma ponaša se različito u poređenju sa ostalim gasnim atmosferama (npr. vazduh, azot) prvenstveno zbog različitog praga proboja ovih gasova. Prag proboja helijuma je za red veličine veći nego kod azota što čini da je formiranje plazme ispred mete titanijuma teže, što se može objasniti mnogo većom energijom jonizacije za helijum (24,59 eV) u odnosu na azot (14,53 eV). Kao posledica

visoke energije jonizacije, čak i kada je plazma u atmosferi helijuma formirana, ona je skoro potpuno transparentna za lasersko zračenje, tako da je *shielding* efekat manje izražen, što dovodi do direktnog isparavanja mete [6]. Ovo objašnjava pojavu mikrokratera na površini kao i odsustvo hidrodinamičkih efekata koji nastaju usled topljenja [56].

Elementna analiza površine titanijuma u prisustvu helijuma, izvršena EDX spekrometrijom, slika 4.13, je pokazala prisustvo kiseonika u centralnoj ozračenoj zoni, tabela 4.5. Koncentracija kiseonika je veća (19,8 wt %) nego u slučaju neozračenog površine (4,3 wt %). Ovaj rezultat je iznenađujući, ali se može objasniti činjenicom da je došlo do preraspodele kiseonika unutar samog uzorka, ili da je na površini uzorka nagrađen nativni oksid. Optička mikroskopija je pokazala promenu boje ozračenog oblasti u beličastu, karakterističnu za titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ). Ozračivanje je takođe praćeno plazmom crvenkaste boje sa plavičastim rubom.



**Slika 4.12.** SEM analiza neozračenog (A) i ozračenog (B-D) površine titanske mete TEA  $\text{CO}_2$  laserom. (Uslovi ozračivanja: atmosfera helijuma;  $\Phi=28 \text{ J/cm}^2$ ;  $I=100 \text{ MW/cm}^2$ ;  $N=1500$  impulsa). A-neozračenog površina uzorka, B-ceo spot, C1, C2-centar i D1, D2- periferija oštećenja.



**Slika 4.13.** EDX analiza ozračene titanske mete (Uslovi ozračivanja: atmosfera helijuma;  $\Phi=28 \text{ J/cm}^2$ ;  $I=100 \text{ MW/cm}^2$ ;  $N=1500$  impulsa). SEM snimak sa datom lokacijom analize (Spectrum 1) i EDX spektar.

**Tabela 4.5.** EDX analiza ozračene titanske mete (Uslovi ozračivanja: atmosfera helijuma;  $\Phi=28 \text{ J/cm}^2$ ;  $I=100 \text{ MW/cm}^2$ ;  $N=1500$  impulsa).

	O	Ti	Ukupno
Neozračena površina	4,3	95,7	100
Centar ozračene površine (Spectrum 1)	19,8	80,2	100

#### 4.2.6. Rezultati ozračivanja titanijumske mete kratkim laserskim impulsima u ambijentu vakuuma

Interakcija impulsnih lasera uključujući i ugljendioksidni, sa titanijumskom metom u različitim gasnim sredinama na pritisku od jedne atmosfere proučavano je već u literaturi [6], [57], [58], [59], [60]. Međutim, razmatranje ponašanja titanijumske mete u ambijentu vakuuma ili redukovanom gasnom pritisku pri delovanju impulsnog  $\text{CO}_2$  laserskog zračenja nedostaje u literaturi. Upotrebljen je titanijumski uzorak pravouglog oblika dimenzija  $24 \times 16 \times 1 \text{ mm}$ , koji je prethodno pripremljen standardnim metalografskim postupkom. Ozračivanje je izvršeno u vakuumu (na pritisku od 0,01 do 0,1 mbar), pomoću eksperimentalne aparature opisane u glavi 3.4. Energija laserskog impulsa je tipično bila 160 mJ, dok je fluens iznosio  $\sim 50 \text{ J/cm}^2$ , a intenzitet je bio  $\sim 180 \text{ MW/cm}^2$ .

Interakcija  $\text{CO}_2$  lasera sa titanijumom obuhvata seriju složenih procesa poput zagrevanja, topljenja i isparavanja materijala; ekspanzije materijala mete u prostoru; formiranja plazme; kreiranja udarnih talasa u pari i meti; plazma *shielding*, itd. U kontekstu istraživanja razmatrane su morfološke i hemijske promene, kao i generisanje plazme.

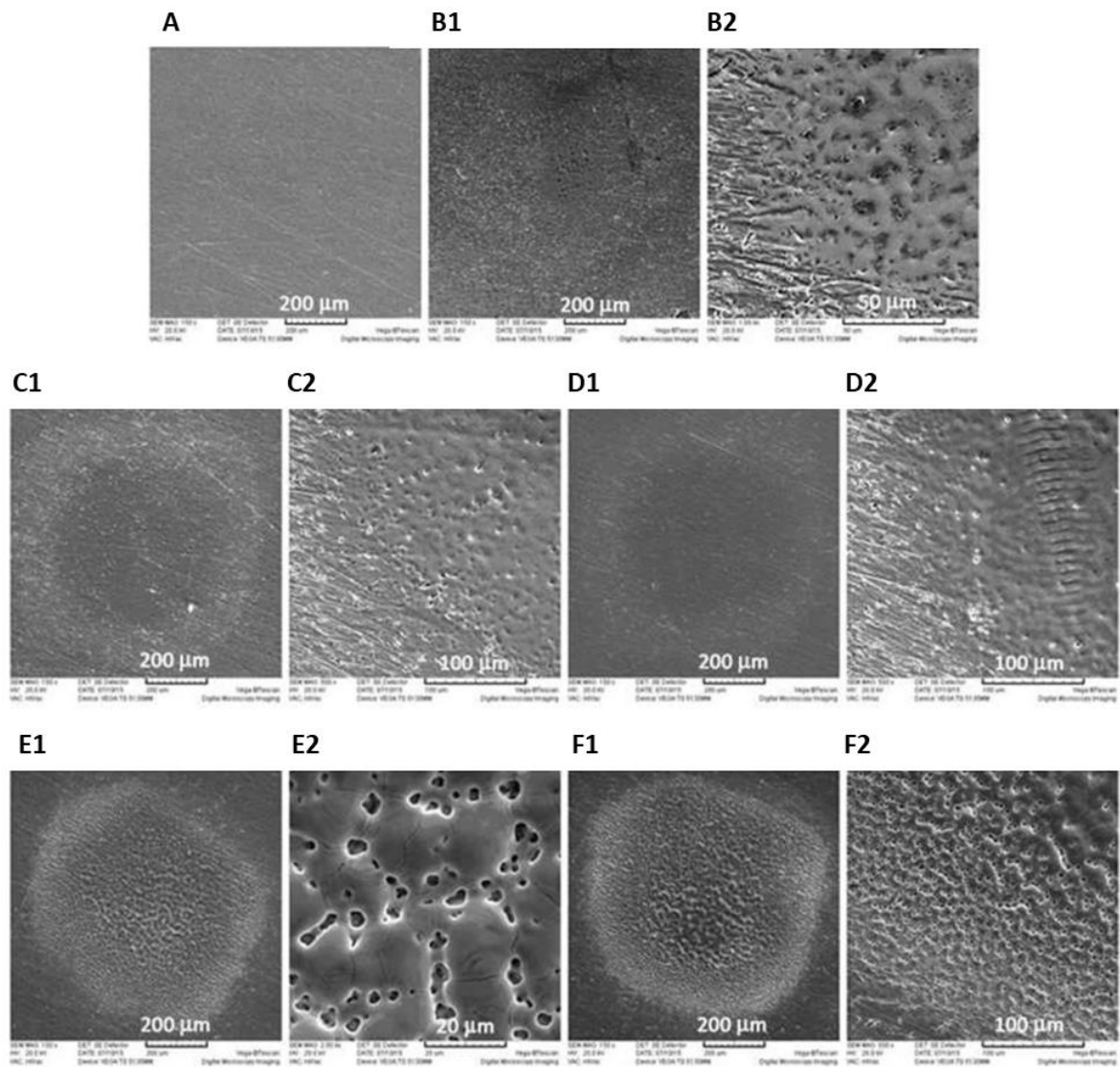
Kako su fluens i intenzitet laserskog zračenja relativno visoki, plazma će se indukovati ispred mete već nakon prvog impulsa, kao i nakon ostalih akumuliranih impulsa. Morfološke promene na titanijumskoj meti u funkciji broja akumuliranih impulsa (pri čemu su ostali uslovi i parametri nepromenjeni), su prikazani na slikama 4.14 (SEM snimci) i 4.15 (analiza optičkim profilometrom). Površinske promene mogu se sumirati u sledećem: (a) pojava površinskog oštećenja (slika 4.14 B, C) koje poprima formu kratera pri većem broju akumuliranih impulsa, slika 4.14 D, E, F; (b) razvoj tečnog rastopa unutar oštećenog regiona, posebno izraženo pri većem broju primenjenih impulsa, slika 4.14 D, E, F. Otopljeni regioni tipično sadrže mikrokratere (mehuriće); (c) formiranje talasaste strukture u centralnoj zoni (slika 4.14, D2). Takođe pojava intenzivnog

pucanja površine (za  $\geq 300$  impulsa) i (d) prisustvo "hallo" efekta nakon 500 impulsa. Kreiranje talasaste strukture nakon 50 impulsa je interesantan fenomen, koji nastaje usled složenih procesa – u jednoj pretpostavci odgovorni su kapilarni talasi koji se generišu kao rezultat delovanja laserskog snopa na metalnu otopljenu površinu. Treba naglasiti da su u pojedinim slučajevima prisutni i mikrokrateri/mehurići na površini. Prisustvo sličnih struktura na metalnim i poluprovodničkim površinama zabeleženo je u literaturi [61], ali za slučaj upotrebe nanosekundnog Nd:YAG lasera. Ovde su mikrokrateri verovatno rezultat intenzivnog i brzog ključanja zagrejane površine a zatim i izuzetno brzog hlađenja, što uzrokuje prisustvo ovakvih "zamrznutih" stanja. Profilometrijska analiza (slika 4.15) ozračene površine pokazala je da su pri nižem broju akumuliranih impulsa ( $\leq 10$ ) promene samo površinske, dok veći broj impulsa ( $\geq 50$ ) rezultuje u oštećenju oblika kratera. Maksimalna dubina oštećenja nakon 300 i 500 impulsa bila je 6 i 9 mikrometara, respektivno, dok je presek oštećenja posedovao konusan oblik.

Hemijske promene na površini praćene su pomoću EDX spektrometra, slika 4.16 i tabela 4.6. Pre ozračivanja EDX analiza pokazala je sledeći sastav: Ti  $\sim 97$  wt %, dopunjeno do 100% sa ugljenikom i kiseonikom (udeo titanijuma potvrđen je ICP-OES analizom). Nakon ozračivanja utvrđeno je: (a) da za manji broj akumuliranih impulsa, elementarni sastav centralne ozračene zone je očuvan sa malim promenama u udelu ugljenika i silicijuma; (b) nakon akumulacije velikog broja impulsa, slika 4.16, hemijski sastav centralnog ozračenog regiona (*Spectrum 1*) ostaje nepromenjen dok je sadržaj kiseonika uvećan na periferiji (*Spectrum 2, 3*). Na bližoj i daljoj periferiji udeo kiseonika je bio uvećan na 11,28 i 12,58 wt %, respektivno.

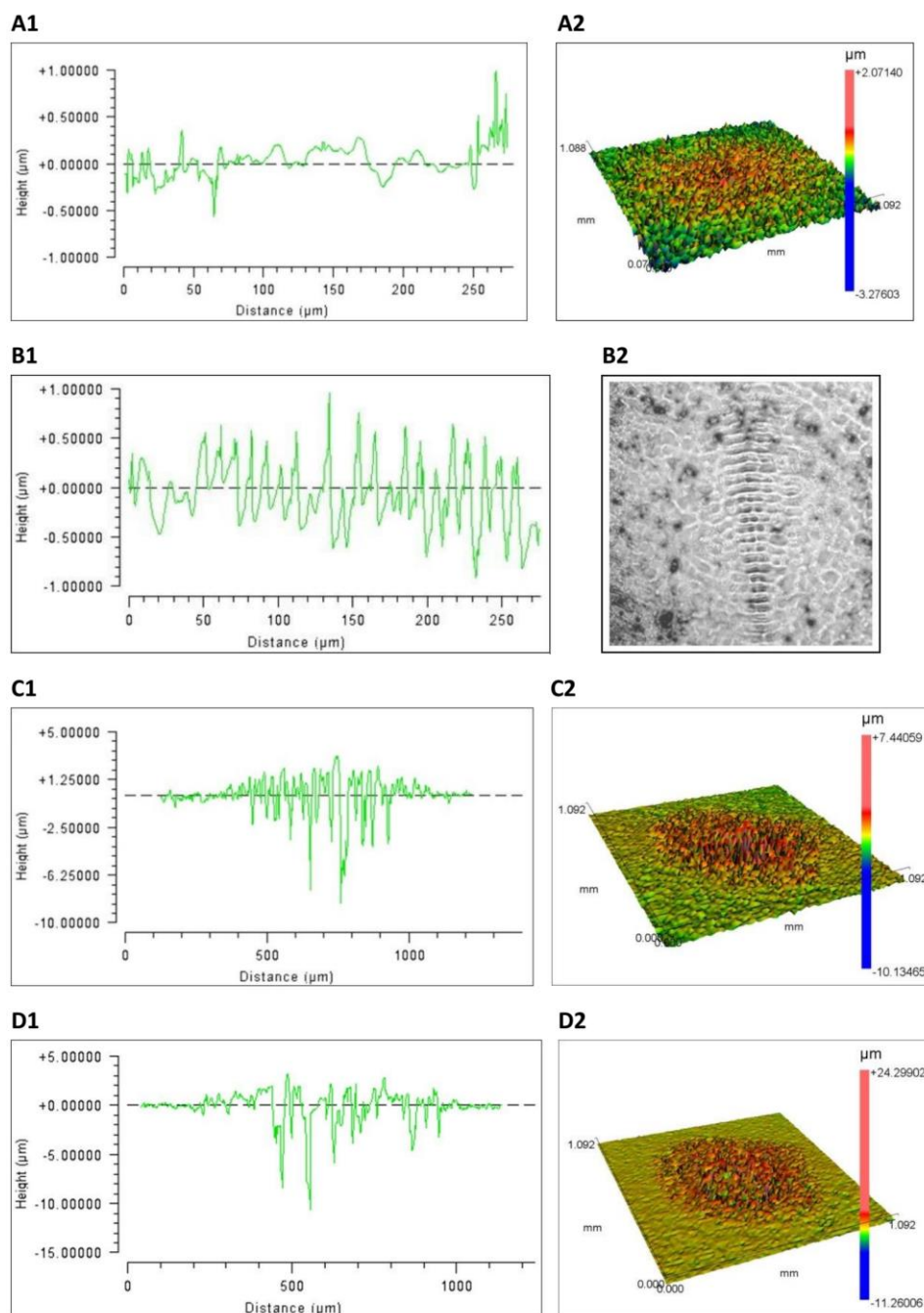
Pri upotrebljenom intenzitetu laserskog zračenja, u ambijentu vakuuma, dolazi do stvaranja plazme beličasto-plave boje. Plazma je bila dužine 5-10 mm i sastojala se iz dva regiona. Plazma bliže meti bila je intenzivno bele boje, tzv. primarna plazma, dok je dalje od mete imala plavičastu boju, tzv. sekundarna plazma, slika 4.17. Plazma kreirana ispred titanijumske mete može interagovati sa površinom putem energetskog transfera i putem hemijskih reakcija. U principu, prisustvo tople plazma dovodi do dodatne ablacije materijala ili površinske modifikacije. Već je rečeno da u slučaju impulsnog TEA CO<sub>2</sub> lasera, zbog dugog trajanja impulsa, plazma *shielding* efekat može biti značajan.

Takođe, u ambijentu vakuuma, proučavana je optička emisija iz plazme nastale ispred titanijumske mete. U ovom slučaju, korišćena je složena apartura opisana u odeljku 3.4. i prikazana na slikama 3.7. i 3.8. Na slici 4.18. je prikazana zavisnost titanijumskih spektralnih linija u spektralnoj oblasti oko 400 nm, u funkciji broja akumuliranih impulsa. Uočeno je da u okviru date spektralne oblasti dominiraju atomske linije titanijuma čiji intenzitet opada sa porastom broja akumuliranih laserskih impulsa. Na spektru nakon jednog impulsa je vidljiva i jonska linija azota ( $\sim 399,5$  nm), koja se kasnije gubi. Verovatno se radi o azotu koji je prisutan samo na površini mete. Spektri plazme su dalje korišćeni za procenu srednje temperature plazme. Treba naglasiti da je na osnovu spektroskopskih proučavanja proračunata elektronska temperatura. Uz pretpostavku lokalne termodinamičke ravnoteže, ekscitaciona temperatura je proračunata iz odnosa intenziteta spektralnih linija (dve atomske linije titanijuma; 399,86 nm, jonizacionog potencijala  $E_i = 3,14$  eV, i 403,05 nm, jonizacionog potencijala  $E_i = 5,21$  eV). Izračunata temperatura iznosi 7535 K (u slučaju prvog impulsa). Temperatura se smanjuje sa svakim narednim laserskim impulsom i bila je značajna za prvih nekoliko impulsa. Nakon 10 laserskih impulsa, temperatura je bila oko 6000 K, i praktično ostaje ista za još nekoliko desetina impulsa. Treba naglasiti da ova temperatura predstavlja prosečne uslove koji vladaju u plazmi, s obzirom da je za snimanje spektara korišćena TISR-LIBS (Time Integrated Space Resolved-Laser Induced Breakdown Spectroscopy) metoda [62]. Pored atomskih linija titanijuma, identifikovane su i njegove jonske linije kao i emisione linije tragova elemenata prisutnih u titanijumu (npr. Fe, Mg, Ca, Al) u drugim spektralnim oblastima. Ovo implicira da se impulsni TEA CO<sub>2</sub> laser može upotrebiti za elementnu analizu titanijuma LIBS metodom.

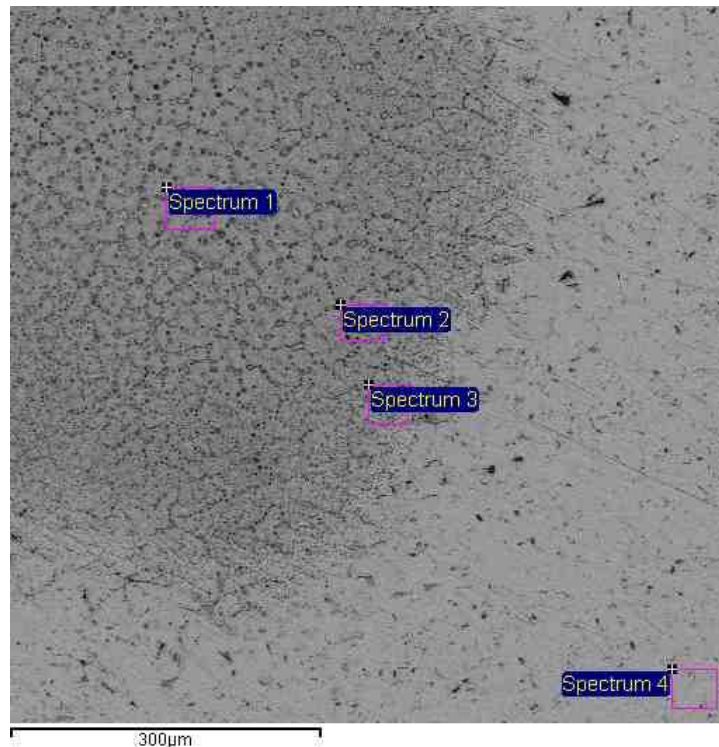


**Slika 4.14.** Izgled modifikovane površine titanijuma nakon delovanja nanosekundnog TEA  $\text{CO}_2$  lasera u ambijentu vakuuma, SEM analiza. Uslovi ozračivanja: Pritisak  $\sim 0,1$  mbar;  $\Phi \sim 50$   $\text{J}/\text{cm}^2$ ;  $I \sim 180$   $\text{MW}/\text{cm}^2$ . A je snimak uzorka pre ozračivanja; B, C, D, E, F su snimci nakon ozračivanja sa 1, 10, 50, 300 i 500 impulsa, respektivno. (B1-F1 ceo spot, B2-D2, F2 periferija, E2 centralna zona).





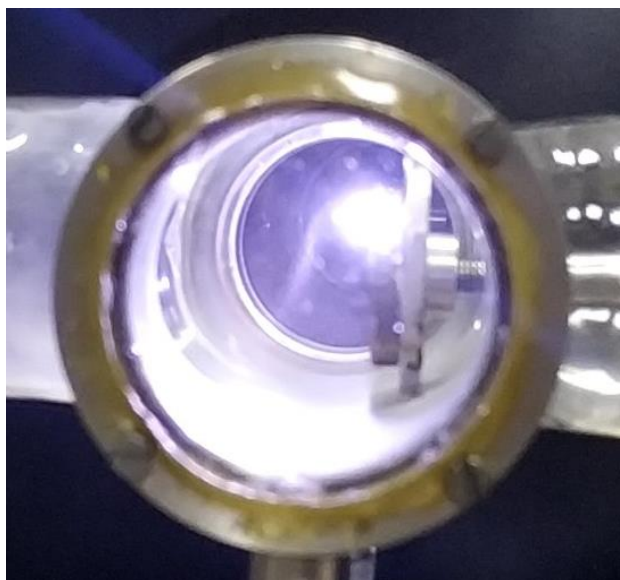
**Slika 4.15.** Profilometrijska analiza površine titanijuma nakon delovanja nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera u ambijentu vakuuma. Uslovi ozračivanja: Pritisak ~ 0,1 mbar;  $\Phi \sim 50 \text{ J/cm}^2$ ;  $I \sim 180 \text{ MW/cm}^2$ . A je uzorak nakon 1 impulsa, B je nakon 50, C nakon 300 i D nakon 500 akumuliranih laserskih impulsa. A1-D1 su snimci 2D poprečnih preseka; A2, C2 i D2 su 3D snimci ozračene oblasti; B2 je optički snimak sa uočljivim površinskim periodičnim strukturama.



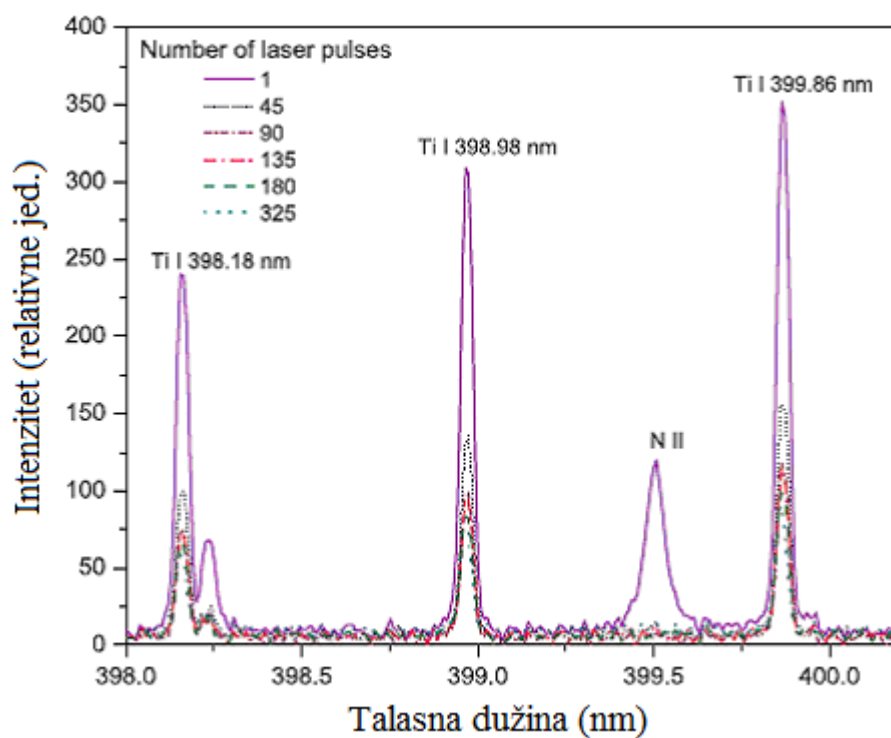
**Slika 4.16.** EDX analiza titanske mete ozračene u ambijentu vakuuma, SEM snimak sa obeleženim lokacijama analize (Uslovi ozračivanja: Pritisak  $\sim 0,1$  mbar;  $\Phi \sim 50$  J/cm<sup>2</sup>;  $I \sim 180$  MW/cm<sup>2</sup>,  $N = 300$  impulsa).

**Tabela 4.6.** EDX analiza ozračene titanske mete u ambijentu vakuuma (Uslovi ozračivanja: Pritisak  $\sim 0,1$  mbar;  $\Phi \sim 50$  J/cm<sup>2</sup>;  $I \sim 180$  MW/cm<sup>2</sup>,  $N = 300$  impulsa).

300 impulsa	Spectrum 1 (centar)	Spectrum 2 (bliža periferija)	Spectrum 3 (dalja periferija)	Spectrum 4 (BLZ)
C	2.52	3.64	3.21	2.45
O	-	11.28	12.58	-
Si	0.61	2.40	0.55	0.70
Ti	96.87	82.69	83.62	96.85



*Slika 4.17. Fotografija plazme indukovane nanosekundnim laserskim zračenjem na meti titanijuma u ambijentu vakuuma.*



*Slika 4.18. Efekat broja laserskih impulsa na emisioni intenzitet spektralnih linija titanijuma. Uslovi ozračivanja: Pritisak  $\sim 0,1$  mbar;  $\Phi \sim 50$  J/cm<sup>2</sup>;  $I \sim 180$  MW/cm<sup>2</sup>.*



### 4.3. Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete ultrakratkim pikosekundnim laserskim impulsima

Ultrakratki laserski impulsi (pikosekundni) imaju dužinu trajanja impulsa između nanosekundnih i femtosekundnih impulsnih lasera, tako da su termalni efekti prisutni ali znatno manje izraženi nego kod nanosekundnih lasera. Ovo je detaljnije razmatrano ranije u glavi 2.5 teze. Kao izvor pikosekundnih laserskih impulsa, tokom eksperimentalnog rada na ovoj doktorskoj disertaciji, korišćen je čvrstotelni impulsnik pikosekundni Nd:YAG laser, koji je detaljnije opisan u glavi 3.2.2, zajedno sa delimično modifikovanom eksperimentalnom postavkom, opisanom u glavi 3.4.

Kao i ranije, interakcija pikosekundnog lasera sa površinom titanijuma zavisi od brojnih parametara: od izlaznih parametara laserskog zračenja poput energije impulsa, intenziteta, talasne dužine, dužine trajanja impulsa, itd., zatim od fizičko-hemijskih karakteristika mete poput apsorbivnosti, zatim ambijentalnih uslova u kojima se realizuje ozračivanje, i drugih. U ovom kontekstu treba ponovo istaći da modifikacija površine značajno zavisi od primenjenog "ambijenta", tj. da li se ozračivanje vrši u gasnoj ili tečnoj fazi.

#### 4.3.1. Rezultati ozračivanja titanijumske mete pikosekundnim laserskim impulsima u atmosferi vazduha

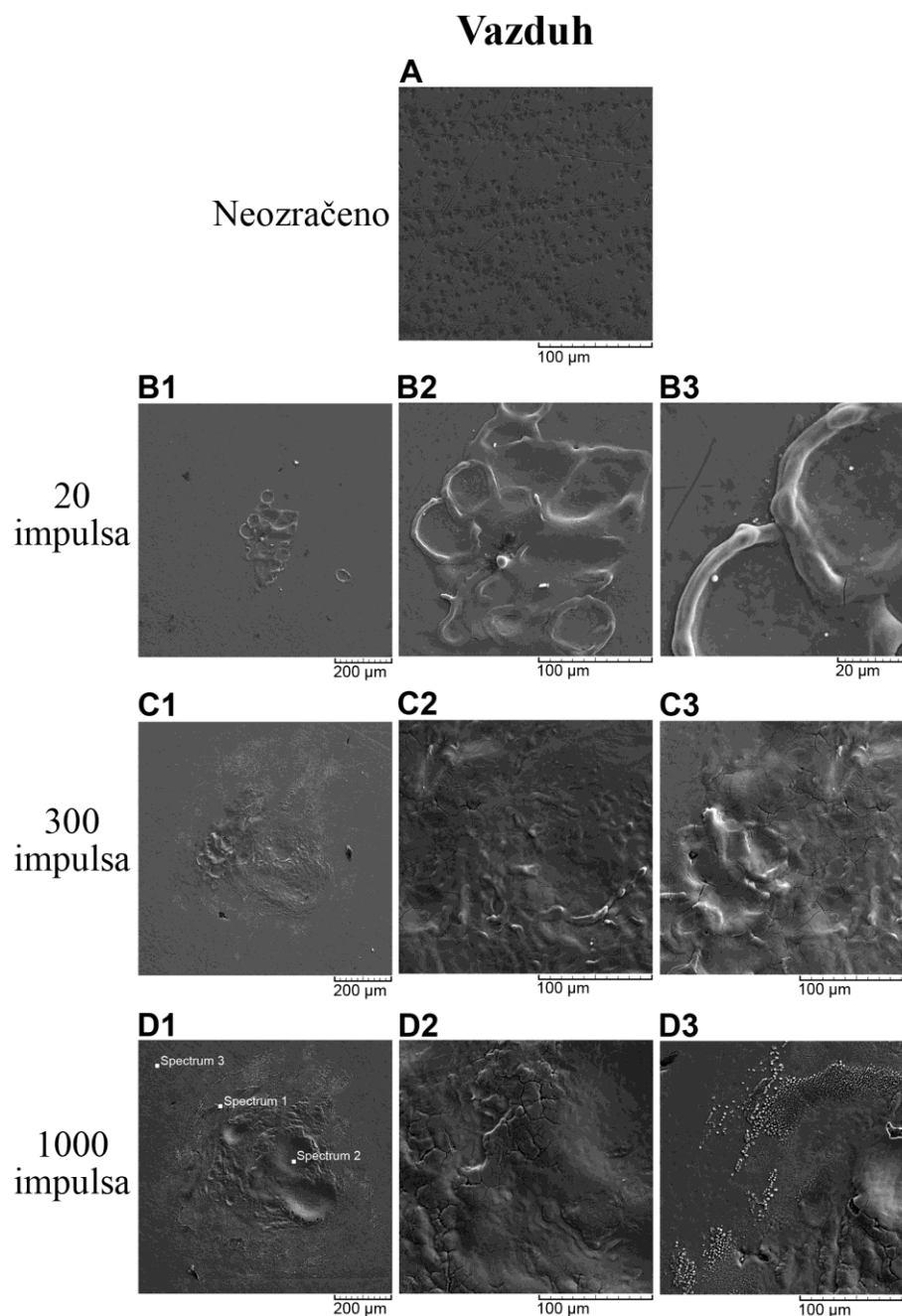
Efekti dejstva pikosekundnog lasera na titanijumsku metu u atmosferi vazduha proučavani su pri energiji laserskog impulsa od 17 mJ, tj. pri fluensu i intenzitetu od  $\sim 10 \text{ J/cm}^2$  i  $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , respektivno. Izgled titanijumske mete pre i nakon ozračivanja prikazan je na slici 4.19. Snimak neozračenog površine titanijuma dat je na slici 4.19 A, i pokazuje srednju hrapavost od približno  $0,1 \mu\text{m}$  što je potvrđeno profilometrijskim merenjem. Takođe na površini su prisutne i slučajno raspoređene brazde čija je širina u intervalu od  $\sim 0,3 \mu\text{m}$  do  $\sim 0,8 \mu\text{m}$ . Nakon laserskog tretmana površine titanijuma promene se mogu sumirati u sledećem: (a) delovanje 20, 300 i 1000 impulsa (slika 4.19 B, C, D) rezultuje u jasnim morfološkim promenama; (b) periferija oštećene oblasti nije dobro definisana - ima difuzni karakter, za razliku od oštećenja nastalih delovanjem nanosekundnog lasera [6]; (c) karakteristike poput mini-kratera su formirane unutar centralne zone za bilo koji broj akumuliranih impulsa (posebno je izraženo za 20 impulsa, slika 4.19 B2); (d) hidrodinamički efekti su prisutni, ali na smanjenom nivou; sa druge strane zabeleženo je intenzivno pucanje u centralnom i perifernom regionu (nakon 1000 impulsa, slika 4.18 D); (e) povećanje broja akumuliranih impulsa rezultuje u pojavi laserski indukovanih periodičnih površinskih struktura (LIPPS, eng LIPSS) na periferiji (slika 4.19 D3).

Dubina i prečnik oštećenja uvećavaju se sa brojem laserskih impulsa, tako da je nakon 1000 akumuliranih impulsa dubina iznosila  $\sim 13 \mu\text{m}$ , a prečnik  $\sim 500 \mu\text{m}$  (slika 4.20). Treba spomenuti da su čak i pri 1000 impulsa na površini prisutni neki mini-krateri unutar oštećene oblasti, što je vidljivo na slici 4.19 D1, i slika 4.19 A, B. Najveća dubina mini-kratera je bila  $12 \mu\text{m}$  (slika 4.20 A, B) dok celokupan presek u aproksimaciji ima trapezoidnu formu (slika 4.20 B – isprekidana linija).

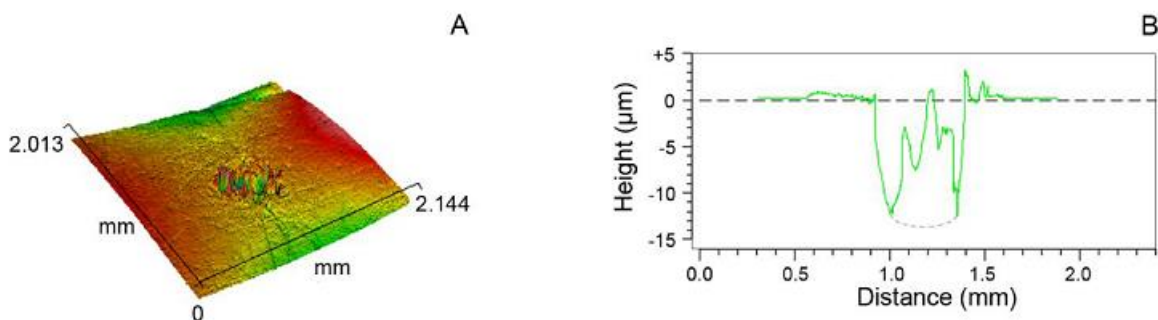
Hemijske promene na površini titanijuma ozračenog u atmosferi vazduha pomoću pikosekundnog Nd:YAG lasera su analizirane pomoću EDX spektroskopije (tabela 4.7, slika 4.19 D1). U načelu, hemijske promene na površini titanijuma mogu se sumirati u sledećem: (a) centralna zona (*Spectrum 2* sa slike 4.19 D1), smanjivanje koncentracije ugljenika i kiseonika nakon 1000 impulsa, u poređenju sa neozračenim regionom (*Spectrum 3* sa slike 4.19 D1). U centru kratera kiseonik nije bio detektovan, što dalje implicira moguće površinsko čišćenje, i postojanje uslova koji ne favorizuju oksidaciju; (b) periferna zona (*Spectrum 1* na slici 4.19 D1), svi elementi prisutni u neozračenju su registrovani. Nakon 1000 impulsa koncentracija ugljenika se smanjuje dok se koncentracija kiseonika drastično uvećava ( $\sim 30$  puta) u odnosu na neozračen region. Sličan

rezultat je dobijen i za 300 akumuliranih impulsa, gde se koncentracija kiseonika uvećava ~20 puta. Ovo povećanje udela kiseonika verovatno se može pripisati: (i) redistribuciji kiseonika već prisutnog u uzorku, i (ii) oksidacionom procesu sa kiseonikom u vazduhu. Prethodni rezultati za centar i periferiju mogu se objasniti preko razlike u distribuciji intenziteta laserskog zračenja, odnosno maksimum temperature je u centru laserskog spota gde je veći intenzitet laserskog zračenja, dok je intenzitet na periferiji manji. Ove razlike u temperaturi utiču i na oksidacione procese, a primetne su i razlike u boji centra, bliže i dalje periferije ozračene zone. Sam centar ima metalnu boju, bliža i dalja periferija su crne i belo-sive boje, što implicira prisustvo titanijumovih oksida ( $Ti_2O_3$  i  $TiO_2$  respektivno). O značaju stvaranja oksida titanijuma na površini metala bilo je već govora ranije. Takođe, treba dodati da nije detektovano nitriranje titanijuma.

Ozračivanje titanijuma pikosekundnim laserom praćeno je stvaranjem plazme ispred mete. Plazma je bila svetlobele boje, i dužine ~6 mm (slika 4.21). Za laserske impulse čije je trajanje u nano- i pikosekundnom domenu, plazma ispred mete može izazvati plazma “shielding” efekat, odnosno plazma apsorbuje deo ulaznog laserskog zračenja.



**Slika 4.19.** SEM analiza površine titanijumske mete nakon ozračivanja pikosekundnim laserom. Sredina vazduh; energija impulsa = 17 mJ (fluens  $\sim 10,0 \text{ J/cm}^2$ ; intenzitet  $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ). A - izgled mete pre ozračivanja, B, C, D - nakon ozračivanja sa 20, 300 i 1000 impulsa. B1, C1, D1 - prikaz celog spota; B2, C2, D2 - centralna oblast; B3, C3, D3 - periferija ozračene oblasti. Oznake Spectrum 1, 2 i 3 na slici D1 (ceo spot za 1000 impulsa) predstavljaju lokacije gde je izvršena EDX analiza data u tabeli 4.7.



**Slika 4.20.** Profilometrijska analiza titanijumske mete. A- 3D i B- 2D izgled oštećenja i poprečni presek nakon ozračivanja laserom sa 1000 impulsa. Vazдушna sredina; energija impulsa ~ 17 mJ (fluens ~10,0 J/cm<sup>2</sup>, intenzitet ~2,5 x 10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup>).

**Tabela 4.7.** Lokalna EDX analiza titanijumske mete ozračene sa 1000 impulsa, u atmosferi vazduha. Lokacije analize (Spectrum 1, 2 i 3) date su na slici 4.19. D1.

1000 impulsa	Spectrum 1 (periferija)	Spectrum 2 (centar)	Spectrum 3 (neozračeno)
<b>C</b>	0.37	0.33	0.41
<b>O</b>	6.24	/	0.20
<b>Ti</b>	93.39	99.67	99.39
<b>Ukupno</b>	100	100	100



**Slika 4.21.** Fotografija plazme indukovane pikosekundnim laserskim zračenjem na meti titanijuma u vazduhu na atmosferskom pritisku.

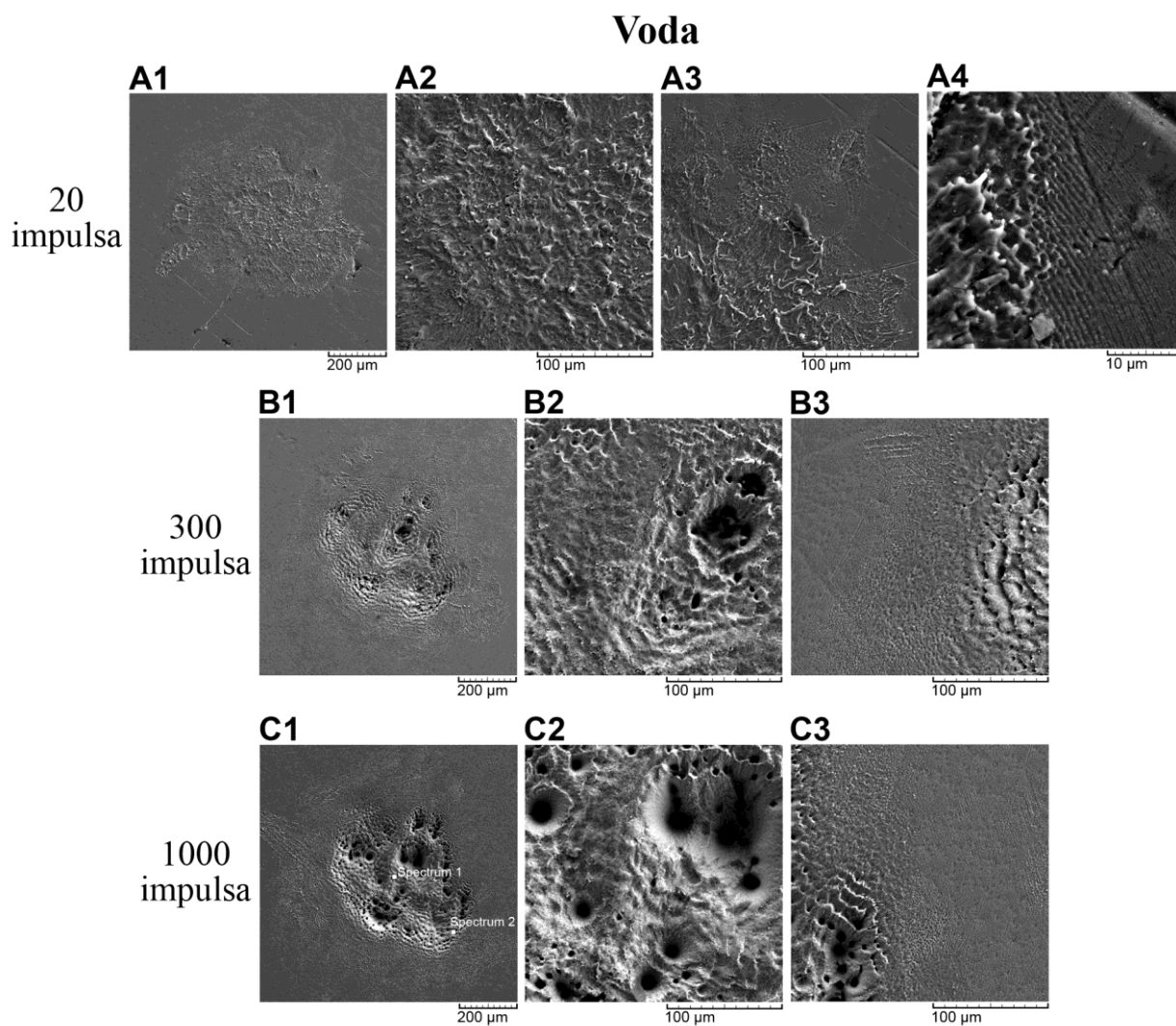
### 4.3.2. Rezultati ozračivanja titanijumske mete pikosekundnim laserskim impulsima u ambijentu vode

Potrebno je naglasiti da je samo u ovom slučaju izvršeno ozračivanje titanijumske mete u vodenoj sredini, iako ova problematika strogo uzevši nije potpuno u kontekstu teze, ali zbog interesantnih potencijalnih primena eksperiment je realizovan. Takođe, dobra je okolnost da se zračenje pikosekundnog Nd:YAG lasera na 1064 nm slabo apsorbuje u vodi, za razliku od izražene apsorpcije zračenja nanosekundnog TEA CO<sub>2</sub> lasera na 10,6 μm. Eksperimentalna postavka u ovom slučaju bila je delimično modifikovana, na način prikazan na slici 3.9 u glavi 3.4. Meta je bila uronjena u sud ispunjen dejonizovanom vodom, tako da je visina stuba tečnosti iznad mete bila ~2 mm. Titanijumska pločica bila je u horizontalnom položaju, dok je lasersko zračenje padalo pod približno pravim uglom.

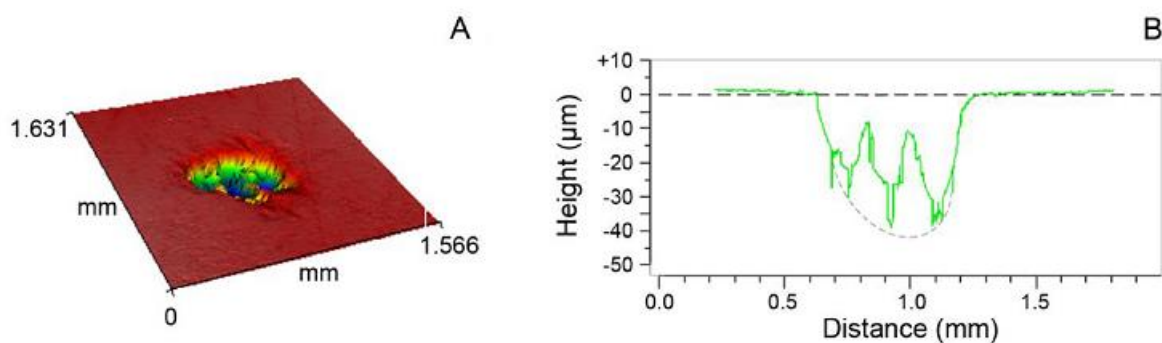
Upotrebjeno je fokusirano lasersko zračenje fluensa ~7,6 J/cm<sup>2</sup>, i intenziteta ~1,9 x 10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup>, odnosno parametri su isti kao i prilikom ozračivanja u vazduhu. Potrebno je naglasiti da titanijum u vodi prilikom delovanja laserskog zračenja generiše nanočestice, najčešće u formi titanijum-dioksida [29].

Površinske morfološke promene i fenomeni izazvani pikosekundnim laserom u vodenoj sredini mogu se opisati u sledećem (slika 4.22): (a) površinsko oštećenje je prisutno za bilo koji broj akumuliranih laserskih impulsa (20, 300, 1000), slika 4.22 A-C; (b) dubina oštećenja na sporadičnim lokacijama uvećava se sa brojem impulsa, slika 4.22 B1, C1. Oštećena površina ima suđerastu formu; (c) granica između ozraćene i neozraćene zone je jasno definisana, a akumulacija izbaćenog materijala na obodu je drastično smanjena, slika 4.22 C1, C3; (d) izražena je pojava LIPSS na periferiji nakon delovanja 20 i 300 impulsa, slika 4.22 A4, B3; (e) kreirana je konfinirana plazma ispred mete u vodi, manjih dimenzija nego prilikom ozračivanja u atmosferi vazduha. U oblasti iznad plazme u vodi, registrovana je pojava mehurića.

Dubina i dijametar oštećenja uvećavaju se sa brojem laserskih impulsa, tako da su pri 1000 impulsa iznosili ~40 i ~550 μm, respektivno (slika 4.23).



**Slika 4.22.** SEM analiza površine titanijumske mete nakon ozračivanja pikosekundnim laserom. Vodena sredina; energija impulsa = 17 mJ (fluens  $\sim 7,6 \text{ J/cm}^2$ ; intenzitet  $\sim 1,9 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ). A, B, C nakon ozračivanja sa 20, 300 i 1000 impulsa. A1, B1, C1 prikaz celog spota; A2, B2, C2 centralna oblast; A3, A4, B3, C3 periferija ozračene oblasti. Oznake Spectrum 1 i 2 na slici C1 (ceo spot za 1000 impulsa) predstavljaju lokacije gde je izvršena EDX analiza data u tabeli 4.8.



**Slika 4.23.** Profilometrijska analiza titanijumske mete. A- 3D i B- 2D izgled oštećenja i njegov presek nakon ozračivanja laserom sa 1000 impulsa. Vodena sredina; energija impulsa  $\sim 17 \text{ mJ}$  (fluens  $\sim 7,6 \text{ J/cm}^2$ ; intenzitet  $\sim 1,9 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ).

**Tabela 4.8.** Lokalna EDX analiza titanijumske mete ozračene sa 1000 impulsa, u ambijentu vode. Lokacije analize (*Spectrum 1* i *2*) date su na slici 4.22 C1.

1000 impulsa	Spectrum 1 (periferija)	Spectrum 2 (centar)	/ (neozračeno)
<b>C</b>	0.47	0.36	0.41
<b>O</b>	6.44	3.13	0.20
<b>Ti</b>	93.07	96.51	99.39
<b>Ukupno</b>	100	100	100

Treba napomenuti da su čak i pri 1000 impulsa prisutni mini–krateri unutar sunderastog oštećenja, slika 4.22 C1, slika 4.23 A, B. Najveća dubina mini-kratera je bila ~40  $\mu\text{m}$ , slika 4.23 A, B, dok presek oštećenja u jednoj aproksimaciji ima eliptičnu formu, slika 4.23 B-isprekidana linija.

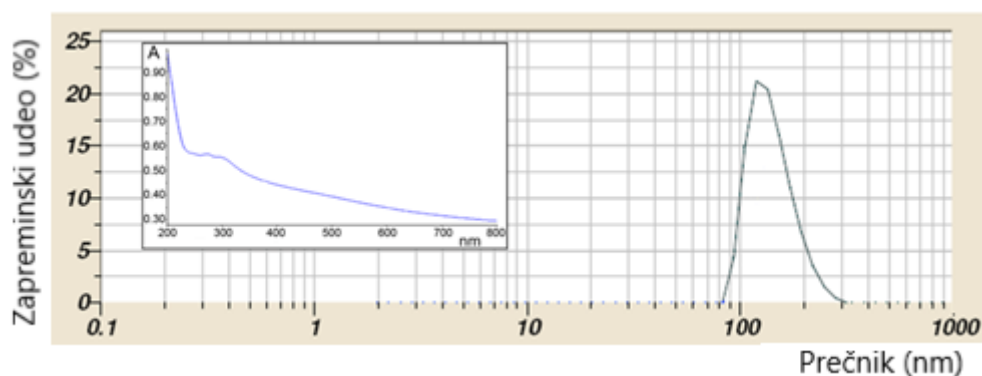
Analiza hemijskog sastava površine titanijumske mete pre i nakon ozračivanja laserom u vodi pokazuje promene sadržaja elemenata. Elementna analiza je izvršena EDX tehnikom, dok su dobijeni rezultati predstavljeni u tabeli 4.8. Analiza je izvršena na pozicijama datim na slici 4.22 C1. Hemijske površinske promene mogu se sumirati u sledećem: (a) u centralnoj zoni (*Spectrum 1* na slici 4.22 C1) dolazi do uvećanja sadržaja O i C u odnosu na neozračenu oblast. U ovom slučaju koncentracija kiseonika i ugljenika bile su povećane ~32 i ~1,2 puta, respektivno. Trebalo bi naglasiti da u ovoj zoni, za razliku od ozračivanja u atmosferi vazduha gde je kiseonik bio odsutan, njegov udeo je relativno visok i iznosi 6,44 wt%. Ovo implicira da voda pospešuje oksidaciju titanijuma; (b) Na periferiji ozračene zone (*Spectrum 2* na slici 4.22 C1, tabela 4.8) registrovani su svi elementi koji su uključeni u neozračenu oblast. Nakon 1000 impulsa, koncentracija ugljenika bila je nešto smanjena u odnosu na neozračenu oblast, dok je koncentracija kiseonika bila još uvek uvećana za faktor ~15. Prisustvo visoke koncentracija kiseonika u centralnoj kao i perifernoj zoni može se pripisati intenzivnoj dekompoziciji molekula vode, a nakon toga reakciji fragmenata vode sa površinom titanijuma. Dekompozicija molekula vode takođe uključuje postojanje OH/H, reaktivnih slobodno-radikalnih vrsta koje dovode do reakcije sa površinom. Ozračena površina ima intenzivno crnu boju u centralnoj zoni i beličasto-sivu boju na periferiji. Crna boja može se pripisati prisustvu i  $\text{TiH}_4$  jedinjenja.

Ozračivanje titanijumske mete bilo je praćeno kreiranjem plazme ispred mete. Plazma je imala beličastu boju i bila je dugačka ~2 mm, dok je njena zapremina bila više konfinirana nego u atmosferi vazduha (dužina plazme u vazduhu je bila ~6 mm).

Generalno, fizičko-hemijski fenomeni koji nastaju pri interakciji pikosekundnog lasera sa metalom titanijumom u vodenoj sredini su veoma složeni [29], [63], [64], [65]. Nakon apsorpcije laserskog zračenja na slobodnim elektronima, termalizacije i prenosa energije na podsistem rešetke, javljaju se brzi ablacioni procesi ukoliko je intenzitet laserskog zračenja dovoljno visok. Za laserske impulse trajanja 40 ps kao u našem eksperimentu, termalni procesi poput termojonske emisije, isparavanja, ključanja i topljenja mogu se odvijati istovremeno sa fotojonizacijom [65]. Proces interakcije takođe uključuje fenomene nastajanja udarnih talasa (“shock waves”) kako u meti tako i u tečnoj sredini, formiranje plazme, pojavu kavitacionih mehura i drugo. Mnogi od ovih fenomena su od velikog značaja za modifikaciju površine, kao i za hemijske procese pri interakciji. Početna plazma se formira ispred mete nakon desetak (ili nekoliko desetina) pikosekundi, i počinje da se širi nakon nekoliko desetina pikosekundi [65]. Tokom ovog procesa deo ulazne laserske energije može se apsorbovati u plazmi ispred mete, preko “plazma shielding” efekta.



Prethodno spomenuti procesi su od izuzetne važnosti za sintezu nanočestica u tečnosti (npr. vodi) putem laserske ablacije. U ovom kontekstu posmatrana je voda nakon ozračivanja sa 1000 impulsa i ona je dobila zamućenu beličasto-plavu boju. Početni rastvor bio je bezbojan/transparentan, a promena boje indicira moguću sintezu titanijumskih nanočestica u vodi. Titanijum u vodi egzistira u formi koloidnog rastvora, dominantno kao titanijum dioksid  $\text{TiO}_2$  [29], [66], [67], [68]. Da bi se izvršila uspešna karakterizacija nanočestica u vodi, potrebno je ostvariti veću koncentraciju, što se ostvaruje uvećanjem vremena ozračivanja mete, odnosno povećanjem broja akumuliranih impulsa. Nakon ove dodatne procedure, odnosno ozračivanja sa 9000 impulsa, rastvor je imao intenzivnu beličasto-plavu boju, karakterističnu za rastvore nanočestica titanijuma. Analiziran je pomoću UV-VIS spektrofotometra i Dynamic Light Scattering (DLS) tehnike. Obe metode potvrđuju prisustvo nanočestica titanijuma (slika 4.24), prevashodno u formi  $\text{TiO}_2$ . Generalno, nanočestice titanijum-dioksida trenutno su od visokog značaja za primene u fotokatalizi, kod optoelektronskih uređaja, gasnih senzora itd. [69].



**Slika 4.24.** Raspedela veličine titanijumskih nanočestica u vodi i odgovarajući UV-VIS spektar (umetnuta slika levo) [29]. Uslovi ozračivanja dati u tekstu.

#### 4.4. Rezultati i diskusija ozračivanja titanijumske mete ultrakratkim femtosekundnim laserskim impulsima

Ultr kratki femtosekundni laserski impulsi imaju dužinu trajanja impulsa kraću od vremena trajanja relaksacionih procesa, tako da su termalni efekti drastično redukovani, a po nekim izvorima i potpuno odsutni. Detaljnije objašnjenje interakcije dato je ranije u glavi 2.6. teze. Kao izvor femtosekundnih laserskih impulsa, tokom eksperimentalnog rada na ovoj doktorskoj disertaciji, korišćen je čvrstotelni impulsni femtosekundni Ti:Safirni laser, koji je detaljnije opisan u odeljku 3.2.3, kao i referenci [30] zajedno sa eksperimentalnom postavkom. Tokom niza ozračivanja femtosekundnim laserom upotrebljena su dva režima, režim visokog intenziteta pri čemu je on iznosio  $I_1 = 5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  (fluens  $\Phi_1 = 300 \text{ J/cm}^2$ ), i režim smanjenog intenziteta sa  $I_2 = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  (fluens  $\Phi_2 = 3 \text{ J/cm}^2$ ).

##### 4.4.1. Ozračivanje u režimu visokog intenziteta laserskog zračenja

U ovom režimu maksimalni intenzitet je postignut na površini uzorka pri fokusiranju laserskog snopa sa pojedinačnom energijom impulsa od 6 mJ. Izgled površine titanijuma pre i nakon ozračivanja sa femtosekundnim laserom dat je na slici 4.25. Površinske promene i fenomeni mogu se opisati u sledećem: (a) pojava oštećenja u obliku kratera, slika 4.25 A1, B, D1, E, F1 sa dubinom koja se uvećava sa povećanjem broja akumuliranih laserskih impulsa. Profilometrijska analiza je pokazala da krateri imaju konusni poprečni presek nakon ozračivanja sa 50 i 100 impulsa. Profilometrijski snimak kratera nastalog nakon 100 laserskih impulsa prikazan je na slici 4.26.

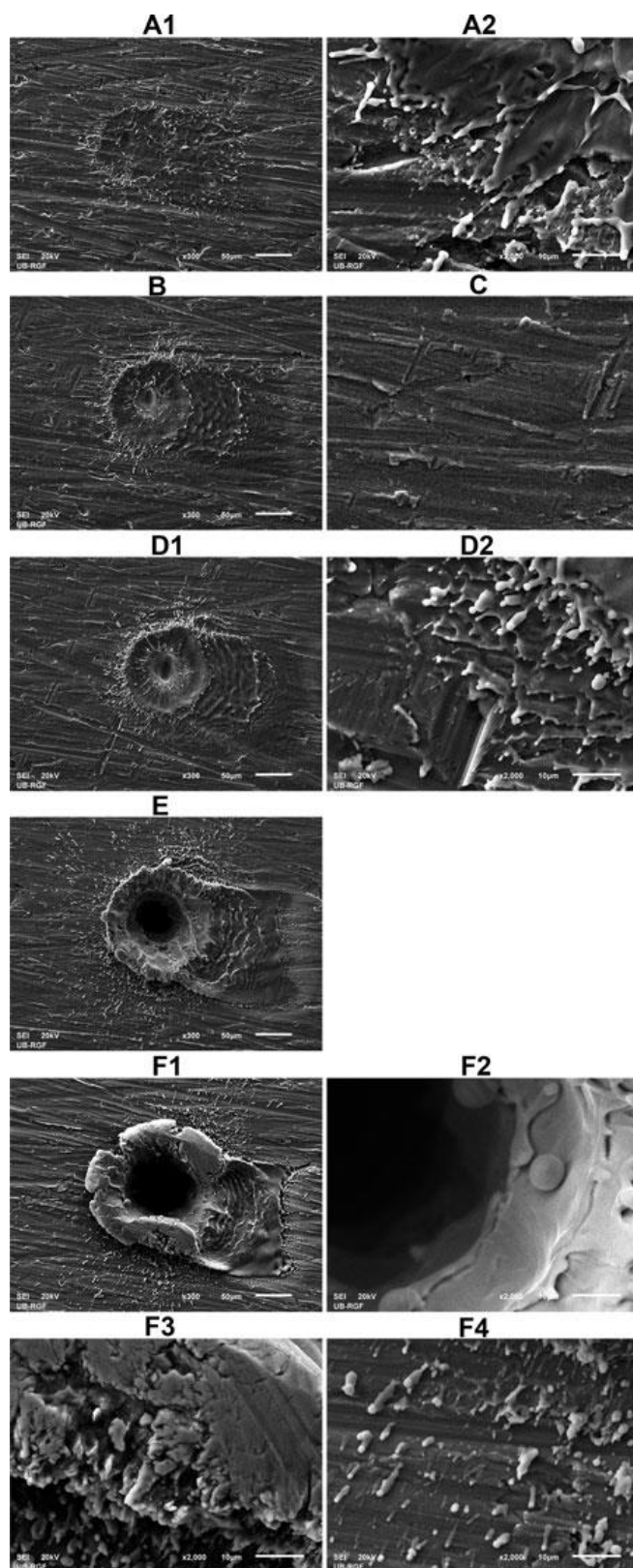


Prisustvo konusnog poprečnog preseka kratera (slika 4.26) nagoveštava odvijanje različitih procesa na površini, posebno pojavu fazne eksplozije [70]; (b) formiranje čvrstih kapi na bližoj i daljoj periferiji kratera čak i nakon delovanja jednog impulsa, slika 4.25 B, D1, E; (c) pojava masivnog nagomilanog materijala na ivici kratera, posebno izraženo nakon 50 i 100 laserskih impulsa, slika 4.25 E, F1 i slika 4.26; (d) pojava plazme konusnog oblika i svetlo-bele boje ispred mete, dužine oko 3 mm.

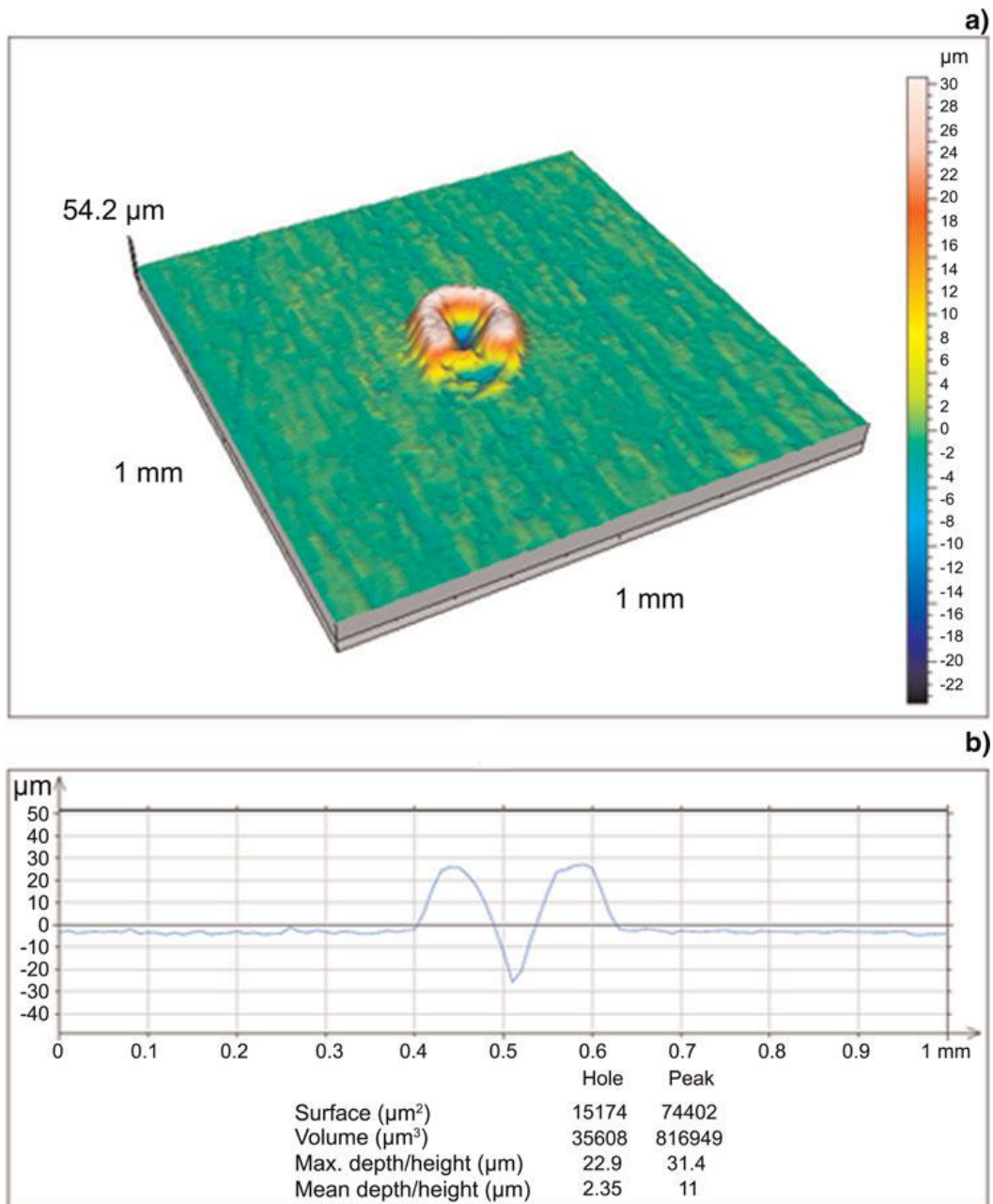
Posebno je razmatrana zavisnost dubine kratera, zapremine kratera i zapremine okolnog materijala od broja akumuliranih impulsa, slika 4.27. Dubina i zapremina (slika 4.27 a) i b)) uvećavaju se do 50 akumuliranih impulsa, a sa daljim uvećanjem broja impulsa dolazi do njihovog smanjenja. Zapremina izbačenog okolnog materijala se konstantno povećava, slika 4.27 c). Ovakva morfologija može se objasniti prostornim profilom snopa, gde centralni deo snopa odgovara najvećoj dubini kratera, dok drugi delovi formiraju okružujuću ivicu. Mehanizmi odgovorni za smanjenje dubine i zapremine kratera sa povećanjem broja impulsa su složeni i u jednoj aproksimaciji su objašnjeni u referenci [71]. Sa povećanjem broja impulsa, povećava se efektivna površina apsorpcije, pa se fluens smanjuje. Nadalje, energija laserskog impulsa se apsorbuje u veoma maloj zapremini zbog malog prečnika snopa femtosekundnog lasera, što stvara pritisak i temperature uporedive sa snažnom eksplozijom.

Ozračivanje titanijumske mete sa fs-laserom u ovom slučaju izvršeno je u vakuumu. Površinska elementna analiza izvršena je EDX spektrometrom pre i nakon ozračivanja, a rezultati su dati u tabeli 4.9. Lokacije na kojima je izvršena analiza date su na slici 4.28. Evidentno je da uzorak titanijuma pre ozračivanja sadrži izvesnu malu količinu ugljenika i kiseonika, tabela 4.9. Nakon ozračivanja zabeleženo je redukovanje udela ovih konstituenata tako da je ugljenik potpuno uklonjen dok je kiseonik sa početnih 3,9 wt% sveden na 0,9 wt%. Ovakvo smanjenje čini površinu titanijuma skoro čistom, što može imati značaja za određene primene [72].

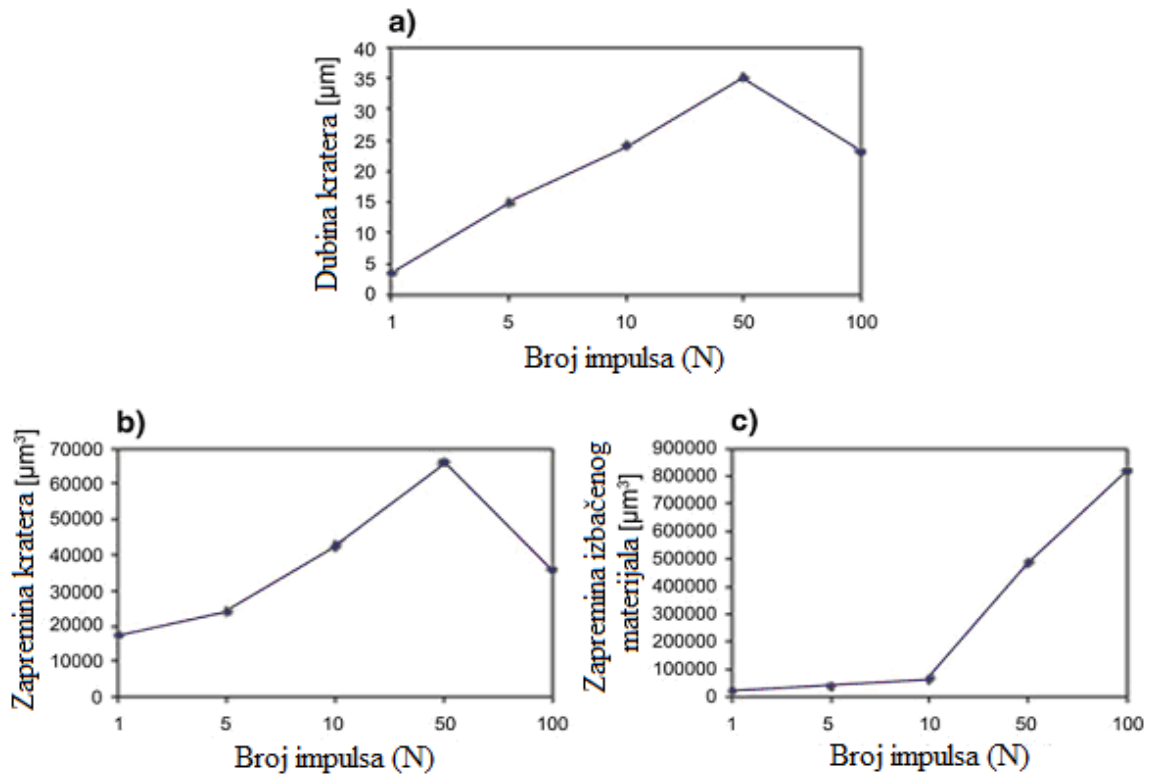
Već je spomenuto da se pri ovakvim velikim intenzitetima laserskog zračenja ispred mete generiše plazma, koja pored ostalog, može biti i izvor mekog X - zračenja [73]. Treba naglasiti da je energija fotona X - zračenja u intervalu 10 – 1000 eV [30]. Prisustvo X - zračenja u blizini mete često ima dodatni efekat dekontaminacije površine.



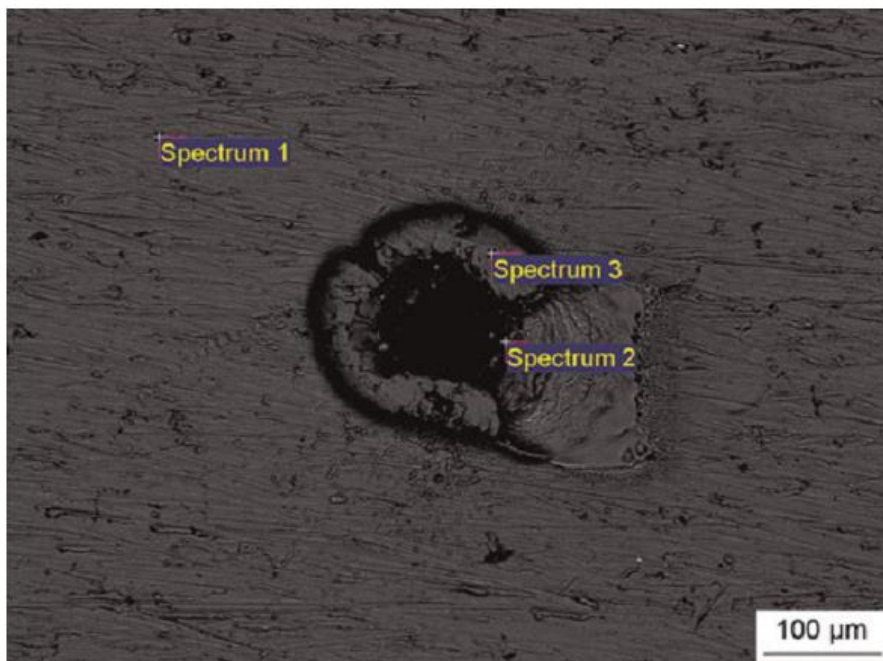
**Slika 4.25.** SEM analiza površine titanijuma nakon ozračivanja femtosekundnim laserom sa različitim brojem akumuliranih impulsa. Ambijent vakuuma;  $I_1 = 5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_1 = 300 \text{ J/cm}^2$ . A, B, D, E, F - nakon ozračivanja sa 1, 5, 10, 50 i 100 impulsa, respektivno. C – izgled mete pre ozračivanja. A1, B, D1, E, F1 – prikaz celog spota, A2, D2, F2, F3, F4 – snimak periferije.



**Slika 4.26.** 3D-(a) i 2D- izgled (b) kratera i njegovog poprečnog preseka nakon ozračivanja titanijumskog uzorka sa 100 akumuliranih laserskih impulsa (profilometrijska analiza). Ambijent vakuuma;  $I_1 = 5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_1 = 300 \text{ J/cm}^2$ .



**Slika 4.27.** Dubina kratera (a), zapremina kratera (b) i zapremina izbačenog materijala (c) u funkciji broja akumuliranih laserskih impulsa. Ambijent vakuuma;  $I_1 = 5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_1 = 300 \text{ J/cm}^2$ .



**Slika 4.28.** SEM snimak površine titanijuma sa označenim mestima izvršene EDX analize nakon ozračivanja sa 100 laserskih impulsa. Ambijent vakuuma;  $I_1 = 5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_1 = 300 \text{ J/cm}^2$ . Spectrum 1 – neozračena zona; Spectrum 2 i 3 – rub kratera.

**Tabela 4.9.** Lokalna EDX elementna analiza ozračene površine. Lokacije na kojima je izvršeno merenje su prikazane na slici 4.28. Spectrum 1 – neozračena zona; Spectrum 2 i 3 – ivica kratera.

Element	Spectrum 1 [wt%]	Spectrum 2, 3 [wt%]
C	1.0	0.0
O	3.9	0.9
Al	0.1	0.1
Ti	95	99
Total	100	100

#### 4.4.2. Ozračivanje u režimu redukovano intenziteta laserskog zračenja

Modifikacija površine titanijuma redukovanim intenzitetom laserskog zračenja je prikazana na slici 4.29. Pri ovom ozračivanju laserska energija je atenuirana 100 puta. Uzorak je ozračen fokusiranim laserskim snopom energije impulsa od 0,06 mJ, pa je odgovarajući fluens  $\Phi_2$  iznosio 3 J/cm<sup>2</sup> (ekvivalentni intenzitet je  $I_2 = 5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>). Površinske promene i fenomeni nakon ozračivanja mogu se opisati u sledećem: (a) pojava kratera posebno izražena nakon 50 i 100 impulsa; (b) smanjivanje hidrodinamičkih efekata poput očvrsljelih kapi, uz pojavu periodičnih površinskih struktura (PPS, PSS), izuzev za ozračivanje sa 1 i 5 impulsa, slika 4.29 B2, C3, D3; (c) pojava nagomilanog izbačenog materijala na ivici kratera posebno je izražena nakon 50 i 100 impulsa, slika 4.29 C1, D1; (d) plazma ispred mete se kreira i pri ovako smanjenom intenzitetu laserskog zračenja, ali nije intenzivna kao u slučaju visokog intenziteta.

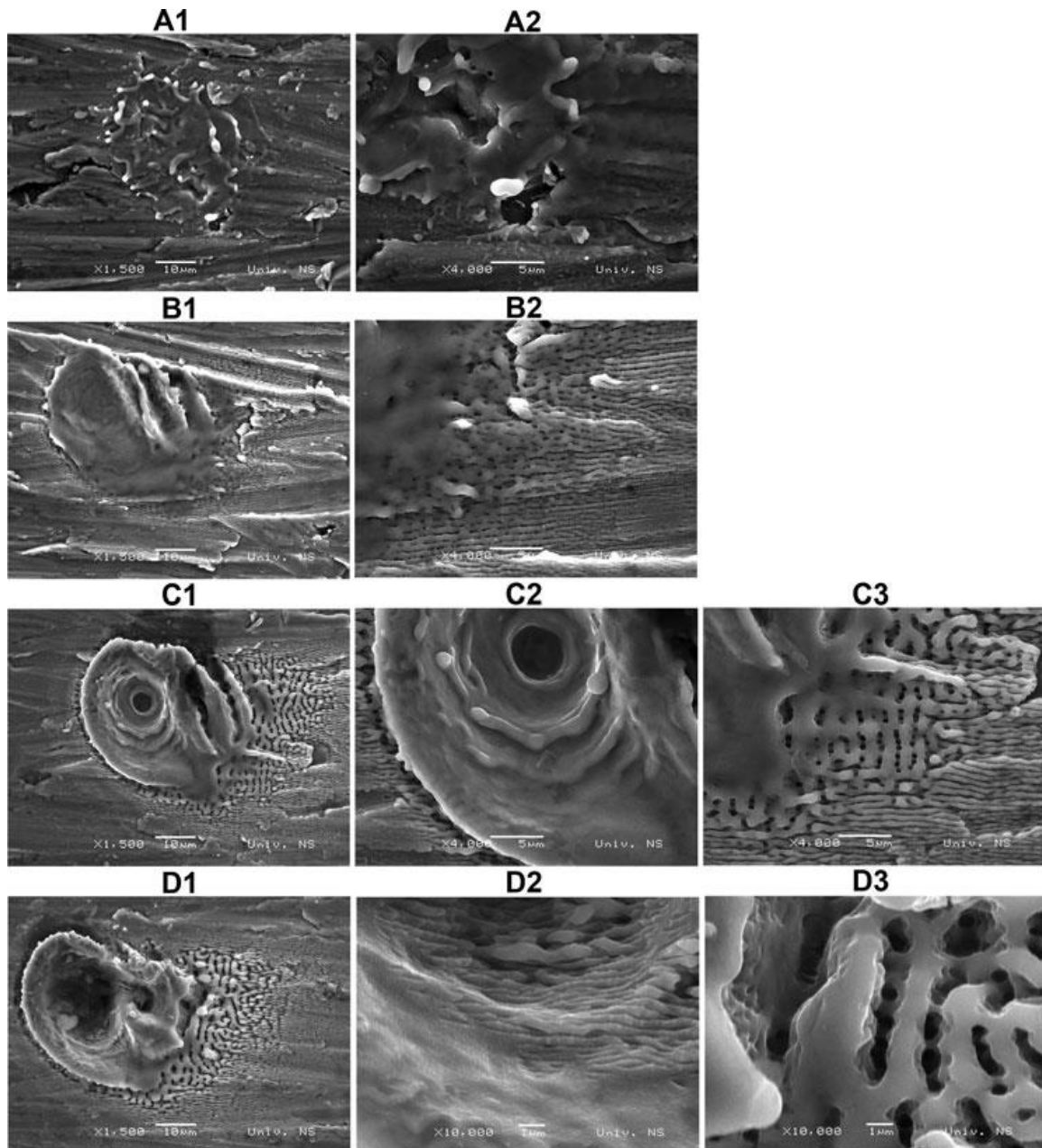
SEM snimci pokazuju da krateri dobijeni pri ovako sniženom intenzitetu imaju manje izražen rub (od izbačenog materijala), bez vidljivog pucanja. Razmatrajući unutrašnjost kratera može se konstatovati prisustvo izvesnih hidrodinamičkih efekata, i “talasanje” materijala, posebno nakon 100 impulsa, slika 4.29 C2, D2. Periodične površinske strukture, slika 4.29 B2, C1, C3, D1, D3 javljaju se nakon 10 i više akumuliranih impulsa. Ove strukture su karakteristične za ovaj niži intenzitet, dok su odsutne pri velikom intenzitetu laserskog zračenja. Periodične površinske strukture imaju periodičnost (rastojanje između dve sukcesivne brazde) od 1 do 2  $\mu$ m, slika 4.29 C3. Prisustvo periodičnih površinskih struktura povećava hrapavost površine materijala koja može biti važna za biointegraciju medicinskih implanta [74].

Hemijski, odnosno elementni sastav ozračene površine utvrđen je EDX metodom, i prikazan je u tabeli 4.10. Lokacije izvršene EDX analize su prikazane na slici 4.30. Može se zaključiti da, slično kao i prilikom ozračivanja visokim laserskim intenzitetom, u ovom slučaju dolazi do “čišćenja” površine, tj. umanjenja koncentracije ugljenika i kiseonika, tabela 4.10, u području gde je delovalo lasersko zračenje.

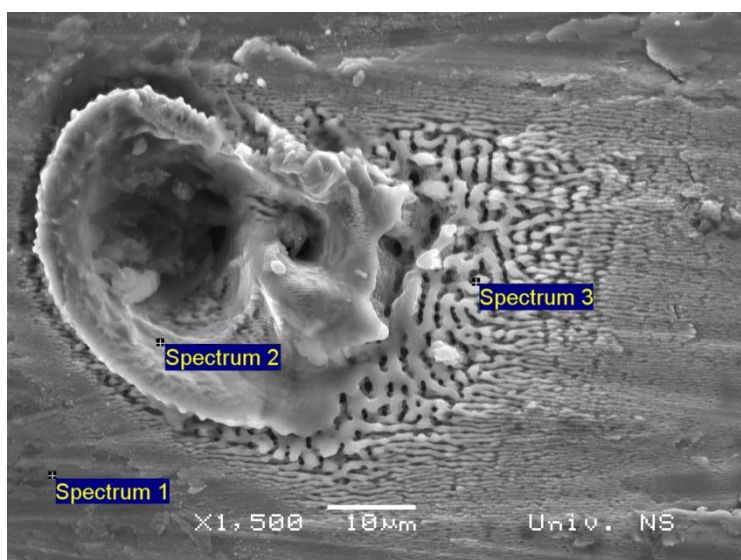
Generalno, proučavanje materijala pri delovanju ovako visokih intenziteta laserskog zračenja, reda  $10^{13} - 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, je trenutno od visokog interesa. Modifikacija materijala pri prethodnim intenzitetima je nedovoljno poznata u literaturi. Uopšteno postoje tri režima koja se razmatraju pri interakciji lasera sa metalima, u zavisnosti od intenziteta laserskog zračenja: (a) režim niskog intenziteta, gde je  $I \sim 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>; (b) režim visokog intenziteta, gde je  $I \sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>; (c) i režim ultra-visokog intenziteta, gde je  $I \sim 10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> [31]. U svim spomenutim režimima dolazi do ablacije mete, ali nivo jonizacije je različit – u prvom slučaju jonizacija je



relativno niska, dok u drugom i trećem režimu dostiže 95 i 100 %. Treba napomenuti da i u slučaju delovanja femtosekundnog lasera njegovo zračenje se apsorbuje na slobodnim elektronima u provodnoj zoni metala. Energija se deponuje u oblasti tankog sloja, a zatim se transportuje u materijal putem elektronske termalne kondukcije i difuzionim procesima. Ovi procesi su ranije detaljno opisani u glavi 2.6 teze.



**Slika 4.29.** SEM analiza površine titanijuma nakon ozračivanja femtosekundnim lasersom pri redukovanom intenzitetu zračenja i različitom broju akumuliranih impulsa. Ambijent vakuum;  $I_2 = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_2 = 3 \text{ J/cm}^2$ . A, B, C, D – nakon ozračivanja sa 5, 10, 50 i 100 laserskih impulsa. A1, B1, C1, D1 – ceo spot, C2 i D2 – centar, A2, B2, C3, D3 – periferija.



**Slika 4.30.** SEM snimak titanijuma sa označenim lokacijama EDX analize, nakon 100 laserskih impulsa. Ambijent vakuum;  $I_2 = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ;  $\Phi_2 = 3 \text{ J/cm}^2$ . Spectrum 1 – neozračena površina; Spectrum 2 – rub kratera; Spectrum 3 – periferija.

**Tabela 4.10.** Lokalna EDX elementska analiza ozračene površine. Lokacije na kojima je izvršeno merenje su prikazane na slici 4.30. Spectrum 1 – neozračena zona; Spectrum 2 – rub kratera; Spectrum 3 – periferija (PPS).

Element	Spectrum 1 [wt%]	Spectrum 2 [wt%]	Spectrum 3 [wt%]
C	1.0	0.1	0.5
O	3.9	0.8	1.4
Al	0.1	0.1	0.1
Ti	95	99	98
Total	100	100	100

## 5. ZAKLJUČAK

---

Ova doktorska teza posvećena je proučavanju interakcije impulsnih lasera koji emituju zračenje u nanosekundnom, pikosekundnom i femtosekundnom vremenskom domenu sa metalnom metom od čistog titanijuma. Titanijum, kao metal sa izuzetnim fizičko-hemijskim i mehaničkim karakteristikama, trenutno ima širok spektar primena u visokim tehnologijama različitih grana industrije sa trendom daljeg porasta primena u budućnosti. On je posebno značajan u biomedicinskom inženjerstvu, gde je zbog svoje visoke biokompatibilnosti i specifične čvrstoće, najvažniji materijal u izradi implantanata - koštanih pločica, zglobnih, dentalnih implantanata. Međutim, mnogobrojne studije su pokazale da površinska struktura titanijuma ima veoma važnu ulogu u prirodi interakcije između materijala i okoline, tj. optimizacija njegove hrapavosti i površinske topografije neophodna je za poboljšanje aplikabilnosti. Iako postoji više metoda za modifikaciju površina u cilju dobijanja željenih svojstava, zahvaljujući unikatnim osobinama laserskog zračenja ali i ubrzanom tehnološkom razvoju inovativnih laserskih sistema, laserska modifikacija se smatra za najperspektivniju metodu modifikacije.

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio proučavanje površinskih modifikacija titanijuma pod dejstvom prethodno spomenutih impulsnih lasera, u različitim ambijentalnim uslovima. Istraživanja realizovana u okviru ove disertacije su pokazala da delovanje impulsnih laserskih sistema koji se razlikuju po dužini trajanja impulsa i radnoj talasnoj dužini, dovodi do značajno različitih promena površinske morfologije i strukture mete titanijuma ali i do izraženih varijacija hemijskog sastava na ozračenju površini. Mnogi od ovih rezultata prvi put su spomenuti u literaturi i kao takvi daju nove informacije u sagledavanju mogućnosti za primenu lasera za modifikaciju titanijumske mete, stoga oni mogu imati značaj ne samo za fundamentalna istraživanja, već i za praktične primene.

U toku višegodišnjeg rada na izradi teze i na osnovu detaljne analize dobijenih rezultata, može se reći da je cilj istraživanja u potpunosti realizovan. Za realizaciju cilja korišćene su složene, visoko-sofisticirane aparature koje su uključivale brojne uređaje, gde su ključnu ulogu imali primenjeni laseri: nanosekundni TEA CO<sub>2</sub> laser (laserski impuls se sastoji od početnog "pika" i "repa"; dužina pika je ~ 100 ns, trajanje repa ~ 2 μs, radna talasna dužina 10,6 μm), pikosekundni Nd:YAG laser (trajanje impulsa ~40 ps, radna talasna dužina 1064 nm) kao i femtosekundni Ti:Sapphire laser (trajanje impulsa ~ 60 fs, radna talasna dužina 800 nm). Upotrebljeni intenziteti laserskog zračenja su bili u širokom domenu, od 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup> (CO<sub>2</sub> laser), preko 10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup> (Nd:YAG laser) do 10<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup> (Ti:Sapphire laser). Ozračivanje titanijumske mete je izvršeno u ambijentima različitih gasova, kao i u ambijentu vakuuma, i u tečnoj/vodenoj sredini. Od gasova upotrebljavani su vazduh, azot, kiseonik, ugljen-dioksid i helijum. Eksperimentalno je potvrđeno da za upotrebljeno lasersko zračenje, promena sredine ključno utiče na hemijske i morfološke promene ozračenju površine titanijuma. Karakterizacija ozračenih površina titanijumskih meta vršena je savremenom mernom opremom poput skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energijski disperzivne spektroskopije (EDX) i optičke interferencione profilometrije. Sve nastale morfološke, strukturne i fizičko-hemijske promene na površinama ozračenih meta detaljno su ispitane i objašnjene. I na kraju, rezultati istraživanja dobijeni u okviru ove disertacije su publikovani u najjavnijim naučnim časopisima iz ove oblasti. Takođe, rezultati su prezentovani i na prestižnim međunarodnim skupovima.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, grupisano prema vrsti primenjenog laserskog zračenja, mogu se izvesti sledeći zaključci:



- Pri interakciji nanosekundnog laserskog zračenja impulsnog CO<sub>2</sub> lasera, povećanje broja akumuliranih impulsa dovodi do povećanja prečnika i dubine oštećene zone tj. kratera. Ozračivanje titanijuma u različitim sredinama (atmosfera vazduha, ugljen-dioksida, kiseonika, azota, helijuma, i u ambijentu vakuuma) pokazuju ključan uticaj sredine na morfološke i hemijske promene na površini mete. Prosečna koncentracija kiseonika u modifikovanoj zoni mete pokazala je rast u svim sredinama (osim delimično u vakuumu), što se može smatrati posledicom formiranja oksida. U atmosferi azota, EDX analiza je pokazala da na “kupastim” strukturama nema prisustva kiseonika, već je identifikovan samo azot, što ukazuje na prisustvo titanijum-nitrida. Ozračivanje u atmosferi ugljen-dioksida pokazalo je prisustvo mikrokratera u centralnoj ozračenoj zoni što se može objasniti intenzivnom ključanju zagrejanje površine a zatim veoma brzom hlađenju što uslovljava postojanje ovih „zamrznutih stanja“, dok je EDX analiza pokazala da nije došlo do formiranja titanijum-karbida na površini. Generalno, može se zaključiti da se primenom nanosekundnog laserskog zračenja može efikasno povećati hrapavost površine titanijuma, kao i dobiti titanijum-oxid i titanijum-nitrid u ozračenim zonama. Ovi procesi formiranja površinskih filmova oksida dovode do povećanja biokompatibilnosti, bioaktivnosti i adhezije titanijumskih implanata. Plazma koja se formira tokom interakcije ima dodatni sterilizujući efekat na metu titanijuma. Takođe, spektroskopska analiza optičke emisije iz laserski indukovane plazme može se koristiti za kvalitativnu i kvantitativnu analizu “nečistoća” prisutnih u titanijumskoj meti. U ambijentu vakuuma optička emisija indukovane plazme pokazala je prisustvo atomskih i jonskih linija titanijuma u spektru, kao i emisione linije elemenata u tragovima (Fe, Mg, Ca, Al). Takođe, uočeno je da u okviru date spektralne oblasti dominiraju atomske linije titanijuma čiji intenzitet opada sa porastom broja akumuliranih laserskih impulsa. Iz odnosa intenziteta dve atomske linije titanijuma procenjena je prosečna ekscitaciona temperatura u plazmi. U slučaju prvog impulsa temperatura je oko 7500 K i smanjuje se sa svakim narednim laserskim impulsom, posle 10 laserskih impulsa, temperatura je bila oko 6000 K, i praktično ostaje ista za još nekoliko desetina impulsa.
- Ozračivanje pikosekundnim laserskim impulsima u atmosferi vazduha i u vodenoj sredini dovelo je do sledećih promena: površina i dubina oštećene oblasti veće su u vodi nego u vazduhu; periferija oštećenja ima difuzni karakter u vazduhu, uz prisustvo hidrodinamičkih efekata i pukotina. Ozračivanjem u ambijentu vode ostvaruje se veća hrapavost površine. Laserski indukovane površinske periodične strukture registrovane su prilikom ozračivanja u obe sredine. Ove strukture mogu imati poseban značaj u biomedicini jer žive ćelije pokazuju težnju da se orijentišu duž njihovog pravca prostiranja. Prilikom ozračivanja u obe sredine, ispred mete je formirana laserski indukovana plazma, koja je bila više konfinirana u vodi. Promene hemijskog sastava površine se razlikuju u zavisnosti od sredine ozračivanja; u vodenoj sredini dolazi do izraženije oksidacije, tako u centralnoj zoni kratera, nakon ozračivanja u vazduhu, nije registrovano prisustvo kiseonika, dok nakon ozračivanja u vodi koncentracija kiseonika u centru je relativno velika. Takođe, ozračivanje pikosekundnim laserom u ambijentu vode omogućava formiranje laserski sintetisanih nanočestica titanijum-dioksida. Dimenzije ovako dobijenih nanočestica su u strogoj korelaciji sa primenjenim parametrima laserskog zračenja dok njihova koncentracija u vodi zavisi od dužine ozračivanja. Ova “zelena” metoda za lasersku sintezu nanočestica otvara prostor za dalja istraživanja u veoma aktuelnoj oblasti nano-tehnologija.

- Studija interakcije femtosekundnog laserskog zračenja sa titanijumskom metom u ambijentu vakuuma, u zavisnosti od primenjenog intenziteta zračenja, pokazala je sledeće morfološke promene: tretman sa zračenjem visokog intenziteta dovodi do formiranja dubokog kratera već nakon nekoliko impulsa, dok pri smanjenom intenzitetu laserskog zračenja dolazi do formiranja kratera tek nakon većeg broja impulsa. Dubina i zapremina kratera uvećavaju se do 50 akumuliranih impulsa, a sa daljim uvećanjem broja impulsa dolazi do njihovog smanjenja. Posebno je interesantno da se nakon 50 i 100 primenjenih laserskih impulsa na meti titanijuma formiraju strogo orijentisane periodične površinske strukture na periferiji kratera. Prisustvo kratera i periodičnih površinskih struktura ima potencijalnu primenu u mašinskoj industriji i biomedicini. Takođe, hemijska analiza ozračene mete pokazala je lokalno čišćenje površine uzrokovano visokim intenzitetima laserskog zračenja tako da je dobijen skoro čist titanijum. Plazma dobijena femtosekundnim laserskim zračenjem pokazala je emisiju u rendgenskoj spektralnoj oblasti što može biti interesantno za dalja istraživanja.

Imajući u vidu rezultate prezentovane u ovoj doktorskoj disertaciji, može se zaključiti da se svi razmatrani laserski sistemi mogu uspešno koristiti za efikasne i beskontaktne površinske modifikacije titanijumske mete. Varirajući uslove i ambijent ozračivanja uz kombinaciju nano-, piko-, femtosekundnih laserskih impulsa mogu se dobiti efekti od značaja za primenu u nauci, biomedicini, mašinskoj, vazduhoplovnoj, kosmičkoj i hemijskoj industriji. Rezultati ove disertacije poslužiće kao polazna tačka za planirana in vivo i in vitro istraživanja sa ciljem utvrđivanja uticaja parametara primenjenog laserskog zračenja na reakciju živih ćelija i tkiva na laserski modifikovanu površinu implanta od titanijuma.

## 6. LITERATURA

---

- [1] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, 2011.
- [2] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, “Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 63 (1996) 109-115.
- [3] C. Momma, B. Chichkov, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, “Short-pulse laser ablation of solid targets”, *Opt. Commun.* 129 (1996) 134-142.
- [4] K. M. Tanvir Ahmmed, C. Grambow, A. M. Kietzig, “Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining”, *Micromachines* 5 (2014) 1219-1253.
- [5] D. Von Der Linde, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, “Laser-solid interaction in the femtosecond time regime”, *Appl. Surf. Sci.* 109 (1997) 1-10.
- [6] J. Ciganovic, J. Stasic, B. Gakovic, M. Momcilovic, D. Milovanovic, M. Bokorov, M. Trtica, “Surface modification of the titanium implant using TEA CO<sub>2</sub> laser pulses in controllable gas atmospheres - Comparative study”, *Appl. Surf. Sci.* 258 7 (2012) 2741-2748.
- [7] J. Ciganovic, S. Zivkovic, M. Momcilovic, J. Savovic, M. Kuzmanovic, M. Stoiljkovic, M. Trtica, “Laser-induced features at titanium implant surface in vacuum ambience”, *Opt. Quantum Electron.* 48 2 (2016) 133 1-8.
- [8] J. Ciganovic, P. Matavulj, M. Trtica, J. Stasic, J. Savovic, S. Zivkovic, M. Momcilovic, “Pulsed TEA CO<sub>2</sub> Laser Irradiation of Titanium in Nitrogen and Carbon Dioxide Gases”, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 91 13 (2017) 2696-2701.
- [9] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2003.
- [10] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. A. Newquist, M. R. Query, “Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths”, *Appl. Opt.* 27 6 (1988) 1203-1209.
- [11] R. Boyer, G. Weisch, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, 1994.
- [12] I. Ursu, I. Apostol, D. Craciun, M. Dinescu, I. Mihailescu, L. Nistor, A. Popa, V. Teodorescu, A. Prokhorov, N. Chapliev, V. Konov, “On the influence of surface condition on air plasma formation near metals irradiated by microsecond TEA CO<sub>2</sub> laser pulses”, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 17 4 (1984) 709-720.
- [13] M. S. Brown and C. B. Arnold, “Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification”, Springer, 2010.
- [14] R. Hedwig, W. Budi, S. Abdulmajid, M. Pardede, M. Suliyanti, T. Lie, D. Kurniawan, K. Kurniawan, K. Kagawa, M. Tjia, “Film analysis employing subtarget effect using 355 nm Nd-YAG laser-induced plasma at low pressure”, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 61 12 (2006) 1285-1293.

- [15] M. Momcilovic, M. Trtica, J. Ciganovic, J. Savovic, J. Stasic, M. Kuzmanovic, "Analysis of copper surface features obtained using TEA CO<sub>2</sub> laser at reduced air pressure", *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 486-494.
- [16] M. Momcilovic, J. Limpouch, V. Kmetik, R. Redaelli, J. Savovic, D. Batani, J. Stasic, P. Panjan, M. Trtica, "Surface modification of copper using high intensity, 10<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup>, femtosecond laser in vacuum", *Appl. Surf. Sci.* 258 22 (2012) 8908-8914.
- [17] D. Bergström, "The Absorptance of Metallic Alloys to Nd : YAG and Nd : YLF Laser Light", Litentiate tezis, University of Technology Luleå, Sweden, 2005.
- [18] J. A. Aguilera, C. Aragón, F. Peñalba, "Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis", *Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 309-304.
- [19] D. W. Hahn, N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community", *Appl. Spectrosc.* 64 12 (2010) 335-366.
- [20] D. W. Hahn, N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields", *Appl. Spectrosc.* 66 4 (2012) 347-419.
- [21] K. Zimmer, *Laser Processing and Chemistry*, vol. 208, no. Part\_1\_2. 2011.
- [22] T.V. Kononenko, S.V. Garnov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H.P. Weber, "Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 71 6 (2000) 627-631.
- [23] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, K. H. Bennemann, "Theory for laser-induced ultrafast phase transitions in carbon", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 S1 (1999) S49-S53.
- [24] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, "Electron thermalization in gold", *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 13592-13595.
- [25] S. E. Kirkwood, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, A. V. Brantov, V. Y. Bychenkov, "Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 14 (2009) 144120-144126.
- [26] E. L. Gurevich, R. Hergenröder, "Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives", *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 233-242.
- [27] A. Semerok, B. Sallé, J. F. Wagner, G. Petite, "Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation", *Laser and Particle Beams* 20 1 (2002) 67-72.
- [28] N. Agnes, H. Y. Tao, Z. Q. Hao, C. K. Sun, X. Gao, J. Q. Lin, "A comparison of single shot nanosecond and femtosecond polarization- resolved laser-induced breakdown spectroscopy of Al", *Chinese Phys. B* 22 1 (2013) 104209.
- [29] M. Trtica, J. Stasic, D. Batani, R. Benocci, V. Narayanan, J. Ciganovic, "Laser-assisted surface modification of Ti-implant in air and water environment", *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 669-675.
- [30] M. Trtica, D. Batani, R. Redaelli, J. Limpouch, V. Kmetik, J. Ciganovic, J. Stasic, B. Gakovic, M. Momcilovic, "Titanium surface modification using femtosecond laser with 10<sup>13</sup>-10<sup>15</sup>W/cm<sup>2</sup>intensity in vacuum", *Laser Part. Beams* 31 1 (2013) 29-36.
- [31] L. Torrisi, "Laser-induced ablation: Physics and diagnostics of ion emission", *Nukleonika* 56 2 (2011) 113-117.
- [32] C. T. Hebeisen, G. Sciaini, M. Harb, R. Ernstorfer, S. G. Kruglik, R. J. D. Miller, "Time-

- resolved visualization of electric fields during femtosecond laser ablation”, *Proc. SPIE 7099, Photonics North 2008* (2008) 70992F.
- [33] E.G. Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies, V.T. Tikhonchuk, “Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics”, *Phys. Plasmas* 9 (2002) 949.
- [34] N. Rykalin, *Laser and Electron Beam Material Processing Handbook*, Mir Publishers, Moscow, 1988.
- [35] S. Petrovic, “Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram – titanskih tankih slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem”, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2008.
- [36] D. Milovanović, “Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V”, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [37] K. Kolasinski, “Solid structure formation during the liquid/solid phase transition,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11 5–6 (2007) 76–85.
- [38] R.E. Samad, L.M. Machado, N.D. Vieira Junior, W. de Rossi, “Ultrashort Laser Pulses Machining”, in *Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications*, Intech, 2012.
- [39] B. Hanson, *The Selection and Use of Titanium: A Design Guide*, Institute of Materials, 1995.
- [40] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION Second Edition*, Addison-Wesley, 1978.
- [41] J. I. Goldstein, “Electron Beam-Specimen Interaction”, in *Practical Scanning Electron Microscopy*, Springer, 1975.
- [42] D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi, *Surface Characterization: A User's Sourcebook*, Wiley, 2007.
- [43] P. Panjan and M. Čekada, *Zaštita orodij s trdimi PVD-prevlekami*, Institut “Jožef Stefan”, Ljubljana, 2005.
- [44] E. Carpene, D. Höche, P. Schaaf, “Fundamentals of Laser-Material Interactions”, *Laser Processing of Materials*, Springer Series in Materials Science, vol 139. Springer, 2010.
- [45] M. Trtica, S. Ribnikar, “The operation of the tea CO<sub>2</sub> laser with nonconventional CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture”, *Infrared Phys.* 29 (1989) 351-352.
- [46] M. Trtica, G. Ostojic, “Numerical modeling of self-sustained TEA CO<sub>2</sub> laser operation”, *Gas and Chemical Lasers and Intense Beam Applications II*, Proceedings of SPIE, 1999.
- [47] M. S. Trtica, “Spektralne, prostorne i vremenske karakteristike CO<sub>2</sub> TEA lasera tipa CO<sub>2</sub>/HA”, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 1987.
- [48] J. Ciganovic, “Modifikacija površine titana impulsnim TEA CO<sub>2</sub> laserskim zračenjem,” Diplomski Rad, Elektrotehnički Fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [49] S. G. Steinemann, “Metal implants and surface reactions”, *Injury* 27 (1996) 16-22.
- [50] M. Long, H. J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective”, *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
- [51] G. Peto, A. Karacs, Z. Pászti, L. Guzzi, T. Divinyi, A. Joób, “Surface treatment of screw shaped titanium dental implants by high intensity laser pulses”, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 7-13.
- [52] L. Lavisse, D. Grevey, C. Langlade, B. Vannes, “The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates”, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 150-155.

- [53] P. Waldner, G. Eriksson, "Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen", *Calphad* 23 2 (1999) 189-218.
- [54] A. Kumar, K. Biswas, B. Basu, "Hydroxyapatite-titanium bulk composites for bone tissue engineering applications", *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*. 103 2 (2015) 791-806.
- [55] I. Ursu, I. Mihailescu, L. Nanu, L. Nistor, M. Popescu, V. Teodorescu, A. Prokhorov, V. Konov, S. Uglov, V. Ralchenko, "Nitridation of Ti and Zr by multi-pulse TEA CO<sub>2</sub> laser irradiation in liquid nitrogen", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 19 7 (1986) 1183.
- [56] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, I. Mihailescu, B. Dubreuil, "Multistage plasma initiation process by pulsed CO<sub>2</sub> laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar, or N<sub>2</sub>)", *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1091.
- [57] M. Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóth, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas, "Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material", *Biomaterials* 24 (2003) 4197-4203.
- [58] F. Guillemot, F. Prima, V.N. Tokarev, C. Belin, M.C. Porté-Durrieu, T. Gloriant, C. Baquey, S. Lazare, "Single-pulse KrF laser ablation and nanopatterning in vacuum of  $\beta$ -titanium alloys used in biomedical applications", *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 79 (2004) 811-813.
- [59] E. György, A. P. Del Pino, P. Serra, J. L. Morenza, "Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd:YAG laser irradiation", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78 5 (2004) 765-770.
- [60] A. Y. Vorobyev, C. Guo, "Femtosecond laser structuring of titanium implants", *Appl. Surf. Sci.* 253 17 (2007) 7272-7280.
- [61] V. Craciun, D. Craciun, "Evidence for volume boiling during laser ablation of single crystalline targets", *Appl. Surf. Sci.* 138 1 (1999) 218-223.
- [62] M. Momcilovic, M. Kuzmanovic, D. Rankovic, J. Ciganovic, M. Stoiljkovic, J. Savovic, M. Trtica, "Optical emission studies of copper plasma induced using infrared transversely excited atmospheric (IR TEA) carbon dioxide laser pulses", *Appl. Spectrosc.* 69 4 (2015) 419-429.
- [63] T. E. Itina, "On nanoparticle formation by laser ablation in liquids", *J. Phys. Chem. C*, 115 12 (2011) 5044-5048.
- [64] J. Stašić, L. Živković, M. Trtica, "Optimization of silver nanoparticles production by laser ablation in water using a 150-ps laser", *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016) 366.
- [65] V. Amendola, M. Meneghetti, "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? ", *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2013).
- [66] P. Jafarkhani, S. Dadras, M. J. Torkamany, J. Sabbaghzadeh, "Synthesis of nanocrystalline titania in pure water by pulsed Nd:YAG Laser", *Appl. Surf. Sci.* 256 12 (2010) 3817-3821.
- [67] M. Boutinguiza, B. Rodríguez-González, J. Del Val, R. Comesaña, F. Lusquiños, J. Pou, "Laser-assisted production of spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles in water", *Nanotechnology* 22 19 (2011) 195606.
- [68] S.M. Hong, S. Lee, H. Jung, Y. Yu, J.H. Shin, K. Kwon, M.Y. Choi, "Simple preparation of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid", *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 1 (2013) 279-282.

- [69] A. Nath, S. S. Laha, A. Khare, “Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles via laser ablation at Titanium-water interface”, *Integrated Ferroelectrics* 121 1 (2010) 58-64.
- [70] D. M. Karnakis, “High power single-shot laser ablation of silicon with nanosecond 355 nm”, *Appl. Surf. Sci.* 252 22 (2006) 7823-7825.
- [71] A. di Bernardo, C. Courtois, B. Cros, G. Matthiessent, D. Batani, T. Desai, F. Strati, G. Lucchini, “High-intensity ultrashort laser-induced ablation of stainless steel foil targets in the presence of ambient gas”, *Laser Part. Beams* 21 1 (2003) 59-64.
- [72] Z. Zheng, X. Zhang, L. Xie, L. Huang, T. Sun, “Changes of microstructures and mechanical properties in commercially pure titanium after different cycles of proposed multi-directional forging”, *Metals* 9 2 (2019) 175.
- [73] M. Trtica, J. Stasic, J. Limpouch, P. Gavrilov, X. Chen, J. Ciganovic, “Surface behavior of 16Cr3Al ODS steel—Effects of high laser intensity 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup> in ambiences of air, helium and vacuum”, *Fusion Eng. Des.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111360>
- [74] Z. Fan, S. Jia, J. Sheng Su, “Influence of surface roughness of titanium implant on core binding factor alpha 1 subunit of osteoblasts”, *Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi* 45 8 (2010) 466-470.



## Spisak objavljenih naučnih radova proizašlih iz rada na doktorskoj disertaciji

### Naučni radovi u međunarodnim časopisima

1. **J. Ciganovic**, J. Stasic, B. Gakovic, M. Momcilovic, D. Milovanovic, M. Bokorov, M. Trtica, "Surface Modification of the Titanium Implant Using TEA CO<sub>2</sub> Laser Pulses in Controllable Gas atmospheres", *Applied Surface Science*, **258** (2012) 2741-2748.  
(<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.125>, ISSN: 0169-4332, M21, IF = 2.112)
2. M. Trtica, D. Batani, R. Readelli, J. Limpouch, V. Kmetik, **J. Ciganovic**, J. Stasic, B. Gakovic, M. Momcilovic, "Titanium Surface Modification Using Femtosecond Laser with 10<sup>13</sup>-10<sup>15</sup> W/cm<sup>2</sup> Intensity in Vacuum", *Laser and Particle Beams* **31** (2013) 29-36.  
(<https://doi.org/10.1017/S0263034612000924>, ISSN: 0263-0346, M22, IF = 1.701)
3. **J. Ciganovic**, S. Zivkovic, M. Momcilovic, J. Savovic, M. Kuzmanovic, M. Stoiljkovic, M. Trtica, "Laser-induced features at titanium implant surface in vacuum ambience", *Optical and Quantum Electronics* vol **48** num. 2 (2016), 133 (8pp).  
(<https://doi.org/10.1007/s11082-015-0369-x>, ISSN: 0306-8919, M23, IF = 1.055)
4. **J. Ciganovic**, P. Matavulj, M. Trtica, J. Stasic, J. Savovic, S. Zivkovic, M. Momcilovic, "Pulsed TEA CO<sub>2</sub> laser irradiation of titanium in nitrogen and carbon dioxide gases", *Russian Journal of Physical Chemistry A* **91** 13 (2017) 2696-2701.  
(<https://doi.org/10.1134/S003602441713009X>, ISSN: 0036-0244, M23, IF = 0.549)
5. M. Trtica, J. Stasic, D. Batani, R. Benocci, V. Narayanan, **J. Ciganovic**, "Laser-assisted surface modification of Ti-implant in air and water environment", *Applied Surface Science* **428** (2018), 669-675.  
(<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.185>, ISSN: 0169-4332, M21a, IF = 5.155)

### Naučni radovi u zbornicima međunarodnih naučnih skupova

1. **J. Ciganovic**, S. Zivkovic, M. Momcilovic, J. Savovic, M. Kuzmanovic, M. Stoiljkovic, D. Milovanovic, M. Trtica, "Laser-induced features at Titanium implant surface in vacuum ambience", *The Fifth International School and Conference on Photonics, "Photonica 2015"*, August 24-28, 2015, Belgrade, Serbia. Book of Abstracts, 99-100.  
(ISBN: 978-86-7306-131-3, M34)
2. **J. Ciganovic**, P. Matavulj, M. Trtica, J. Stasic, J. Savovic, S. Zivkovic, M. Momcilovic, "Pulsed TEA CO<sub>2</sub> laser irradiation of Titanium – controllable gas ambience", *13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, "Physical Chemistry 2016"*, September 26-30, 2016, Belgrade, Serbia, Proceedings Volume II, 561-564.  
(ISBN: 978-86-82475-33-0, M33)

## Biografija

Jovan V. Ciganović rođen je 22.10.1982. godine u Zemunu, Republika Srbija. Osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera završio je u Zemunu.

Diplomirao je na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,33. Diplomski rad pod nazivom: "Modifikacija površine titana impulsnim TEA CO<sub>2</sub> laserskim zračenjem" odbranio je sa ocenom 10 pod mentorstvom dr Milana Trtice, naučnog savetnika INN Vinča i prof. dr Petra Matavulja, tada vanrednog profesora na ETF Univerziteta u Beogradu.

Doktorske studije na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2010/2011 godine. Od juna 2010. godine zaposlen je u Institutu za nuklearne nauke Vinča u Laboratoriji za fizičku hemiju, gde radi u Sektoru za lasersku fiziku i hemiju i optičku spektroskopiju.

Tokom 2010. godine bio je angažovan na projektu Ministarstva prosvete i nauke "Spektroskopska i laserska istraživanja površina, plazme i životne sredine". Trenutno je angažovan na projektima MPNTR Republike Srbije „Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi, modifikaciji i analizi“ i „Generisanje i karakterizacija nanofotonskih funkcionalnih struktura u biomedicini i informatici“, kao i međunarodnom projektu IAEA „Behaviour of ICF Reactor Materials under High Temperatures and High Energy Fluxes Obtained by Medium/High-Intensity Pulsed Lasers“.

Član je Optičkog društva Srbije i Društva fizikohemičara Srbije. Učestvovao je na nekoliko međunarodnih bilateralnih projekata. Rezultati dosadašnjeg naučno istraživačkog rada Jovana V. Ciganovića objavljeni su u 17 radova sa SCI liste, kao i u više od 20 saopštenja na skupovima od domaćeg i međunarodnog značaja.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јован Цигановић

Број индекса 2010/5013

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Дејство импулсног ласера на титанијумску мету: површински ефекти

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 27.11.2019. године

Јован Цигановић

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јован Цигановић

Број индекса 2010/5013

Студијски програм Наноелектроника и фотоника

Наслов рада Дејство импулсног ласера на титанијумску мету: површински ефекти

Ментор др Петар Матавуљ, редовни професор, Електротехнички факултет, Универзитет у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 27.11.2019 године

Јован Цигановић

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Дејство импулсног ласера на титанијумску мету: површински ефекти**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 27.11.2019. године

Јован Умановић

1. **Ауторство.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.