UNIVERZITET U BEOGRADU FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Dubravka S. Milovanović

INTERAKCIJA NANOSEKUNDNOG I PIKOSEKUNDNOG IMPULSNOG LASERSKOG ZRAČENJA SA POVRŠINOM LEGURE Ti6Al4V

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dubravka S. Milovanović

INTERACTION OF PICOSECOND AND NANOSECOND PULSED LASER RADIATION ON Ti6Al4V ALLOY SURFACE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Mentori:

Dr Šćepan Miljanić, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Bojan Radak, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Suzana Petrović, viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Dr Nikola Cvjetićanin, vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Bogradu

Datum odbrane doktorske teze: _____

Doktorska disertacija je izrađena u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke "Vinča" i Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Šćepana Miljanića, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju i dr Bojana Radaka, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke "Vinča", kojima se ovom prilikom srdačno zahvaljujem za svu stručnu pomoć pruženu tokom izrade ovog rada.

Izražavam svoju veliku zahvalnost dr Bojanu Radaku na neposrednom rukovođenju, konsultacijama i vrednim savetima tokom izrade i pisanja ove disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Šćepanu Miljaniću, na izuzetno korisnim primedbama i savetima koji su omogućili da disertacija dobije konačan oblik.

Dr Suzani Petrović, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča" se neizmerno zahvaljujem na nesebičnoj podršci, konsultacijama, stalnom interesovanju za ovaj rad, kao i pregledu i oceni ove doktorske disertacije.

Dr Nikoli Cvjetićaninu, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, zahvaljujem se na učešću u Komisiji za ocenu i odbranu doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Milanu Trtici, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na korisnim savetima i velikoj pomoći tokom izrade ove disertacije.

Deo eksperimentalnih istraživanja urađen je Odseku za fiziku na Univerzitetu Bicocca u Milanu, Italija, Laboratoriji za tanke slojeve Instituta "Jožef Stefan" u Ljubljani, Slovenija, Instituta za visoke struje Sibirskog odseka Ruske akademije nauka, Tomsk, Rusija, Departmanu za biologiju Univerziteta u Novom Sadu, i Institutu "Mihajlo Pupin" Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem se saradnicima iz gore pomenutih ustanova, posebno dr Mihi Čekadi, dr Milošu Bokorovu i dr Goranu Brankoviću na stručnosti i uloženom vremenu tokom izrade praktičnog dela ove disertacije.

Svojim dragim prijateljicama, Andreji Leskovac i Nadici Abazović, naučnim saradnicima Instituta za nuklearne nauke "Vinča" izražavam zahvalnost na nesebičnoj pomoći tokom finalne izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima i kolegama na razumevanju i podršci.

Posebnu zahvalnost za bezuslovnu podršku i razumevanje osećam prema mojim roditeljima, Simeonu i Jovanki Maravić i sestrama, Slobodi i Čarni.

Mojim najmilijima Petri, Filipu i Milošu posvećujem ovaj rad i želim posebno da im se zahvalim na strpljenju, neizmernoj podršci i ustupljenom vremenu.

INTERAKCIJA NANOSEKUNDNOG I PIKOSEKUNDNOG IMPULSNOG LASERSKOG ZRAČENJA SA POVRŠINOM LEGURE Ti6AI4V

Istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije prvenstveno doprinose razumevanju osnovnh procesa koji se odvijaju prilikom interakcije legure Ti6Al4V i laserske svetlosti. Postojala je mogućnost za ispitivanje parametara laserskog zračenja u širem dijapazonu talasnih dužina, od infracrvenih do ultraljubičastih, pa je ispitivan uticaj talasne dužine na ovu interakciju. Takođe je bilo moguće ispitati uticaj dužine trajanja laserskog impulsa na karakteristike morfoloških promena. Cilj je bio istražiti kako se impulsima laserskog zračenja reda 10⁻⁹ i 10⁻¹² sekunde površina može precizno modifikovati, ali uz pažljivo zadate gustine energije i broj impulsa koji padaju na metu.

Analitičke metode kojima su okarakterisane promene na uzorcima su bile optička i elektronska mikroskopija, kao i kontaktna i beskontaktna profilometrija.

Određen je prag oštećenja Ti6Al4V legure za lasersko zračenje talasnih dužina 222, 266, 308, 532 i 1064 nm. Utvrđeno je da se fine promene na ovom materijalu mogu formirati pri gustinama energija sa vrednostima bliskim pragu oštećenja. Od posebnog je interesa bilo ispitivanje formiranja paralelnih periodičnih struktura na površini, mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Istraživanja ovih interakcija doprinela su boljem razumevanju odgovora legure Ti6Al4V izlaganju jednoimpulsnom i višeimpulsnom ozračivanju laserskim zračenjem.

Ključne reči: Nd:YAG laser, ekscimerni laser, Ti6Al4V, površinske periodične strukture, modifikacija površina

Naučna oblast: Prirodno-matematičke nauke

Uža naučna oblast: Fizička hemija

UDK broj 54-19: [620,179.15:66.088](043.3)

INTERACTION OF PICOSECOND AND NANOSECOND PULSED LASER RADIATION ON Ti6Al4V ALLOY SURFACE

Research conducted in this dissertation mainly contributs to better comprehension of the overall picture of the interaction of the Ti6Al4V and laser light. The effects of lasers that operated in a wide range of wavelengths, from infrared to ultraviolet, were explored and the influence of the wavelength on this interaction also. It was also possible to examine the influence of the length of the laser pulse characteristics of the morphological changes. The aim was to investigate how the alloy surface can be precisely modified by the laser pulses with of 10⁻⁹ and 10⁻¹² seconds pulse duration, with careful choice of irradiation conditions, such as energy density and number of applied pulses.

Effects of the laser action on the samples were mainly characterized by means of optical and electron microscopy, as well as contact and non - contact profilometry.

The damage threshold of Ti6Al4V for laser radiation at wavelengths 222, 266, 308, 532 and 1064 nm was determined. It was found that the fine changes in the alloy can be formed when the energy density of the incident radiation is of values close to the threshold damage. Of particular interest was to examine the formation of periodic parallel structures, microscale and nanoscale dimensions, on the surface morphology. Investigations of these interactions contributed to a better understanding of the response of Ti6Al4V alloy to single – pulse and multi – pulse exposure to laser radiation.

Key words: Nd:YAG laser, excimer lasers, Ti6Al4V , periodic surface structures, surface modification

Scientific field: Mathematics. Natural sciences

Specific scientific field: Physical chemistry

UDC number: 54-19: [620,179.15:66.088](043.3)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKE OSNOVE INTERAKCIJE LASERSKOG ZRAČENJA SA MET POVRŠINAMA	ALNIM 4
2.1 LASERI	5
2.1.1 Ekscimerni KrCl – ni i XeCl – ni laseri	7
2.1.2 Nd:YAG laseri	
2.2 FENOMENOLOŠKI PREGLED EFEKATA DEJSTVA LASERSKOG ZRAČEN POVRŠINU METE	JA NA 9
2.2.1 Apsorpcija laserske energije u metalima	12
2.2.2 Topljenje	13
2.2.3 Odstranjivanje materijala	15
2.2.4 Isparavanje i formiranje plazme	16
2.2.5 Ablacija, brzina ablacije	18
2.2.6 Krateri	
2.2.7 Porast površinske temperature	
2.2.8 Formiranje površinskih struktura prilikom prelaska iz tečnog u čvrsto stanje	
2.2.9 Prag oštećenja	33
2.3 LEGURA Ti6Al4V	34
2.3.1 Hemijska i fizička svojstva legure Ti6Al4V	35
2.3.2 Mikrostruktura legure Ti6Al4V	36
3. CILJ RADA	38
4. EKSPERIMENTALNE METODE	39
4.1 LASERSKI SISTEMI KOJI SU KORIŠĆENI U RADU	41
4.1.1 "FOTON" - ekscimerni KrCl – ni laser i ekscimerni XeCl – ni laser sa poluprovodničkim prekidačem	41
4.1.2 Ekspla Sl212P Nd:YAG laser, impulsa trajanja 150 ps	42
4.1.3 Quanta System P2 Nd:YAG laser, impulsa trajanja 40 ps	43
4.2. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE	45
4.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	45
4.2.2 Energetski disperzivna spektrometrija (EDS)	46
4.2.3 Profilometrijska analiza	47
4.2.4 Rendgenostrukturna analiza (XRD)	48
5. REZULTATI I DISKUSIJA	49

5. 1 PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA UZORKA	49
5.1.1. Legura Ti6Al4V pre delovanja laserskog zračenja	49
5.2 PRAG OŠTEĆENJA (PO) LEGURE	53
5.3 ABLACIJA. POVRŠINSKI EFEKTI.	54
5.3.1 Interakcija ekscimernog laserskog zračenja talasne dužine 222 i 308 nm, impuls 12 ns sa Ti6Al4V legurom	sa ~ 54
5.3.1.1 Procena površinske temperature	55
5.3.1.2 Morfološke promene na površini izazvane delovanjem laserskog zračenja	55
5.3.2 Interakcija sa laserskim zračenjem Nd:YAG lasera, impulsa trajanja 150 ps	65
5.3.2.1 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm	66
5.3.2.2 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm	76
5.3.3 Interakcija sa Nd:YAG laserskim zračenjem, impulsa trajanja 40 ps	82
5.3.3.1 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm	82
5.3.3.2 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm	91
5.3.3.3 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm	99
5.4 POVRŠINSKE PERIODIČNE STRUKTURE	105
5.4.1 PPS nakon interakcije sa laserskim zračenjem impulsa ~ 12 ns, talasne dužine 22 308 nm	22 i 105
5.4.2 PPS nastale dejstvom Nd:YAG lasera impulsa 150 ps	107
5.4.3 PPS nastale dejstvom Nd:YAG lasera impulsa 40 ps	109
5.5 EDS	114
5.5.1 Hemijski sastav nakon delovanja laserskog zračenja impulsa ~ 12 ns, $\lambda = 222$ i 308 nm.	114
5.5.2 Hemijski sastav nakon delovanja laserskog zračenja impulsa trajanja 40 ps	115
5.6 REZIME EFEKATA U ZAVISNOSTI OD TRAJANJA IMPULSA	116
6. ZAKLJUČAK	119
Literatura	122

1. UVOD

Čovečanstvo je odavno ovladalo veštinama menjanja stvari oko sebe raznim oruđima, prilagođavajući svet svojim potrebama i oblikujući ga po svojom meri. Od tada su i ljudske potrebe i život postali neuporedvo složeniji i zahtevniji, pa su prvobitna oruđa zamenili sve složenijim alatima. U paleti instrumenata koji se koriste u savremenoj nauci i tehnologiji kao jedan od najmoćnijih istakao se LASER (Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation - pojačanje svetlosti stimulisanom emisijom zračenja).

Mogućnosti promene / obrade površine različitih metala i njihovih legura primenom laserskog zračenja interesantne su za naučno istraživanje od same pojave lasera, šezdesetih godina dvadesetog veka. Do današnjeg dana ispitivano je dejstvo laserskog zračenja na velikom broju materijala u čvrstom agregatnom stanju zbog mogućnosti poboljšanja svojstava materijala, formiranja jedinjenja u čvrstom stanju, bušenja itd., čime se povećava i mogućnost njihove primene. Mnoge savremene tehnike površinske obrade materijala, kao što su implantacija jona ili prevlake, izgubili su primat u korist laserske obrade, a posebno impulsnih laserskih sistema.

Specifičnost laserskog zračenja i mogućnost variranja dužine impulsa od 10^{-15} do 10^{-3} sekundi dovelo je do brojnih primena lasera, posebno kada je potrebna visoka preciznost mehaničke obrade. Energija impulsa, talasna dužina, trajanje impulsa su neki od parametara laserskog zračenja koji značajno utiču na apsorpciju energije od strane materijala. Takođe, fizičke, hemijske, mehaničke i druge karakteristike materijala određuju da li je interakcija laserskog zračenja sa materijalom moguća. To znači da su nastale pojave i efekti specifični za lasersko zračenje određenih parametara i materijale na kojima se prate efekti delovanja tog zračenja. Brzina procesa i visoke temperature (red veličine nekoliko hiljada kelvina) koje su karakteristične za interakciju lasersko zračenje – materijal, otežavaju direktno posmatranje tog procesa, pa se i dalje teži boljem razumevanju interakcije laserskog zračenja sa površinom materijala u cilju što bolje primene lasera, od strukturiranja do ablacije. Procesi koji prate interakciju laserskoj zračenja sa čvrstom metom, kao što je formiranje plazme ispred mete su takođe značajni.

Jedinstvene osobine laserskog zračenja omogućavaju obradu materijala na nanometarskom nivou, uz minimalne gubitke energije, veću automatizaciju, visoku preciznost i reproduktivnost. Laserska obrada površine podrazumeva brojne metode kao što su: lasersko strukturiranje, bušenje, lasersko zavarivanje, lasersko čišćenje površine, itd.

Poslednjih desetak godina istraživanja procesa i rezultujućih promena koji prate interakciju laserskog zračenja sa čvrstim materijalima sve više su okrenuta efektima zračenja ultrakratkih impulsa, trajanja od nekoliko pikosekundi do reda veličine 10⁻¹⁵ sekunde [1-5].

Uprkos tome, femtosekundni laseri još uvek nisu uspeli da potisnu lasere pikosekundnog i nanosekundnog domena iz industrijske primene. Naime, nanosekundni i pikosekundni laseri imaju veće efikasnosti i veću izlaznu snagu. Zajedničko svim interakcijama laserskog zračenja sa različitim materijalima je osnovni proces prenosa laserske energije meti, u vidu toplote. Apsorpcija laserskog zračenja je ključni proces koji određuje da li će modifikacija nekog materijala pri određenim uslovima biti smatrana uspešnom.

Među najinteresantnijim grupama materijala za lasersku modifikaciju su titan i njegove legure (Ti6Al4V, TiAl, NiTi...). Zbog svojih odličnih fizičkohemijskih karakteristika ovi materijali su široko rasprostranjeni u velikom broju industrijskih grana [6-8]. Najčešće je korišćena legura titana sa aluminijumom i vanadijumom, poznatija pod oznakom Ti6Al4V. Ova legura se odlikuje izvanrednim fizičkim, hemijskim i mehaničkim osobinama, kao što su: termodinamička stabilnost, visoka tačka topljenja, hemijska inertnost, uporedive ili bolje mehaničke osobine od mnogih čelika[9,10]. Ti6Al4V je važan materijal u avionskoj industriji, energetici, hemijskoj i računarskoj industriji. Veliki značaj ima u biomedicini zbog dobre biokompatibilnosti i biointegracije sa tkivima. Koristi se za ortopedske i dentalne implante, zavrtnje, kućišta pejsmejkera itd. Jedan broj istraživanja je usmeren na poboljšavanje biointegracije titanovih legura modifikacijom površine materijala pomoću lasera, povećanjem hrapavosti ili strukturiranjem useka, kanala ili drugih površinskih periodičnih struktura [10-13]. Zbog odličnih mehaničkih osobina, moguću primenu ima i kao strukturni materijal komponenata fuzionih reaktora.

Ispitivanja uticaja različitog laserskog zračenja na Ti6Al4V leguru, iako brojna, ostavila su puno prostora za dalja istraživanja. Eksperimentalno ispitivanje mogućnosti modifikacije i opisivanje nastalih efekata na površini legure Ti6Al4V, u pikosekundnom

impulsnom režimu Nd:YAG lasera i nanosekundnom impulsnom režimu KrCl i XeCl ekscimernih lasera glavni su ciljevi ove doktorske disertacije.

Ozračivanje uzoraka Nd:YAG laserima urađena su u Dipartimento di Fisica "G. Occhialini", Universita degli Studi di Milano Bicocca, Milano, Italija i Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke Vinča Univerziteta u Beogradu. Ekscimerni laseri se nalaze u High Current Electronics Institute, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Tomsk, Rusija. Karakterizacija modifikovanih uzoraka različitim metodama izvršena je u Institutu Jožef Štefan, Ljubljana, Slovenija, Departmanu za biologiju Univerziteta u Novom Sadu, Institutu Mihajlo Pupin Univerziteta u Beogradu i Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke Vinča Univerziteta u Beogradu.

2. TEORIJSKE OSNOVE INTERAKCIJE LASERSKOG ZRAČENJA SA METALNIM POVRŠINAMA

Istorija lasera počinje 1916. godine, Ajnštajnovom teorijom emisije svetlosti i konceptom stimulisane emisije i pretpostavkom da je svetlost sačinjena od pojedinačnih čestica, tzv. fotona, koje poseduju diskretnu količinu energije, tzv. kvante [14]. Prvi uređaj zasnovan na konceptu stimulisane emisije osmislio je Townes i konstruisan je 1951. godine. Nazvan je MASER (Microwave Amplification of Stimulated Emission of Radiation) i za ovo dostignuće Townes, Basov i Prokhorov su dobili Nobelovu nagradu 1964. godine [15]. Prvi funkcionalni LASER ("light amplification by stimulated emission of radiation") je izumeo Maiman, 1960, godine.

Kod istraživanja dejstva laserskog zračenja na materijale izazov je bio proučiti procese tokom interakcije laserskog zračenja sa površinom, kao i rezultujuće efekte, zbog visokih temperatura (desetine hiljada kelvina) i kratkih vremena odvijanja pratećih procesa (i do 10⁻¹⁵ s). Razvijanje teorijskog modela za temperaturski profil laserskog zračenja kružnog poprečnog preseka, dovelo je do zaključka da je tokom laserskog bušenja, pored intenziteta zračenja značajna i apsorptivnost mete [16]. Eksperimentalni rezultati ozračivanja aluminijumske keramike rubinskim laserom doveli su do razvijanja matematičkog modela koji je uzimao u obzir količinu odstranjenog materijala usled pritiska nastalog laserskim zračenjem, a omogućavao je tačno predviđanje oblika i dubine napravljenih otvora u materijalu [17]. Time je pokazano da je pritisak zračenja fokusiranog snopa značajan za odstranjivanje istopljenog materijala iz zone interakcije. Termičkom analizom laserskog zagrevanja i topljenja nerđajućeg čelika dalje se ušlo u prirodu procesa na površini materijala koji se ozračuje laserskim zračenjem [18]. Ovo kretanje istopljenog materijala izaziva smanjenje tečne faze na koju pada laserski snop i nagomilavanje (nabiranja, formiranje talasastih struktura, grebenova) istopljenog materijala na drugim mestima. Kada se isključi izvor zračenja, materijal naglo prelazi iz tečnog u čvrsto stanje povećavajući hrapavost površine usled formiranih struktura [18].

Proučavanje uticaja laserskog zračenja visokog intenziteta na površine metalnih materijala neminovno prati pre svega promenu morfologije uz formiranje specifičnih struktura na površini, kao što su periodične strukture [19]. Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata, uočen je uticaj površinskih periodičnih struktura na optičke karakteristike metalne površine [19]. Stvaranje plazme prilikom interakcije laserskog zračenja sa čvrstom metom, takođe može uticati na efikasnost delovanja laserskog zračenja i prenos energije na metu. Istraživanja su pokazala da se najveća efikasnost obrade materijala laserskim zračenjem postiže u uskom intervalu između praga formiranja plazme i stvaranja plazme dovoljne gustine da ima ulogu štita ispred mete [20]. Brojni analitički modeli, uz eksperimentalne rezultate poslužili su boljem razumevanju delovanja laserskog zračenja na površinu čvrstih materijala, a teorijski aspekti fenomena opisanih u ovoj disertaciji predstavljeni su u ovom poglavlju.

2.1 LASERI

Laseri su sistemi u kojima se ostvaruje inverzna naseljenost energetskih nivoa i time stiču uslovi za pojavu stimulisane emisije.

Lasersko zračenje odlikuju sledeće jedinstvene karakteristike: *monohromatičnost* (ista talasna dužina tj. laserski snop ima tačno određenu frekvenciju), *prostorna usmerenost* (niska divergencija, malo širenje laserskog snopa, izuzetno paralelan snop), *intenzivnost / intenzitet* (ogromna snaga po jedinici površine izlaznog ogledala po prostornom uglu površine na koju pada snop; čak i kad samo lasersko zračenje ima snagu od samo nekoliko mW, prostorni ugao na koji pada to zračenje je veoma mali) i *koherentnost* (svi fotoni laserskog snopa su u fazi, odnosno amplituda oscilacija i talasna dužina oscilacija su identične i uvek u fazi) [14].

Procesi interakcije fotona sa materijom su (1) *transmisija* – fotoni prolaze kroz materijal pri čemu može doći do smanjenja energije fotona i promene pravca; (2) *apsorpcija* – foton je apsorbovan od stane atoma ili molekula; (3) *rasejanje* – foton je elestično ili neelastično rasejan sa površine materijala; (4) *stimulisana emisija (negativna apsorpcija)* – upadni foton stimuliše iz atoma emisiju drugog fotona, identičnih karakteristika.

Stimulisana emisija (negativna apsorpcija) predstavlja emisiju zračenja izazvanu dejstvom spoljašnjih fotona na pobuđene atome ili molekule. U elementarnom procesu

stimulisane emisije, upadni foton indukuje prelaz sa višeg na niži energijski nivo, uz emisiju drugog fotona iste frekvencije.

Da bi se održalo izlazno zračenje iz lasera, neophodna je inverzna naseljenost energijskih nivoa. Kažemo da inverzna naseljenost postoji između dva energijska nivoa (za laserovanje) kada se više vrsta nalazi u višem energijskom stanju (N_2) nego u nižem (N_1). Proces kojim se čestice/vrste (atomi, molekuli, joni) pobuđuju na prelaz iz osnovnog u pobuđeno stanje se naziva *pumpanje* [14].

Sistem za pumpanje u laserima korišćenim za eksperimente opisane u ovoj disertaciji uključuje četiri energijska nivoa, slika 2.1. Zahtevi za održavanje inverzne naseljenosti nivoa su efikasnost mehanizma pumpanja i energijski transfer do naseljenog nivoa E_3 ; kratko vreme života τ_3 u nivou E_3 ; kratko vreme života τ_1 u nivou E_1 i visoka verovatnoća za stimulisanu emisiju u laserskom medijumu. Drugim rečima, potrebno je proizvesti veći broj fotona nego što ih je apsorbovano.



Slika 2.1. Sistem za laserovanje od 4 energijska nivoa.

Inverzna naseljenost postoji kada je $N_2 > N_1$. Zbog toga, mehanizam laserskog pumpanja mora biti dovoljan da zameni pobuđene atome ili molekule koji spontano emituju iz nivoa E_2 , kao i one vrste koji apsorbuju foton i prelaze iz E_1 u E_2 . Ako su vremena života neradijativnog raspada τ_1 i τ_2 dugačka, doći će do nedovoljne naseljenosti u višem energijskom nivou i izostanka laserskog impulsa. Laserski sistemi sadrže medijum za laserovanje (gas, tečnost, čvrsti materijal ili poluprovodnik), odgovarajući sistem za pumpanje i rezonatorsko kućište (komoru) za održavanje oscilovanja, slika 2.2.



Slika 2.2. Osnovne komponente laserskog sistema.

Vektori električnog polja svih talasa nastalih stimulisanom emisije su takođe poređani u određenim pravcima, što znači da je snop polarizovan i to utiče na refleksiju i rasejanje svetlosti. Ako su svi vektori električnog polja poređani u jednom pravcu, snop je linearno polarizovan. Ako su poređani u dva pravca, istog intenziteta i normalni jedan na drugog, onda su cirkularno polarizovani. Ako je intenzitet vektora u jednom pravcu jači od intenziteta vektora u drugom, snop je eliptično polarizovan [21].

2.1.1 Ekscimerni KrCl – ni i XeCl – ni laseri

Porodicu ekscimernih lasera odlikuje osobina emitovanja ultraljubičastog zračenja velike snage, uz dobru električnu efikasnost. Poznato je da fotoni iz ULJ oblasti imaju veću energiju nego fotoni iz vidljive i infracrvene oblasti EM spektra, pa je razumljivo što ULJ fotoni mogu delovati tamo gde ne mogu fotoni nižih energija. Ova činjenica dovela je do mnogobrojnih upotreba ekscimernih lasera.

Termin ekscimer je skraćenica od *ekscitovani dimer*, zbog toga što su u početku gasnu aktivnu smešu činili molekuli dva ista atoma, npr Xe₂. Međutim, savremeni ekscimeri su kombinacija plemenitog gasa i halogena, ekcitovani molekuli imaju više od dva atoma različitih elemenata, pa je ove lasere pravilnije označavati terminom ekscipleksni što je skraćeno od *ekcitovani kompleks*, ali je ovaj naziv retko u upotrebi. Ekscimerni laseri emituju impulse dužine 10 - 20 ns [21].

Ekscimerni laseri su najzastupljeniji u oblasti istraživanja i razvoja, obrade materijala i u medicini. Značaj u istraživanju ekscimeri imaju uglavnom zahvaljujući emitovanju zračenja ULJ oblasti, velikih energija izlaznih fotona. Njihova energija je veća od vezivne energije mnogih molekula, tako da jedan ekscimerni laserski foton može dovesti do raspada molekula u ozračenom materijalu. Zbog toga su ovi laseri korisni u hemijskim i biološkim istraživanjima. Može se reći da ekscimerni fotoni mogu na isti način *otvoriti* za proučavanje određeni molekul. Pored toga, zračenje određene talasne dužine po potrebi može izazvati i neki hemijski ili biohemijski fenomen, pa se ekscimerni laseri koriste za pumpanje *dye* lasera, koji emituju zračenje iz dugotalasne ULJ i vidljive oblasti. Ovi laseri su veoma zastupljeni i isplativi u oblasti obrade materijala, kako za repetitivno pravljenje otvora u plastici, keramikama i metalima, tako i za sofisticiranu proizvodnju poluprovodničkih memorija i integrisanih kola [21].

2.1.2 Nd:YAG laseri

Poluprovodnički i optički pumpani laseri svrstavaju se u lasere sa medijumom u čvrstom stanju. Međutim, pod čvrstotelnim laserima se označavaju optički pumpani laseri velikih dimenzija, u kojima se inverzna naseljenost stvara kada aktivni medijum apsorbuje fotone izvora svetlosti jakog intenziteta. Izvor svetlosti u tom slučaju može biti drugi laser, na primer poluprovodnički laser ili red (više) poluprovodničkih lasera, gasni laser, drugi čvrstotelni laser ili lampa. Zato što energija koja dovodi do inverzne naseljenosti dolazi iz optičkog izvora, ove lasere nazivaju *optički pumpanim čvrstotelnim laserima* [21].

Aktivni medijum čvrstotelnih lasera se sastoji od pasivnog kristala domaćina i aktivnog jona. U Nd:YAG laserima se nalazi YAG (itrijum – aluminijum – granat) kristal sa malom količinom neodimijuma kao nečistoćom. Inverzna naseljenost se stvara u Nd³⁺ jonu i ovaj jon generiše foton laserskog zračenja. Količina jona za laserovanje je obično oko 0,1 - 1% jonske gustine metalnih jona u kristalu domaćinu ili staklu. Nd:YAG laser sadrži Nd³⁺ jone u obliku Nd₂O₃ rastvorenog u čvrstom rastvoru YAG, pri čemu Nd³⁺ zamenjuje oko jedan od 100 jona itrijuma [21].

Čvrstotelni kristal je u obliku šipke, isečene iz veštački sintetisanog kristala (ili stakla). Nd:YAG laser preovlađuje u odnosu na druge tipove čvrstotelnih lasera. Primena ovih lasera ide od sečenja teških metala do preciznih hirurških instrumenata. Koriste se u istraživačkim laboratorijama za precizne spektroskopske analize i na satelitima koji orbitiraju oko Marsa, skupljajući podatke o topografiji površine ove planete.

Nelinearan optički efekat je pojava izlaznog zračenja različite talasne dužine u odnosu na upadni snop. Upadno zračenje dovodi do takvog oscilovanja električnog dipola (elektron – jezgro) u ovim materijalima, da iz materijala izlaze dva odvojena snopa različite talasne dužine. Jedan snop ima početnu talasnu dužinu, a drugi snop upola manju talasnu dužinu [21]. Talasne dužine koje je moguće generisati u Nd:YAG laseru su predstavljene u Tabeli 2.2.1.

Tabela 2.2.1. Talas	sne dužine harmo	onika Nd:YAG lasera
---------------------	------------------	---------------------

	Osnovna λ	II harmonik	III harmonik	IV harmonik
YAG	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm

Nd:YAG laseri korišćeni u ovim eksperimentima emituju impulse od 40 i 150 pikosekundi (10⁻¹² s). Lasersko zračenje može biti iz infracrvene oblasti (osnovna talasna dužina od 1064 nm), preko vidljive (532 nm), do ultraljubičaste oblasti, 355 i 266 nm.

2.2 FENOMENOLOŠKI PREGLED EFEKATA DEJSTVA LASERSKOG ZRAČENJA NA POVRŠINU METE

Interakcija energetskog snopa sa kristalnom rešetkom čvrstog tela praćena je specifičnim promenama koje zavise od vrste i karakteristika upadnog snopa, kao i od osobina čvrstog tela. Najvažniji parametri laserskog snopa koji određuju nastale promene u čvrstom telu su: energija upadnog snopa (E_0), upadni ugao između snopa i normale na meti (θ) i vreme ozračivanja (τ). Koje promene će biti izazvane u čvrstom telu – meti zavisi od: mase atoma mete (m), energije veze atoma u kristalnoj rešetki (U_0), temperature mete (T) i specifičnih uslova na površini mete [22 – 24]. Tokom interakcije elektromagnetnog zračenja sa čvrstom metom mogu nastati sledeće promene: radijaciono oštećenje u kristalnoj rešetki koje obuhvata stvaranje vakancija i intersticija, strukturne promene koje čine amorfizaciju mete i rekristalizaciju u zoni sudara, promene hemijskog sastava mete usled različite brzine rasprašivanja komponenti mete, promene topografije na površini mete izazvane erozijom i redepozicijom [22,23].

Interakcija laserskog zračenja sa čvrstom metom zavisi i od talasne dužine, da li je u pitanju kontinualno ili impulsno zračenje, vremenskog oblika laserskog impulsa i

vrste ozračene mete [23,24]. Fizički fenomeni koji prate interakciju laserskog zračenja sa čvrstom metom su prilično složeni i još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Mogu se podeliti na apsorpciju zračenja, desorpciju čestica sa površine, zagrevanje, topljenje, razvijeno isparavanje i obrazovanje plazme [25]. Na slici 2.3. šematski su prikazani neki od procesa koji prate interakciju laserskog zračenja sa materijalom. Značajnu ulogu imaju dinamika fluida i formiranje plazme.

Lasersko zračenje koje pada na površinu se delimično apsorbuje, a delimično reflektuje. Prečnik snopa na uzorkovanom mestu (mestu interakcije) je određen talasnom dužinom, intenzitetskom raspodelom snopa i parametrima fokusirajuće optike (sočiva). Osim od talasne dužine i polarizacije snopa, apsorpcija laserskog zračenja na istom mestu zavisi od osobina materijala, kao i od karakteristika i geometrije površine.

Zbog toplotne provodljivosti, toplotni front se pomera u unutrašnjost materijala. Temperatura na meti zavisi od intenziteta laserskog zračenja, $I_A = A_{\lambda}(I)I_{\lambda}$; trajanja interakcije, prečnika snopa na površini, termofizičkih parametara materijala, kao što su toplotna provodljivost, toplotni kapacitet itd [25].

Apsorbovano zračenje izaziva zagrevanje, topljenje i isparavanje materijala, slika 2.3. Nakon dostizanja temperature topljenja, T_M , entalpiju topljenja mora obezbediti laserski snop. Kretanje istopljenog materijala je značajan fizički proces koji je prisutan prilikom različitih procesa laserske obrade materijala.

Prilikom laserskog legiranja, kretanje istopljenog materijala je izazvano gradijentom površinskog napona. Tokom ablacije (odstranjivanja materijala sa površine), istopljeni materijal se uklanja iz sistema pomoću gasnog mlaza (*gas jet*), odnosno pritiska plazme. Sile pritiska može izazvati *gas jet* ili odlazeća para. Tokom bušenja, istopljeni materijal teče oko formiranog kratera gde i očvršćava (stvara oreol). Daljim povišavanjem temperature u materijalu, dolazi do isparavanja, a entalpiju isparavanja takođe obezbeđuje laserski snop. Odlazeća para može dostići pritisak od 10⁸ Pa pri kojem se materijal ne uklanja samo isparavanjem već i izbacivanjem istopljenog materijala. Vrela plazma može apsorbovati značajan deo upadnog zračenja.

Slobodni elektroni apsorbuju energiju laserskog zračenja procesom inverznog Bremsstrahlung-a i predaju deo te energije težim česticama, kao što su atomi i joni. Time se ove čestice ekscituju, jonizuju i njihova kinetička energija se povećava. Tako se eksponencijalno povećava i broj slobodnih elektrona, što dalje dodatno povećava apsorpciju laserskog zračenja. Plazma može da apsorbuje toliko intenzivno da lasersko zračenje ne stigne do površine.



Slika 2.3. Šema interakcije laserskog snopa i čvrste mete [25].

Plazma se time dalje zagreva i brzo širi. Izazvani udarni talas se kreće prema laserskom zraku [25]. Radi boljeg razumevanja procesa interakcije koji su predmet ove

disertacije, u narednim poglavljima su detaljnije razmatrani fenomeni interakcije laserskog zračenja i čvrste mete.

2.2.1 Apsorpcija laserske energije u metalima

Većina metala ispoljava visoku reflektivnost i posledično, nisku apsorptivnost elektromagnetnog zračenja [26,27]. Apsorptivnost, A, predstavlja odnos između intenziteta zračenja koje je predato meti i intenziteta upadnog zračenja, $A = I_A / I_0$ (iz Beerovog zakona). Ukoliko se pođe od pretpostavke da je zračenje koje padne na metalnu metu apsorbovano ili reflektovano, apsorptivnost se indirektno određuje iz



Slika 2.4. Princip interakcije laserskog zračenja sa čvrstom metom [25].

intenziteta zračenja odbijenog od površine mete, A = I - R. Reflektivnost predstavlja meru odbijenog upadnog zračenja. Za razliku od atoma i molekula, apsorpcioni spektri metala nemaju diskretne linije već su kontinualni, od daleke IC do kratkih talasnih dužina ULJ oblasti. Fotoni upadnog zračenja će uvek interagovati sa slobodnim i vezanim elektronima

metala ili legure jer se radi o naelektrisanim česticama, slika 2.4. Proces pri kojem foton biva apsorbovan od strane elektrona je poznat kao "inverse bremsstrahlung effect" ("Bremsstrahlung effect" je emisija fotona iz pobuđenog elektrona ili zakočno zračenje) [14].

Može doći do različitih tipova elektronske ekscitacije (inter- i intravezane ekscitacije, ekscitona, plazmona itd.) kao i do ekscitacije fonona, polaritona, magnona itd. U proces ekscitacije mogu biti uključena lokalizovana i nelokalizovana elektronska ili vibraciona stanja defekata, nečistoća ili specifičnog stanja površine. Energetski prelazi su šematski prikazani na slici 2.5. Energija E_g predstavlja rastojanje između najviše valentene veze i najniže provodne veze [23,24]. Interveza označava prelaz između valentne i provodne zone kada je $hv \ge E_g$, pri čemu se formiraju parovi elektronšupljina. Pri visokim intezitetima laserskog zračenja značajne su uzastopne

multifotonske ekscitacije preko stanja defekata ili koherentna multifotonska ekscitacija. Intraveza označava elektronski prelaz u okviru provodne zone. Gustina ekscitovanih



Slika 2.5. Šematski prikaz različitih načina pobuđivanje elektrona u čvrstom telu (prikazane su najviše i najniže provodne zone) [24].

molekula, atoma, jona, radikala, elektrona itd. može nadmašiti 10²² vrsta/cm³ [23,24].

Elektroni se ubrzavaju pod uticajem električne komponente EMS zračenja i putem sudara dolazi do prenosa energije do kristalne rešetke. Konverzija energije se dešava putem sudarnih procesa između fonona elektrona, rešetke, jonizovanih nečistoća i strukturnih defekata. Prenosom

energije kroz metal, dolazi do zagrevanja i povišavanja temperature, što može dovesti do promene količine apsorbovanog zračenja, jer dodatna kinetička energija elektrona i atoma rešetke u metalu može uticati na frekvenciju sudara [25].

Apsorpcija veoma zavisi od fizičkih osobina površine metala ili legure. Površine uglavnom nisu savršene ravne i odlikuje ih hrapavost, što utiče na optičke osobine. Udubljenja na površini mogu *zarobiti* svetlost i time pojačati apsorpciju. Na površini metala se obično formira sloj oksida koji mogu imati znatno drugačije osobine od metala ili legure na kojima su nadgrađeni. Sloj oksida takođe može dovesti do povećanja apsorpcije [27].

U metalima je zračenje skoro isključivo apsorbovano od strane provodnih elektrona. Vreme između sudara elektron – elektron je reda veličine 10^{-14} s – 10^{-12} s. Vreme relaksacije za elektron – fonon je mnogo duže usled velike razlike u masama između elektrona i jona i kreće se u intervalu 10^{-12} s – 10^{-10} s.

2.2.2 Topljenje

Površinsko topljenje je proces prisutan u mnogim tipovima laserske obrade materijala, kao što su površinska homogenizacija, oplemenjivanje mikrostrukture, legiranje pojedinih komponenti, lasersko sinterovanje, deponovanje materijala i sinteza materija. Ukoliko prilikom laserske modifikacije materijala dolazi do difuzije ili mešanja komponenti materijala, brzina procesa raste za nekoliko redova veličine pri topljenju površine [24]. Za mnoge sisteme laser / materijal teško je naći povoljne parametre lasera za postizanje kontrolisanog topljenja, bez značajnih oštećenja površine. Usled mehaničkog naprezanja pri velikoj brzini hlađenja, dolazi do savijanje površine i pojave pukotina.

Ovde će biti predstavljen jednostavan model topljenja, pri intenzitetima laserskog zračenja koji ne izazivaju značajno isparavanje [24].

Posmatramo uzorak koji je ravnomerno ozračen pravougaonim laserskim impulsom dužine/trajanja τ_1 , kao što je prikazano na slici 2.6.A [24]. Ispareni materijal će biti zanemaren. Vremenski razvoj temperature na površini mete predstavljen je na slici 2.6.B [24].



Slika 2.6. (A) Površinsko topljenje indukovano pravougaonim snopom laserskog zračenja; (B) Vremenska promena površinske temperature indukovane laserskim zračenjem impulsa τ_l . Vreme dostizanja tačke topljenja je τ_m , a vreme potrebno za očvršćavanje je τ_s [24].

Temperatura na površini, T_s , dostiže vrednost ravnotežne tačke topljenja T_m u vremenskom intervalu $\tau_m(0)$. Dalje povećanje T_s biva znatno sporije ili potpuno izostaje, pošto je apsorbovana energija laserskog zračenja osim za zagrevanje, utrošena i na topljenje, za šta je potrebna entalpija ΔH_m . Površina je istopljena do dubine h_l nakon vremena τ_m (h_l). Temperatura površine dalje se povišava kada zona topljenja dostigne zonu zagrevanja. Maksimalna temperatura na površini dostiže se na kraju impulsa, τ_l

Nakon tog vremena, sistem se hladi i ponovo očvršćava nakon vremenskog intervala τ_s [24].

Jednoznačno određivanje vremenskog razvoja površinske temperature zavisi od vrste materijala koji se razmatra, intenziteta, trajanja i oblika laserskog impulsa. Za laserski indukovano topljenje metala u oksidujućoj atmosferi, maksimum temperature površine je pomeren do vremena prestanka impulsa, usled oslobađanja egzotermalne *E*.

2.2.3 Odstranjivanje materijala

Odstranjivanje materijala sa površine čvrste mete može biti zasnovano na ablaciji i nagrizanju materijala [23,24]. Termin laserska ablacija se koristi u slučaju uklanjanja materijala u vakuumu ili nekoj inertnoj sredini. Ablacija se javlja samo ako se lasersko zračenja direktno apsorbuje od strane materijala koji će biti odnešen. Termalna ablacija zahteva topljenje materijala i isparavanje ili direktno sublimaciju materijala. Upotrebom lasera visoke snage i impulsa trajanja preko pikosekunde, tada postaju značajne interakcije između laserskog zračenja i laserom indukovane pare ili formirane plazme.

U zavisnosti od toga da li se pri laserskoj ablaciji kretanje materijala odvija pod uticajem pritiska iz unutrašnjosti istopljenog materijala ili pritiska izvan istopljenog materijala, razlikujemo eksplozivno izbacivanje istopljenog materijala u vidu kapi i hidrodinamičko (HD) izbacivanje duž oblasti interakcije, redom [28].

Prilikom laserske ablacije legura dolazi do eksplozivnog izbacivanje materijala kada komponetne legure imaju veoma različite tačke ključanja, odnosno različiti pritisak zasićene pare. Prilikom zagrevanja laserskim zračenjem, komponenta koja ima najnižu tačku ključanja počinje da isparava pre ostalih komponenti, koje su još uvek u tečnom (istopljenom) stanju i još ne isparavaju. Tada se unutar istopljenog materijala formira pritisak pare koji dovodi do eksplozivnog odstranjivanja materijala sa površine mete. Kod ablacije pikosekundnim laserskim zračenjem, značajan je mehanizam stvaranja pritiska unutar istopljenog materijala usled eksplozivne relaksacije mehaničkog stresa u površinskom sloju mete, do kojeg dolazi usled smanjenja gustine (povećanja zapremine) materijala prilikom prelaska iz čvrstog u tečno stanje [28].

Do hidrodinamičkog izbacivanja materijala duž oblasti interakcije dolazi usled razlike u pritisku plazme u centru i na periferiji oblasti na koju deluje lasersko zračenje, što se

označava kao pritisak izvan istopljenog materijala. Ova vrsta izbacivanja istopljenog materijala, ka periferiji spota, dovodi do nagomilavanja materijala na granici oblasti interakcije [28].

Najčešće korišćeni laseri za procesiranje materijala su: CO₂ laser, Nd:YAG laseri, diodni i drugi laseri koji rade u impulsnom modu, dok se tipično vreme trajanja impulsa kreće u intervalu između nekoliko stotina ns i nekoliko stotina ms. Pri ovako dugim vremenima trajanja impulsa, isparavanje indukovano laserom često se može tretirati kao kvazi – stacionaran proces.

Ako se materijali tretiraju nanosekundnim ULJ laserskim impulsima, ablacija postaje izrazito nestacionarna i dodatni interakcioni mehanizam dolazi do izražaja. Dužine impulsa u ovom režimu tipično se kreću u intervalu od 100 ps do 100 ns. Ovaj opseg nanosekundne impulsne laserske ablacije koristi se u mnogim slučajevima mikro procesiranja laserom, kao i u mnogim slučajevima formiranja tankih slojeva deponovanjem impulsnim laserom (PDL).

Kod metala sa dobrom toplotnom provodljivošću, visokokvalitetno i visokorezolutivno površinsko procesiranje materijala može se postići samo ultrakratkim impulsima sa vremenom trajanja od nekoliko fs do 100 ps. U ovom režimu laserske interakcije sa materijalom, linearne optičke osobine materijala postaju beznačajne. Dominantni fizički mehanizmi obuhvataju termalnu ablaciju iznad kritične temperature, deponovanje ekscitovanih vrsta i multifotonsku jonizaciju [23,24].

2.2.4 Isparavanje i formiranje plazme

Kada je intezitet laserskog zračenja dovoljno visok da izazove značajno isparavanje materijala, tada se formira gusta para iznad površine mete, slika 2.7.A. Parna faza sadrži klastere, molekule, atome, jone i elektrone. Vrste koje napuštaju površinu *odnose* deo kinetičke i unutrašnje energije [23,24].

Ispareni atomi ili molekuli napuštaju metu pri temperaturi T_s sa delimičnom Maxwell-ovom neravnotežnom raspodelom brzina (na početku brzine su u pravcu normalnom na površinu mete). Usled sudara sa drugim atomima / molekulima para se širi i raspodela brzine postaje Maxwell-ova u termodinamičkoj ravnoteži. Transformacija od neravnotežne do ravnotežne raspodele putem sudara, odnosno proces termalizacije vrsta koje napuštaju površinu, odigrava se u tankom sloju od nekoliko

dužina srednjeg slobodnog puta, nazvanom Knudsen-ov sloj, prikazanom na slici 2.7.B [23,24].



Slika 2.7. (A) Šematski prikaz površinskog topljenja, isparavanja i izbacivanja tečne faze usled delovanja laserskog zračenja [10]; (B) Efekat Knudsen-ovog sloja: geometrija ozračivanja (gore) i temperaturski profil (dole) unutar mete i okružujućeg medijuma [23,24].

Pri matematičkoj analizi ove tranformacije uzete su u obzir odgovarajuće raspodele brzina i zakoni održanja mase, impulsa i energije u Knudsen-ovom sloju. Rezultati pokazuju da je temperatura T_v pare iznad Knudsen-ovog sloja niža od temperature T_s mete, usled delimične transformacije toplotne energije u kinetičku energiju raširujuće zone pare [29].

Komponente koje napuštaju površinu mete ponekad mogu stvoriti povratni pritisak na metu koji će izbaciti tečnost van lokalizovane oblasti u kojoj deluje lasersko zračenje. Izbačen materijal može stvoriti udarni talas.

Parna faza će apsorbovati i rasejati upadni snop laserskog zračenja. Interakcija laserskog zračenja sa parom često može biti zanemarena, kada se koristi lasersko zračenje inteziteta koji premašuje intezitet pri kojem dolazi do isparavanja materijala, ali nedovoljan da izvrši jonizaciju pare [23,24]. Kada je intezitet laserskog zračenja dovoljno visok može doći do jonizacije pare ili okolnog gasa, to se opisuje kao formiranje plazme. Jonizovan gas jače apsorbuje laserskog zračenje i šireći se unutar laserskog snopa, tako da zaklanja metu od laserskog zračenja, slika 2.8. Zračenje

potrebno da jonizuje gas pri slobodnom rasprostiranju laserskog snopa (tj. bez mete) je reda $10^9 - 10^{11}$ W cm⁻², ali to je za nekoliko redova veličine manje ispred čvrste ili tečne mete [23,24].



Slika 2.8. Šematski prikaz dva tipa uticaja formirane plazme na delovanje laserskog zračenja na metu [26].

U oba slučaja, čistog isparavanja i formiranja plazme, pritisak koji deluje na površinu mete, procenjuje se da je reda 10^2 bar. Ovaj efekat povišava tačku ključanja materijala mete i za topljenje je potrebno metu zagrejati iznad tačke ključanja [23].

2.2.5 Ablacija, brzina ablacije

Termin *ablacija* se u najširem smislu odnosi na odstranjivanje materijala fototermalnim ili fotohemijskim procesima [13]. Proces je *fototermalne* prirode kada se apsorbovana energija u materijalu transformiše u toplotnu. Porast temperature koji sledi može dovesti do uklanjanja materijala (spalacija) usled stvaranja termalnog stresa. Ovo je naročito izraženo u nehomogenim metama kao što su materijali presvučeni tankim slojevima, koji usled termalnog stresa bivaju odstranjeni. Kada je upadna energija laserskog zračenja dovoljno velika, vrednost površinske temperature prevazilazi tačku ključanja izazivajući brzo isparavanje. Procesi odstranjivanja materijala usled termalnog stresa i površinskog isparavanja označavaju se terminom *termalna ablacija*. Mehanizmi termalne ablacije su dominantni tokom uklanjanja materijala prilikom mikroprocesiranja metala i keramika [24,30].

Pri *fotoablaciji*, energija upadnog fotona direktno izaziva raskidanje veza, na primer u molekulskim lancima organskih materijala izazivajući odstranjivanje materijala molekulskom fragmentacijom, bez značajnih termalnih efekata [30].

Interakcija laserskog zračenja sa materijalom tokom ablacije je kompleksno i često uključuje uzajamno dejstvo termalnih (vibraciono zagrevanje) i fotohemijskih (raskidanje veza) procesa koji su granični slučajevi *fotofizičkih* procesa.

Parametri materijala koji određuju lakoću kojom se može inicirati ablacija su apsorpcioni koeficijent, α , i termalna difuzivnost, D. Visoka vrednost apsorpcionog koeficijenta i niska vrednost termalne difuzivnosti uglavnom omogućavaju efikasnu ablaciju materijala. Lokalizovanje energije laserskog zračenja u tankom sloju pri površini koje se postiže upotrebom kratkih impulsa, kraćih od nekoliko ns, takođe pogoduje ablaciji. Delovanje zračenjem impulsa čije je trajanje duže od vremena koje je sistemu potrebno za relaksaciju, dovodi do rasipanja apsorbovane energije okolnom materijalu putem termalnih procesa.

Pri laserskoj ablaciji, uklonjeni materijal je daleko od ravnotežnog stanja i sam proces ablacije može biti zasnovan na termičkim ili netermičkim mikroskopskim mehanizmima [23]. Laserskom ablacijom dolazi do rasipanja energije ekscitacije iznad zapremine koja je izbačena u toku trajanja laserskog impulsa. Ovo je ispunjeno kada je debljina izbačenog sloja po impulsu Δh reda toplotne dubine prodiranja $l_T \approx (D\tau_l)^{1/2}$ (D – toplotna difuzivnost materijala [cm² s⁻¹], τ_l dužina trajanja laserskog impulsa [ns, ps] ili optičke dubine prodiranja $l_{\alpha} = \alpha^{-1}$, (α – apsorpcioni koeficijent [cm⁻¹]) zavisno od toga koja je veća:

$$\Delta h \approx \max(l_T, l_\alpha) \tag{1}$$

Ovaj jednostavan uslov je u stvari osnovni zahtev za primenu laserske tehnike [23,24]. Proces ablacije se karakteriše pragom ablacije i brzinom ablacije. *Prag ablacije*, F_{th}^{α} [J cm⁻²], je gustina laserske energije pri kojoj ablacija započinje, odnosno minimum energije po jedinici površine koja je potrebna za uklanjanje materijala. Različiti materijali imaju različit prag ablacije usled razlike u optičkim i termalnim osobinama. Brzina ablacije se definiše kao ukupna debljina izbačenog sloja po laserskom impulsu i izražava se kao dubina ablacije po impulsu i dobija se iz dubine abliranog udubljenja, *h* [µm] i broja primenjenih laserskih impulsa (N_p), odnosno h/N_p [µm / impuls] [23,30].

Parametri koji prvenstveno određuju *brzinu ablacije* su talasna dužina, gustina laserskog zračenja, dužina impulsa, broj impulsa i repeticija. Brzina ablacije uglavnom raste sa gustinom energije, dok se pri konstantnoj gustini energije brzina ablacije povećava sa povećanjem broja impulsa, sve do zasićenja. Visoke vrednosti repeticije uglavnom dovode do povećanja brzine ablacije [31].

Odnos između brzine ablacije i gustine energije laserskog zračenja ($\lambda = 1064$ nm, $\tau_p = 10$ ps) za Ti6Al4V leguru ukazuje na dva režima ablacije [32]. Za niske gustine energije (*low fluence* režim), brzina ablacije po impulsu je data logaritamskim izrazom:

$$L = \alpha^{-1} \ln \frac{F}{F_{th}^{\alpha}}, \qquad (2)$$

gde je L [µm / impuls] brzina ablacije po impulsu, α^{-1} ili l_{α} [nm, µm] optička dubina prodiranja, a F_{th}^{α} [J cm⁻²] je prag oštećenja. U ovom režimu, transfer energije prilikom interakcije laserskog zračenja i materijala se dešava samo u oblasti određenoj dubinom apsorpcije. Za velike gustine energije (*high fluence* režim) brzina ablacije po impulsu se izražava kao:

$$L = l_T \ln \frac{F}{F_{th}^l},\tag{3}$$

gde je L brzina ablacije po impulsu, l_T [nm, µm] je zona toplotnog dejstva (dužina toplotne difuzije), a F_{th}^l [J cm⁻²] je prag oštećenja [30,32]. Pri velikim gustinama energija, brzina ablacije je određena dužinom termalne difuzije. Za Ti6Al4V leguru i gustine energije manje od 3 J cm⁻² (*low fluence* režim) optička dubina prodiranja iznosi 39 nm, dok se za veće gustine energije (*high fluence* režim) povećava na 128 nm [32]. Ablacija ograničena optičkom dubinom prodiranja prelazi u ablaciju ograničenu dužinom toplotne difuzije usled bržeg prostiranja visokoenergetskih elektrona koji se javljaju samo u režimu velikih gustina energije.

Pri ablaciji metala uočeno je da se smanjenjem dužine laserskog impulsa smanjuje prag ablacije, što dovodi do zaključka da su za mikroprocesiranje materijala pogodniji kratki impulsi, relativno niskih energija zračenja. Uzrok smanjenja praga ablacije sa kraćim impulsima je najverovatnije umanjena oblast u kojoj se prositre toplota i/ili povećanje koeficijenta apsorpcije usled multifotonske ekscitacije [24].

Ablacija se uopšteno opisuje "blow - off" modelom po kojem do ablacije dolazi kada energija laserskog zračenja prevazilazi karakterističnu energiju *praga* *ablacije* [30,31]. Uočeno je da se sa povećanjem talasne dužine laserskog zračenja povećava i prag ablacije [33]. Po ovom modelu, iznad praga ablacije, odstranjivanje materijala se dešava putem raskidanja veza, dok su ispod praga ablacije izraženi termalni efekti, kao što je zagrevanje.

Praktično, dubina ablacije zavisi od brojnih efekata, kao što je zaklanjanje oblakom plazme i promena apsorpcionog koeficijenta materijala pod dejstvom zračenja [32]. Brzina ablacije tokom mikroprocesiranja zavisni od parametara lasera i osobina materijala. Povećanje dubine ablacije sa povećanjem broja primenjenih laserskih impulsa je uglavnom linearna, pri čemu nagib prave zavisi od gustine energije i broja impulsa [30,34]. Međutim, istraživanja pokazuju da povećanje dubine ablacije sa povećanjem broja impulsa odstupa od linearnosti za veliki broj impulsa. Ukoliko broj uzastopnih impulsa pređe hiljadu, promena postaje logaritamska, a brzina ablacije opada verovatno usled apsorpcije i rasejanja upadnog laserskog zračenja od strane abliranih vrsta, čime se ukupno smanjuje efektivna gustina energije na površini mete i/ili usled neefikasnog uklanjanja abliranih vrsta što dovodi do redepozicije materijala.

Za opšte opisivanje laserske ablacije potrebno je istovremeno razmatranje različitih interakcionih menanizama i uzajamna sprega između njih [23]. Na slici 2.9. je predstavljen mehanizam laserske ablacije nanosekundnim laserskim impulsima [23,24].

Efekti delovanja laserskog zračenja na površinu čvrstog tela su brojni i veoma specifični za različite materijale i tipove lasera. Ablacijom materijala često dolazi do formiranja dobro definisanih kratera na mestu interakcije [35,36]. Na ivicama dolazi do stvaranja uzvišenja redeponovanog/očvrsnutog materijala. Ablacijom može doći i do formiranja periodičnih struktura na površini, u obliku grebenova (ripples), kolona (columns) i stubova (pillars). Stepen i rasprostiranje oštećenja materijala izvan uklonjene zapremine su veoma bitni za primenu laserske ablacije i površinskog mikroprocesiranja materijala [23].

Najdominantnije vrste oštećenja su formiranje defekata, promene u morfologiji i hemijskom sastavu, deformisanje materijala, pucanje, i ljušćenje materijala. Oštećenja materijala se uglavnom mogu smanjiti nalaženjem optimalnih parametara lasera ili smanjenjem trajanja laserskog impulsa, povećanjem apsorptivnosti preko određene talasne dužine laserskog zračenja ili dopiranjem materijala [23].



Slika 2.9. Mehanizmi laserske ablacije nanosekundnim laserskim impulsima (leva grana se odnosi na termalno aktiviranu ablaciju, desna na fotohemijsku ablaciju i srednja grana dijagrama predstavlja fotofizičku ablaciju) [23].

2.2.5.1 Laserska ablacija u zavisnosti od dužine trajanja impulsa

Lasersko zračenje prvenstveno interaguje sa elektronima iz valentne i provodne zone. Vreme za koje se količina energije preda ovim elektronskim stanjima određena je dužinom laserskog impulsa. U slučaju veoma kratkih impulsa, rezultujuća raspodela energije elektronima na kraju impulsa nije termička [34,37,38]. Ova netermička raspodela energija se za deo pikosekunde relaksira do Fermi – Dirakove raspodele, koja se može temperaturno okarakterisati. Dalje, predata (deponovana) energija se preraspodeljuje na različita energijska stanja sistema, odnosno, elektroni predaju energiju kristalnoj rešetki. Suštinska razlika u interakciji zračenja različitih dužina impulsa predstavljena je šematski na slici 2.10.



Slika 2.10. Shema laserske ablacije dugačkim (ns) i kratkim laserskim impulsima (ps i fs) [37].

Kako bi se razumela razlika u interakciji laserskog zračenja različite dužine impulsa, potrebno je razmotriti vremensku skalu procesa karakterističnih za te interakcije [38].

Dugim se smatraju impulsi čije je trajanje mnogo duže od bilo kojeg procesa relaksacije energije u sistemu. Ovo je slučaj sa impulsima nanosekundnog domena, kao i dužih. Pošto se svi procesi relaksacije odvijaju mnogo brže nego što traje impuls, ceo sistem se tokom interakcije nalazi u ravnotežnom stanju [38].

Vremenska skala na kojoj se dešavaju procesi pri laserskoj interakciji sa čvrstom metom, može se razmatrati kroz toplotni transport. Ako pretpostavimo da su termofizički parametri (toplotni kapacitet, C_i [J K⁻¹], toplotna provodljivost, k [W K⁻¹]) konstantni, iz jednačine (3) se dobija da se rezultujući toplotni talas, nakon apsorpcije laserskog zračenja, prostire do rastojanja od oko [39]:

$$l_{th} \approx \sqrt{D \cdot \tau} \tag{4}$$

gde je l_{th} [µm] dužina toplotne difuzije ili zona toplotnog dejstva (heat affected zone, HAZ), a D [cm² s⁻¹] je termalna difuzivnost. Vrednost toplotne difuzivnosti se dobija iz izraza

$$D = k \cdot C_i^{-1} \tag{5}$$

i za većinu metala ima vrednosti u opsegu od $0,1 - 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [28], što znači da toplotni talas putuje oko $0,1 - 1 \mu \text{m}$ kad je dužina impulsa 10 ns. Ovo je mnogo veće od optičke dubine prodiranja, α^{-1} , koja za metale ima vrednosti oko 10 nm. Zato se laser može posmatrati kao površinski toplotni izvor. S obzirom da su dimenzije laserskog spota

(traga) mnogo veće od dužine toplotne difuzije, toplotna difuzija će se uglavnom svesti na jednodimenzioni protok toplote, normalan na površinu [38].

Iz jednačine (4) se može zaključiti da će dužina toplotne difuzije postati jednaka ili manja od optičke dubine prodiranja za impulse iz pikosekundnog i femtosekundnog domena. Ovo znači i dramatičnije promene na površini pri interakciji sa laserskim zračenjem ovako kratkih impulsa. U tom slučaju, dužina laserskog impulsa je kraća od energijske relaksacije unutar sistema, tj. od vremena koje je potrebno elektronima da predaju svoju energiju rešetki. Zbog toga elektrone i rešetku karakterišu različite temperature i to je osnova dvotemperaturskog modela (*two – temperature model*, TTM) koji je predložio Anisimov [40]. Ukoliko se jednačine za temperaturu elektronskog podsistema i podsistema rešetke [38] podele odgovarajućim toplotnim kapacitetima (C_e *i* C_l , redom) uočava se da postoje dve karakteristične vremenske skale: $\tau_e = C_e/\gamma_i \tau_l = C_l/\gamma$, gde je τ_e vreme hlađenja elektrona i τ_l vreme zagrevanja rešetke. Usled razlike u toplotnim kapacitetima, uvek je $\tau_e \ll \tau_l$. Vrednosti τ_e su reda 1 ps, a vrednosti τ_l su u opsegu 0,01 – 1 ns. Ove vremenske skale omogućavaju definisanje tri različita režima interakcije:

- 1. kada je laserski impuls kraći od τ_e nanosekundni impulsi
- 2. laserski impuls trajanja između τ_e i τ_l pikosekundni impulsi
- 3. laserski impuls duži od τ_l femtosekundni impulsi [38].

2.2.5.2 Dugački (nanosekundni) impulsi

Kada laserski impulsi traju duže od vremena zagrevanja rešetke, termalizacija između elektronskog podsistema i rešetke se odvija tokom impulsa. Tada elektrone i rešetku karakteriše ista temperatura $T = T_e = T_l$ i jednačine za temperaturu elektronskog podsistema i podsistema rešetke se svode na paraboličku jednačinu toplotne difuzije [38].

U nanosekundnom režimu apsorbovana energija prvo zagreva površinu mete do tačke topljenja i zatim do temperature isparavanja. Metalima je potrebno mnogo više energije za isparavanje nego za topljenje [23,24]. U toku interakcije glavni izvor gubitka energije je toplotna provodljivost u čvrstoj meti, a dubina toplotnog prodiranja (HAZ) je data jednačinom (4). Energija deponovana meti, po jedinici mase se izračunava korišćenjem izraza:

$$E_m = I\tau/\rho l, \tag{6}$$

gde je ρ [g cm⁻³] gustina, *I* [W cm⁻²] intenzitet laserskog zračenja tj. snaga po jedinici površine, τ [ns] dužina trajanja impulsa.

U slučaju ablacije dužim laserskim impulsima ima dovoljno vremena za širenje toplotnog talasa u meti i formira se relativno veliki sloj istopljenog materijala, do isparavanja dolazi kada E_m postane veća od specifične toplote isparavanja po jedinici mase, Ω [J kg⁻¹] odnosno kada važi $E_m > \Omega$. Uslovi za intenzitet i gustinu energije potrebne za intenzivno isparavanje se mogu napisati kao:

$$I > I_{th} \sim \frac{\rho \Omega D^{1/2}}{\tau_l^{1/2}}$$
(7)
$$F > F_{th} \sim \rho \Omega D^{1/2} \cdot \tau_l^{1/2}$$
(8)

Isparavanje se dešava iz tečnog metala čime se znatno smanjuje preciznost procesiranja metala laserom [23].

Ukoliko su željene strukture reda mikrometara, nanosekundnim laserskim zračenjem se može postići dovoljna preciznost. Međutim, ukoliko je potrebno formirati strukture nanometarskih dimenzija, poželjno je upotrebiti lasere pikosekundnih ili femtosekundnih impulsa.

2.2.5.3 Pikosekundni impulsi

Za laserske impulse pikosekundnog domena ispunjen je uslov $\tau_e \ll \tau \ll \tau_l$. Kada je dužina impulsa mnogo veća od τ_e gubitak energije usled prenosa toplote i razmene energije sa rešetkom se kompenzuje energijom deponovanom laserskim zračenjem. Usled kvazistacionarne prirode temperature elektrona, temperatura rešetke će se eksponencijalno približiti temperaturi elektrona i izraziti kao [38]:

$$T_l \approx T_e (1 - e^{-\frac{t}{t_l}}) \approx \frac{t}{t_l} T_e$$
(9)

Ovde je početna temperatura rešetke zanemarena. Iz jednačine (22) se može videti da u pikosekundnom režimu, temperatura rešetke tokom trajanja impulsa, ostaje mnogo niža od temperature elektrona. Ravnoteža se postiže tek nakon prestanka impulsa.

Tokom interakcije pikosekundnih laserskih impulsa sa metalima, prenos energije se dešava tokom nekoliko pikosekundi, odnosno tokom interakcije. Materijal se u tom slučaju zagreva na kraju impulsa, pa teorijski nema interakcije fotona sa istopljenim ili isparenim materijalom, što za rezultat ima precizniju ablaciju. Prednost upotrebe pikosekundnih lasera predstavlja intenzitet impulsa veći od 10¹⁰ W cm⁻² pri kojima skoro svi materijali pre isparavaju nego što se otope [30]. Međutim, iako je logaritamska zavisnost dubine ablacije od snage laserskog zračenja po impulsu moguća i u pikosekundnom intervalu, ovo je veoma gruba pretpostavka za opisivanje laserske ablacije metalnih meta u pikosekundnom režimu [23]. Laserska ablacija se tada sprovodi toplotnom provodljivošću elektrona i ipak dolazi do formiranja istopljenjene zone untar mete. Prisustvo tečne faze unutar mete smanjuje preciznost laserskog procesiranja metala u ovom režimu.

2.2.6 Krateri

Promene na površini mete usled delovanja laserskog zračenja zavise od osobina materijala, parametara lasera i od eksperimentalnih uslova. Prilikom interakcije laserskog zračenja sa metalnim metama, u režimu niskih gustina energije i malog broja impulsa, na površini mete uglavnom dolazi do formiranja otiska / traga koji odgovara intenzitetskom profilu (ili poprečnom preseku) primenjenog snopa laserskog zračenja. Međutim, primenom većeg broja impulsa ili delovanjem u režimu visokih gustina energije, dolazi do stvaranja plazme i formiranja udubljenja / kratera raznih oblika i veličina. Tipični oblici kratera koji se eksperimentalno javljaju su prikazani na slici 2.11.



Slika 2.11. Model oblika kratera: *d* je širina na površini mete, dok je *h* maksimalna dubina [23,24].

Proučavanjem oblika kratera i širenja plazme nastalih delovanjem laserskog zračenja različitih trajanja impulsa (od fs do ns), posredno se proučavaju režimi laserske ablacije metala, formiranje udarnog talasa i apsorpcioni mehanizmi laserske energije [41]. Ablacija nanosekundnim i pikosekudnim zračenjem se odlikuje

interakcijom upadnog laserskog snopa i plazme, dok kod ablacije femtosekundnim zračenjem, ta interakcija izostaje [38].

Interakcija plazme i laserskog zračenja može značajno da utiče kako na intenzitet kojim će zračenje delovati na površinu, tako i na karakteristike širenja formirane plazme. Do ove interakcije dolazi kada komponente koje napuštaju površinu mete stvaraju povratni pritisak na metu, koji izbacuje istopljeni materijal van oblasti interakcije. Izbačeni materijal može stvoriti udarni talas. Prenos energije sa plazme (koja se može prostirati ravno ili sferno) na udarni talas dešava se u početnom stadijumu širenja plazme, kada je udarni talas ravan [42]. Parna faza apsorbuje i rasejava upadni snop laserskog zračenja [23].

Ukoliko je trajanje impulsa mnogo kraće od vremena slabljenja udarog talasa (50 – 200 ns), moguće je odvojeno posmatrati proces formiranja plazme, koji se dešava tokom trajanja impulsa, i formiranja udarnog talasa, koji se dešava usled pritiska plazme na neispareni deo mete [41]. Analiza kratera nekoliko metala pokazala je da površina i dubina kratera rastu skoro proporcionalno kvadratnom korenu energije impulsa, dok su tipični oblici kratera polusfera, kupa i zasečena kupa [36,42].

Zapremina kratera zavisi od efikasnosti transformacije laserske energije u udarni talas, koji se prostire u neisparenom delu čvrste mete. Efiksanost konverzije laserske energije se procenjuje iz eksperimentalno određene zapremine kratera jednostavnom formulom, koja potiče iz dvodimezionog teorijskog modela širenja struje plazme i generisanja udarnog talasa usled ablacionog pritiska [36]:

$$\eta = \frac{2L_{ev}\rho V_c}{E_p} \tag{10}$$

gde je L_{ev} [J kg⁻¹] latentna toplota isparavanja, V_c [cm³] je zapremina kratera, ρ [g cm⁻³] gustina materijala i E_p [J] energija impulsa [36].

Efikasnost, η , predstavlja odnos energije udarnog talasa i energije laserskog snopa. Za tantal, srebro i bakar tretirane zračenjem impulsa 300 ps, vrednosti efikasnosti se kreću u intervalu od 0,3 % – 0,7 %, što navodi na zaključak da je samo mala količina energije laserskog zračenja predata udarnom talasu [36]. Interakcija laserskog zračenja sa parom često može biti zanemarena, kada se koristi lasersko zračenje inteziteta koji

premašuje intezitet pri kojem dolazi do isparavanja materijala, ali nedovoljno da izvrši jonizaciju pare [23].

2.2.7 Porast površinske temperature

Za kvantitativnu analizu i optmizaciju datog procesa mora biti poznata raspodela temperature izazvana dejstvom lasera. Za veoma mali broj slučajeva je direktno izmerena temperatura sa tačnošću od nekoliko stepeni. Često se temperature izazvane dejstvom lasera mogu samo izračunati, pri čemu se mnoge karakteristike termički aktiviranih procesa kvalitativno i kvantitativno analiziraju na osnovu temperature [23,24].

Promena temperature na površini Ti6Al4V mete usled nanosekundnog laserskog ozračivanja može se proceniti korišćenjem jednodimenzione jednačine toplotne provodljivosti [32]:

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)I_0\tau}{\rho C\sqrt{2D\tau}} \tag{11}$$

gde je reflektivnosti označena sa R, intenzitet laserskog zračenja sa I_0 [W cm⁻²], specifična toplota sa C, gustina mete ρ , dužina laserskog impulsa τ i termalna difuzivnost sa D.

2.2.8 Formiranje površinskih struktura prilikom prelaska iz tečnog u čvrsto stanje

Razmatranje pojava na granici gasovite i čvrste faze u odnosu na granicu gas/tečnost je jednostavnije usled činjenice da su atomi ograničeni da ostanu na površini, čak iako nisu u fiksnim mestima kristalne rešetke [43]. Formiranje nove površine je uvek energijski nefavorizovano, odnosno površinska energija, γ , ima uvek pozitivnu vrednost. Svako telo teži smanjenju slobodne površine. Ukoliko nema efekata drugih sila, pojedinačno telo pokušaće da bude sfernog oblika. Kristali će se takođe formirati ka obliku koji ima najmanju površinsku energiju, ali uglavnom nemaju sferni oblik. Naime, svaka stranica čvrstog tela ima karakterističnu vrednost površinske energije, koja se razlikuje od jedne do druge ravni kristala. Posledično, kristali zauzimaju različite ravnotežne kristalne oblike (ECS, equilibrium crystal shapes) koji zavise od tipa rešetke. Uopšteno posmatrano tečna kap je uvek sfernog oblika osim ako, na primer, deluje sila privlačenja ka supstratu (wetting), gravitacija (kapi većih dimenzija), itd [43]. Na molekulskom nivou, tečna faza u ravnoteži razmenjuje
materijal kako između površine i ostatka tečnosti, tako i između površine i gasne faze. Tako se granica gas/tečnost stalno menja iako svako odstupanje od strogo definisanog glatkog profila neminovno dovodi do povećanja vrednosti slobodne površine, kao i Gibbs – ove slobodne energije [43].

Postoji nekoliko mehanizama formiranja čvrstih struktura koji dovode do pojave streuktura u tečnosti i njihovog prelaska u čvrstu fazu očvršćavanjem. Kod analiziranja interakcija koje su tema ove disertacije, treba napraviti osvrt na hidrodinamičko raspršivanje, laserski indukovane periodične površinske strukture (PPS) i mehanizme koji dovode do zamrznutih kapilarnih talasa.

2.2.8.1 Hidrodinamičko raspršivanje

Prilikom hidrodinamičkog rasprišivanja, lasersko zračenje u kratkom vremenskom periodu dovede do topljenja površine. Ako je topljenje dovoljno intenzivno, formiraju se kapi koje se potiskuju/izbacuju sa površine mete. Kretanje kapi od površine je konkurentno hlađenju i ponovnom očvršćavanju osnovnog materijala. Ako se hlađenje i očvršćavanje odvijaju brže od udaljavanja kapi, dolazi do stvaranja čvrstog vrata i kap je zarobljena, slika 2.12 [44].



Slika 2.12. SEM mikrofotografije legure Ti6Al4V: (A) bliža periferija i (B) detalj sa bliže periferije traga nastalog delovanjem 10 impulsa XeCl laserskog zračenja, talasne dužine 308 nm, impulsa 12 ns, i gustine energije 7,0 J cm⁻² [43].

Formiranje ovakvih struktura je izraženo kod delovanja nanosekundnog laserskog zračenja na metalne i polimerne površine. Prema jednom modelu, odlazeća kap dobija momenat od promene zapremine usled topljenja i zagrevanja iznad tačke topljenja [45]. Maksimalna varijacija u visini između vrha i udubljenja, u odnosu na osnovnu ravan mete, se usled topljenja povećava sa rastojanjem ΔL .

Minimalna dimenzija kapi koja se može izbaciti je [45]:

$$r_{min} = \left\{\frac{6\gamma r}{\rho_l \Delta L} \Delta t\right\}^{1/3} \tag{12}$$

gde je γ površinski napon [N m⁻¹], ρ_l gustina tečnosti i Δt je vreme (tokom impulsa) za koje temperatura prevaziđe tačku topljenja. Ovako određene minimalne dimenzije kapi imaju vrednosti 0,25 – 3 µm, što se dobro slaže sa eksperimentalnim vrednostima, na primer za bakar (0,5 µm) i barijum (4 µm) [43,45].

2.2.8.2 Kapilarni talasi

Zamrzavanje / očvršćavanje kapilarnih talasa se objašnjavalo formiranjem čvrstih struktura sa velikim rasponom dimenzija, od rešetaka sa periodičnošću koja odgovara vidljivoj i infracrvenoj oblasti talasnih dužina do stubova periode $5 - 20 \,\mu\text{m}$ [45]. Međutim, ovako široko shvatanje fenomena kapilarnih talasa se polako napušta i njihovo formiranje se sve više smatra osnovom za neke druge mehanizme koji dovode do formiranja površinskih struktura.

Na granici između tečnosti i gasovite faze u ravnoteži pritisak je ujednačen dokle god je oblast interakcije ravna. U slučaju zakrivljenih oblasti interakcije, postoji razlika u pritiscima [45]. Pod uticajem površinskog napona, nastale razlike u pritiscima na zakrivljenoj granici faza podupiru formiranje deformacija na površini tečnosti, koje su poznate kao *kapilarni talasi*. Vreme relaksacije kapilarnih talasa je dato izrazom [45]:

$$\tau_D = \frac{\rho\lambda}{8\pi^2\eta} \tag{13}$$

gde je λ [nm] talasna dužina laserskog zračenja, η [Pa s⁻¹] viskoznost i ρ [g cm⁻³] gustina tečnosti. Rastojanje između kapilarnih talasa može se odrediti iz jednačine [46]:

$$d = \left[\frac{\sigma \cdot h}{\rho}\right]^{\frac{1}{4}} (2\pi\tau_L)^{\frac{1}{2}}$$
(14)

gde je σ koeficijent površinskog napona tečne legure (N cm⁻¹), *h* je visina otopljenog sloja, ρ gustina tečnosti i τ_L je vreme trajanja tečne faze. Visina otopljenog sloja je data izrazom [46]:

$$h = \frac{\Phi_0(1-R)}{c_v T_M + L_M}$$
(15)

gde je Φ_0 [J cm⁻²] gustina energije, *R* je reflektivnosti mete za datu talasnu dužinu, c_v [J m⁻³ K⁻¹] specifični toplotni kapacitet, T_M [K] tačka topljenja mete i L_M [J cm⁻³] je specifična toplota topljenja.

2.2.8.3 Laserski izazvane površinske periodične strukture

Prilikom interakcije laserskog zračenja gustina energije bliskih pragu oštećenja sa metalima i poluprovodnicima, na površini mete često dolazi do formiranja struktrura u obliku paralelnih talasa (ripples) koje se ponavljaju u periodama koji odgovaraju talasnoj dužini upadnog zračenja. Kao primer može poslužiti površina legure Ti6Al4V



Slika 2.13. SEM mikrofotografija legure Ti6Al4V: prelaz iz centra ka rubu traga nastalog delovanjem 100 impulsa laserskog zračenja, talasne dužine775 nm, impulsa 200 fs i energije 2,5 µJ.

modifikovana laserskim zračenjem femtosekundnih impulsa, slika 2.13. Ove strukture se označavaju terminom laserski indukovane periodične površinske strukture (LIPSS - laser induced periodic surface structures). Kod metala je orijentacija talasa uvek normalna na pravac linearne polarizacije upadnog laserskog snopa, dok u slučaju cirkularne polarizacije pojava talasa izostaje. Mehanizam pojave ovih struktura je predmet istraživanja dugi niz godina, ali nijedna

objavljena teorija nije opšteprihvaćena. Zbog toga treba spomenuti dva različita mehanizma formiranja ovakvih LIPSS, podjednako prihvaćena od strane naučne

javnosti. Po jednom mehanizmu, periodični talasi se formiraju kao rezultat interferencije između rasejanog površinskog talasa (iz početnog stadijuma laserskog impulsa) i ostatka zračenja impulsa. Rastojanje između ovih talasa zavisi od pravca rasejanog talasa u odnosu na površinsko nabiranje i dato je sledećim jednačinama [24,47]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \theta}$$
(16)
$$\Lambda = \frac{\lambda}{\cos \theta}$$
(17)

gde je λ talasna dužina laserskog zračenja, a θ upadni ugao snopa. Ukoliko je upadni ugao 90°, obe jednačine predviđaju talase perioda koje su jednake talasnoj dužini.

Rasejanje upadnog snopa može izazvati mikroskopska površinska hrapavost, defekti, prostorne varijacije u dielektričnoj konstanti, itd. Zbog efekta interferencije, gustina energija može periodično znatno prevazići prag oštećenja, što dovodi do topljenja i ponovnog očvršćavanja materijala po istom principu. Tada LIPSS deluju kao rešetka, dovodeći do još većeg rasejanja upadnog zračenja, pa materijal apsorbuje više energije [24].

U udubljenjima (valleys) dolazi do konstruktivne interferencije i destruktivne interferencije na uzvišenjima (hills) što dovodi do rasta talasa na rastojanju koje odgovara talasnoj dužini, slika 2.14. Proces rasta talasa završava se kada LIPSS dostignu ravnotežnu visinu.



Slika 2.14. Refleksija i refrakcija na hrapavoj površini [24].

Po drugom mehanizmu, talasi nastaju interferencijom upadnog zračenja i površinskih plazmona. Plazmoni su variranja u gustini elektrona na granici dve faze, npr. metal/vazduh. Početna hrapavnost ozračene površine deluje kao prostrana rešetka i omogućava ekcitovanje površinskih plazmona. Kada se površinski plazmoni kombinuju sa fotonima, nastaje kvazi-čestica pod nazivom površinski plazmon polariton

(SPP – surface plasmon polariton). Ove čestice se mogu posmatrati kao čestice koje se kreću duž površine zahvaljujući oscilatornom električnom polju površinskih elektrona

koji osciluju u fazi, normalno na površinu [47]. Nakon kratke razdaljine, SPP će se raspasti, a energija će se konvertovati u fonone. Ovo je dodatno kombinovanje energije upadnog zračenja. Izraz za periode LIPSS po teoriji kombinovanja plazmona izveden je iz izraza (16) [47]:

$$\Lambda_{LIPSS} = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \theta} \tag{18}$$

gde je $\eta = \mathcal{R} \left[\varepsilon_m \varepsilon_d / (\varepsilon_d + \varepsilon_m) \right]^{1/2}$ realni deo efektivnog indeksa refrakcije za granicu metal/vazduh, θ je upadni ugao, a λ talasna dužina upadnog zračenja. Znak \pm ukazuje na napred – nazad prostiranje površinskog talasa po metalnoj površini. ε_d je dielektrična konstanta, a $\varepsilon_m = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ je kompleksna dielektrična konstanta metala.

Za metale je $\eta \approx 1$, pa se pri normalnom uglu upadnog zračenja izraz (18) svodi na izraz (16), odnosno $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \lambda$. Međutim, delovanjem ultrakratkih laserskih impulsa se najčešće dobijaju LIPSS perioda manjih od λ , što ukazuje da se moraju uzeti u obzir još neki procesi karakteristični za interakciju kratkih laserskih impulsa [47].

Uslov za pobuđivanje SPP je da vrednost realnog dela dielektrične konstante bude manji od -1. Na primer, kod aluminijuma, srebra i bakra ovaj uslov je zadovoljen u oblasti od 800 nm, dok je kod molibdena i volframa vrednost realnog dela dielektrične konstante pozitivna i nema uslova za pobuđivanje SPP [48].

Značajan preduslov za pobuđivanje SPP je i određena površinska hrapavost jer polaritoni ne mogu da se pobude ukoliko je površina mete glatka. Hrapavost je potrebna da bi došlo do rasejanja upadnog snopa, pa polarizovana svetlost normalna na površinu može da inicira elektronske oscilacije [47].

2.2.9 Prag oštećenja

Parametri kojima se opisuje neka površinska struktura nastala delovanjem lasera, mogu poslužiti za kvantitativnu karakterizaciju radijalnog profila laserskog zraka i analizu procesa koji su doveli do modifikacije materijala [49]. Kada laserski zrak karakteriše gausovski profil, prostorni profil gustine energije dat je jednačinom:

$$F(r) = F_0 \cdot \exp\left[-2\left(\frac{r}{w_0}\right)^2\right]$$
(19)

gde *r* predstavlja rastojanje od centra zraka, w_0 je $1/e^2$ -radijusa i F_0 je maksimalna gustina energije u centru spota. Maksimalna gustina energije i energija impulsa E_p direktno su povezane jednačinom:

$$F_0 = \frac{2E_p}{\pi \cdot w_0^2}.$$
 (20)

Crtanjem dijagrama zavisnosti kvadrata prečnika traga od logaritma energije impulsa, $D^2 = f(lnE)$ i povlačenjem najbolje prave, moguće je odrediti poluprečnik snopa, w_0 , minimalnu energiju potrebnu za oštećenje površine, E_{th} i prag oštećenja (prag gustine energije, F_{th}). Prava odgovara jednačini :

$$D^2 = 2w_0^2 \ln E_p - 2w_0^2 \ln E_{th}, \qquad (21)$$

gde je E_p maksimalna energija laserskog zračenja, E_{th} minimalna energija koja izaziva oštećenje. Osnovna jednačina prave glasi y = ax + b, gde *a* predstavlja nagib, a *b* odsečak pravena dijagramu y = f(x). Iz vrednosti nagiba i odsečka najbolje prave, izračunavaju se vrednosti w_0 i E_{th} , dok se iz izraza

$$F_{th} = \frac{2E_{th}}{\pi w_0^2} \tag{22}$$

izračunava vrednost gustine praga oštećenja F_{th} [J cm⁻²].

2.3 LEGURA Ti6Al4V

Titanske legure predstavljaju čvrsti rastvor određenog procenta nekog drugog metala u titanu. Titan je deveti najobimniji element i četvrti najprisutniji strukturni metal Zemljine kore, posle aluminijuma, gvožđa i magnezijuma. Titan i njegove legure odlikuje jedinstvena kombinacija fizičkih i mehaničkih osobina koja čini ove materijale odličnim izborom za primene koje zahtevaju visoku specifičnu snagu, dobru kompaktnost, čvrstinu i otpornost prema koroziji. Zbog hemijske inertnosti i biokompatibilnosti sa živim tkivima, ovi materijali imaju značajno mesto u biomedicinskom inženjerstvu. Legura Ti6Al4V je termički tretirana i odlikuje se visokom čvrstinom, kovnošću, otpornošću prema koroziji i biokompatibilnosti. Skup ovih osobina omogućava široku primenu ove legure, od avio i automobilske industrije do medicinskih implanata.

2.3.1 Hemijska i fizička svojstva legure Ti6Al4V

Legura Ti6Al4V je α + β legura, sa 6 wt% aluminijuma koji stabilizuje α fazu i 4 maseni % vanadijuma koji stabilizuje β fazu na sobnoj temperaturi, ravnotežnu mikrostrukturu čini α faza (heksagonalna, hcp rešetka) i preostala β faza (prostorno centrirana kubna kristalna rešetka, bcc) [50,51]. Nepopunjena 3d ljuska elektronskog omotača titana omogućava njegovo lako legiranje, odnosno formiranje čvrstih rastvora sa elementima čije se dimenzije rešetke razlikuju do ± 20%.

Ovaj metal lako rastvara kiseonik na temperaturama iznad 600°C. Ukoliko je prisutan do 0,4wt.%, kiseonik je efikasan pojačivač (streigthener), ali pri većoj zastupljenosti doprinosi pojavi krtosti materijala [52].

Hemijski sastav legure Ti6Al4V, sa dozvoljenim odstupanjima dat je u tabeli 2.4.1, dok su fizičke osobine date u tabeli 2.4.2.

Element	Min.	Maks.
С	-	0,08
Al	5.5	6.75
Ν	-	0,05
0	-	0,2
Ti	-	Bal.
V	3.50	4.50
Fe	-	0,30
Н	-	0,0125
Y	-	0,005

Tabela 2.4.1. Hemijski sastav legure Ti6Al4V (maseni %) [50].

Gustina legure zavisi od količine i gustine legirajućih komponenti i za Ti6Al4V ima vrednost 4,484 g cm⁻³. Obično se koristi u temperaturnom opsegu od -210 do 400 °C. Toplotna provodljivost Ti6Al4V legure je relativno niska u odnosu na čist titan, dok je električna otpornost visoka. Legure titana nemaju magnetna svojstva [51].

Osobina	Ti6Al4V
Specifični toplotni kapacitet, <i>C</i> _l (×10 ⁶ J m ⁻³ K ⁻¹)	2,33
Konstanta kuplovanja elektron – fonon	40
$g (\times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1})$	
Tačka topljenja, T_M (K)	1877 - 1941
Temperatura isparavanja, T _v (K)	3560
Termalna difuzivnost, D (cm ² s ⁻¹)	0,022
Toplotna provodljivost, κ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	7,2
Latentna toplota topljenja, L_m (J g ⁻¹)	390
Specifična toplota topljenja (J g ⁻¹ K ⁻¹)	0,61
Latentna toplota isparavanja, L_{ν} (J g ⁻¹)	8854
Temperatura β – prelaza, BTT (K)	1253

Tabela 2.4.2. Fizičke osobine legure Ti6Al4V [53].

2.3.2 Mikrostruktura legure Ti6Al4V

Legirajući elementi prisutni u većini legura titana se dodaju da bi se kontrolisao sastav legure, da bi se promenila i/ili kontrolisala kinetika transformacije i da bi se stabilizovala određena mikrostrukturna komponenta. Kada razmatramo $\alpha + \beta$ leguru Ti6Al4V, aluminijum stabilizuje α – fazu čime se povišava temperatura alotropske transformacije titana (β *transus* temperatura, β_T) sa 882,5 na 996 °C. Vanadijum stabilizuje β – fazu na sobnoj temperaturi. Heksagonalna α faza titana se odlikuje odnosom parametara rešetke $c/a \sim 1,587$ (a = 0,296 nm, c = 0,468 nm), dok β – fazu odlikuje parametar rešetke od 0,332 nm na 900°C. U titanu je α faza stabilna do temperature β – prelaza od 883°C. Usled zagrevanja iznad ove temperature, α faza prelazi u β – fazu [51].

Ispod temperature β – prelaza, titan će biti smeša α + β ako su pristuni stabilizatori β faze. Na slici 2.15. je prikazan binarni dijagram β stabilizatora u Ti – 6 Al i prisutne faze u zavisnosti od temperature obrade. Legirajući elementi mogu da povećaju (Al) ili smanje (V) vrednost β_{T} .



Slika 2.15. Binarni dijagram β – stabilizatora [51].

Aluminujum selektivno učestvuje u α – fazi i ojačavajući je povišava temperaturu alotropske transformacije titana (sa 882,5 na 996 °C). Koncentracija aluminijuma se održava do 6 masenih %, da bi se izbegla nagradnja krhke DO19 (a2) faze. Prisustvo ove faze dovodi do smanjenja kovnosti [51]. Vanadijum obogaćuje β – fazu i stabilizuje je na temperaturama nižim od β_T . Konačna struktura legure zavisi od načina legiranja i prethodnog toplotnog tretmana (brzo hlađenje, sporo hlađenje, rekristalizacija...). Različite mikrostrukture (lamele, ekviaksijalni kristali, bimodalna struktura...) utiču na mehaničke osobine. 'Fine-scale' strukture (ekviaksijalne) povećavaju snagu i kovnost legure, smanjuju pojavu pukotina i neophodne su ukoliko je potrebna sposobnost super – plastične deformacije. Grube strukture (laminarne) su otpornije na deformacije usled napona i pukotine usled zamora. Bimodalne strukture predstavljaju kombinaciju lamelarne mikrostrukture i ekviaksijalnih kristala i imaju izbalansirane osobine, slika 2.16 [51].



Slika 2.16. Bimodalna mikrostruktura Ti6Al4V. A – OM, B – TEM [51].

3. CILJ RADA

- Ispitivanje odgovora legure Ti6Al4V izlaganju jednoimpulsnom i višeimpulsnom ozračivanju laserskim zračenjem. S obzirom da dejstvo koje će lasersko zračenje ispoljiti na čvrstoj površini zavisi od velikog broja parametara lasera, kao i fizičkohemijskih osobina materijala mete, bilo je značajno ispitati mogućnosti ekscimernih i Nd:YAG lasera korišćenih u eksperimentima opisanim u ovoj disertaciji. Za razliku od ponašanja čistih metalnih površina pri delovanju laserskog zračenja, postoji puno eksperimentalnih i teorijskih modela, legure imaju složeniju mikrostrukturu, površinu i toplotne osobine koje se znatno razlikuju od metala koji je u njihovoj osnovi. Zato je potrebno obezbediti mnogo eksperimentalnih podataka u vezi interakcije realne površine, određene hrapavosti, prevučene oksidima itd.
- Korišćenjem laserskog zračenjatalasnih dužina, od infracrvenih do ultraljubičastih, ispitati uticaj talasne dužine na ovu interakciju. Istraživanje je započeto od interakcije nanosekundnim impulsima, jednoimpulsne i višeimpulsne, ali je nastavljeno upotrebom laserskog zračenja kraćih, pikosekundnih impulsa.
- Određivanje praga oštećenja legure Ti6Al4V za lasersko zračenje talasnih dužina 222, 266, 308, 532 i 1064 nm.
- Ispitivanje uticaja dužine trajanja laserskog impulsa na karakteristike morfoloških promena. Cilj je bio istražiti pri kojim uslovima se laserskim zračenjem impulsa čije je trajanje reda 10⁻⁹ i 10⁻¹² sekunde površina može precizno modifikovati.
 - Ispitivanje mogućnosti i uslova za formiranje paralelnih periodičnih struktura na površini. S obzirom na primenu Ti6Al4V legure kao bioimplanta, od značaja je optimizovati površinu legure dizajniranjem periodičnih struktura, radi poboljšavanja biointegracije sa tkivom.

4. EKSPERIMENTALNE METODE

Tokom eksperimentalnog proučavanja interakcije laserskog zračenja sa površinom Ti6Al4V legure korišćeni su KrCl – ni i XeCl – ni ekscimerni laseri i Nd: YAG laseri, nanosekundnih i pikosekundnih dužina impulsa, redom. Talasna dužina korišćenog laserskog zračenja ide od infracrvene (1064 nm), vidljive (532 nm) i ultraljubičaste oblasti EM spektra (308, 266 i 222 nm). Karakterizacija nastalih promena na meti urađena je optičkom mikroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) povezanom sa energetsko diperzivnim analizatorom (EDS), kao i profilometrijskom analizom.

Za ozračivanja čvrste mete snop laserskog zračenja je potrebno direktno usmeriti ka meti. Za podešavanje nivoa izlazne snage laserskog zračenja se koristi atenuator koji ima funkciju da oslabi lasersko zračenje ispod maksimalnog. Pri korišćenju laserskog zračenja Nd:YAG lasera kao atenuator su korišćeni različiti komercijalni optički filteri za blisku IC i vidljivu oblast elektromagnetnog zračenja.

Eksperiment je izveden iz dva dela. Prvi deo je modifikovanje površine uzoraka laserskim zračenjem. Drugi deo je karakterizacija dobijenih morfoloških promena. Tokom eksperimenta potrebno je kontrolisati glavne izlazne parametre laserskog zračenja, kao što su izlazna energija i vremenski oblik laserskog impulsa. To se postiže odgovarajućom ekperimentalnom postavkom aparature, slika 4.1.



Slika 4.1 Osnovna eksperimentalna postavka za ozračivanje čvrste mete laserskim zračenjem: (1) laser, (2) ogledalo, (3) merač energije, (4) sočivo, (5) držač sočiva, (6) meta, (7) držač mete, (8) atenuator, (9) fotodioda.

Za kontrolu izlazne energije laserskog zračenja (1) ekscimernih i Nd:YAG lasera koristi se merač energije (3). Izlazna energija ekscimernog laserskog zračenja nakon fokusiranja kroz kvarcno sočivo merena je kalorimetrom, model IMO-2N. Vremenski oblik ekscimernih impulsa snimljen je pomoću fotodiode, model FEK - 22SPU (9). Kao atenuator je korišćena metalna rešetka (8). Kod laserskog zračenja Nd:YAG lasera, vremenski oblik laserskog impulsa je definisan od strane proizvođača, ali je u eksperimentu korišćen podatak provere pomoću autokorelatora, koji radi po principu interferometra [54]. Snop laserskog zračenja pre dolaska do mete prolazi kroz kvarcno sočivo (4). U ovim eksperimentima korišćena su sočiva različite žižne daljine, od 12 cm za Nd:YAG laser impulsa 40 ps, 17,5 cm za Nd:YAG laser impulsa 150 ps i 30 cm za ekscimerne lasere.

Sočivo (4) i meta (6) su smešteni u posebne metalne držače (5, 7) koji omogućavaju precizno pomeranje mete u x i y – pravcu. Snop laserskog zračenja pada u centar sočiva pomeranjem samog držača sočiva u x i y – pravcu. Ozračivanje se može izvršiti kada je rastojanje između sočiva i mete jednako žižnoj daljini sočiva (visoke vrednosti gustine energije) ili manje od žižne daljine sočiva (niže vrednosti gustine energije).

Ozračivanje mete pri datim eksperimentalnim uslovima izvršeno je na dva načina:

- uobičajena šema laserskog ozračivanja, gde je uzorak smešten na putanju laserskog zračenja, tačno u žiži sočiva,
- 2. uzorak je smešten između sočiva i žiže, na rastojanju od 3 cm iza žiže sočiva. Ovim se na metu deluje zračenjem manje gustine. Delovanjem zračenjem šireg prečnika snopa, postiže se dobijanje šire oblasti interakcije, uglavnom ujednačene strukture i to može biti način da se fine površinske strukture, kao što su PPS, formiraju na površini mete preko čitave oblasti delovanja lasera.

4.1 LASERSKI SISTEMI KOJI SU KORIŠĆENI U RADU 4.1.1 "FOTON" - ekscimerni KrCl – ni laser i ekscimerni XeCl – ni laser sa poluprovodničkim prekidačem

Ekscimerni KrCl – ni laser, koji emituje lasersko zračenje talasne dužine 222 nm, razvijen je u Institutu visokih struja Sibirskog ogranka Ruske akademije nauka, u Tomsku, Rusija [55]. Ovaj laser može emitovati zračenje energije do 150 mJ, uz efikasnost od 0,7 %. Parametri lasera u eksperimentima ozračivanja legure Ti6Al4V su dati u tabeli 4.1.1. Vremenska raspodela intenziteta u primenjenom impulsu KrCl – nog lasera predstavljena je na slici 4.2.A. Energija zračenja KrCl – nog lasera iznosila je 2,5 mJ u jednoimpulsnom režimu i 20–25 mJ u jednoimpulsnom i višeimpulsnom režimu.

Laserski sistem	KrCl	XeCl
Gasna smeša	HCl/Kr/He	HCl/Xe/He
Pritisak gasne smeše (bar)	3	3
Talasna dužina (nm)	222	308
Trajanje impulsa, FWHM* (ns)	~ 13	~ 11
Gustina energije (J cm ⁻²)	~ 7	~ 7,2
Snaga (MW cm ⁻²)	$\sim 5,4 \ge 10^2$	$\sim 6,5 \ge 10^2$
Mod	TEM ₀₀	TEM_{00}

^{*}Širina na polovini maksimuma

Ekscipleksni laseri sa aktivnim medijumom XeCl*, kojim je ozračivana legura Ti6Al4V, konstruisan je tako da se pumpa duplim električnim pražnjenjem i to pomoću električnog kola sa poluprovodničkim otvorenim prekidačem [56]. Aktivna zapremina lasera je 430 cm³, razmak između elektroda 4 cm, širina i dužina oblasti pražnjenja su 1,5 i 72 cm, redom. Oblik elektroda od nerđajućeg čelika je cilindričan, sa poluprečnikom od 40 mm. Laserski rezonator se sastoji od dielektričnih ogledala sa koeficijentima refleksije od 100 % i 30 % (za talasnu dužinu 308 nm). Gasna smeša se uvodi u odnosu Ne : Xe : HCl = 2660 : 24 : 3 Tora. Karakteristike XeCl ekscimernog

lasera od značaja za modifikaciju površine mete date su u tabeli 4.1.1., a vremenska raspodela primenjenih ekscimernih laserskih impulsa predstavljen je na slici 4.2.B.



Slika 4.2. A - Vremenski oblik implusa KrCl lasera; B - Vremenski oblik impulsa XeCl lasera.

Energija XeCl – nog laserskog zračenja iznosila je 3,5 mJ u jednoimpulsnom režimu i 54 – 69 mJ u u jednoimpulsnom i višeimpulsnom režimu.

4.1.2 Ekspla Sl212P Nd:YAG laser, impulsa trajanja 150 ps

Ozračivanje legure Ti6Al4V laserskim zračenjem impulsa trajanja 150 ps urađeno je laserom proizvođača Ekspla, iz Litvanije, model SL212P. Ukratko će biti predstavljen princip rada ovog lasera i parametri izlaznog zračenja.

Laserska glava (glava lasera) se sastoji iz glavnog oscilatora, sistema za kompresiju optičkog impulsa, sistema za pojačavanje optičkog impulsa i sistema za generisanje harmonika.

Frekvencija osnovne talasne dužine Nd:YAG lasera se može udvostručiti, utrostučiti i učetvorostručiti umetanjem, na put snopa, nelineranih kristala koji stvaraju odgovarajuče harmonike. Zračenje talasne dužine harmonika se prostire zajedno sa fundamentalnim snopom. Efikasnost konverzije u harmonik se optimizuje podešavanjem kristala do 'slaganja faza – podudaranje faza, phase matching' tako da indeksi refrakcije osnovne talasne dužine i talasne dužine harmonika imaju istu vrednost. Kristali se održavaju na stabilnoj temperaturi čak i kada je sistem isključen, da bi se zaštitili od atmosfeske vlage. Impulsi fundamentalnog snopa i snopa harmonika se razdvajaju dihroičnim ogledalima, koja snop osnovne talasne dužine refraktuju, a snop harmonika propuštaju. Parametri laserskog zračenja ovog modela dati su u tabeli 4.1.3.

Laser Ekspla Model	SL212P
Talasna dužina (nm)	1064 / 532 / 266
Dužina impulsa (ps)	150
Energija impulsa (mJ)	250 / 120 / 40
Prečnik snopa (mm)	~ 10
Divergencija snopa (mrad)	< 0,5
Repeticija (Hz)	10

 Tabela 4.1.2.
 Specifikacija lasera Ekspla SL212P [57].

4.1.3 Quanta System P2 Nd:YAG laser, impulsa trajanja 40 ps

Laserski sistem koji emituje izlazno zračenje od 40 ps je aktivno – pasivni mod – zaključani sistem, model SYL P2 (Quanta System Srl, Slobiate, Italija) [54].

Vrednost repeticije pri kojoj može raditi je od 0,5 do 10 Hz (10 impulsa po sekundi), ali može emitovati i pojedinačne impulse (jednoimpulsni režim). U eksperimentima ozračivanja Ti6Al4V mete, laser je radio u TEM_{00} modu i repeticijom od 2 Hz.

Oscilator je u osnovi samofiltrirajući nestabilni rezonator (SFUR), čija je prednost u širokom prečniku moda (large mode diameter). Ovo osigurava veliku količinu energije po impulsu i fokusiranje, što je ključno za dostizanje intenziteta reda veličine 10^{14} W cm⁻². Impuls dužine 40 pikosekundi se postiže korišćenjem apsorberske boje sa mogućnosti zasićenja (saturable absorber dye) (Exciton Q – prekidač 1 MW 762.33) i akustičko – optičkog modulatora stajaćeg talasa. Laserski impuls se ekstrahuje iz oscilatora preko interkomorne Pokel ćelije [54].

Trajanje impulsa od 40 ± 2 ps je izmereno skenirajućim autokorelatorom drugog harmonika. Na slici 4.3. je prikazan razvoj laserskog impulsa pri simultanom delovanju mod – brave i Q – prekidača.



Slika 4.3. Vremenski dijagram izlaznog impulsa pri simultanom delovanju mod brave i Q-prekidača kod Nd:YAG lasera [23].

Ozračivanje mete ovim laserom izvršeno je pri uslovima sličnim prethodno opisanim eksperimentima ozračivanja ekscimernim laserskim zračenjem i Nd:YAG laserskim zračenjem, impulsa 150 ps, što znači pri pritisku od 1013 mbar i standardnoj relativnoj vlažnosti, u atmosferi vazduha. Laserski snop je fokusiran kroz kvarcno sočivo žižne daljine 12 cm i pada na površinu uzorka pod uglom od 90 stepeni. Karakteristike impulsa date su u tabeli 4.1.4.

Tabela 4.1.4. Parametri impulsa Quanta system P2 Nd:YAG laserom korišćenih u eksperimetnima sa legurom Ti6Al4V.

	Karakteristike impulsa	
1064 nm	II harmonik 532 nm	IV harmonik 266 nm
3,5 – 44,2 mJ	4,9 – 32,5 mJ	0,36 – 4,8 mJ
	$40 \pm 2 \text{ ps}$	
	$\sim 10^{10} \text{ do } \sim 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$	
	multimodni izlaz TEM ₀₀	
	aktivno pasivna mod – brava	
	2 Hz	
	1064 nm 3,5 – 44,2 mJ	Karakteristike impulsa1064 nmII harmonik 532 nm $3,5 - 44,2 \text{ mJ}$ $4,9 - 32,5 \text{ mJ}$ $40 \pm 2 \text{ ps}$ $-10^{10} \text{ do } -10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ $10^{10} \text{ do } -10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ multimodni izlaz TEM ₀₀ aktivno pasivna mod – brava 2 Hz

Promene izazvane laserskim zračenja na Ti6Al4V leguri proučavane su u zavisnosti od kumulativnog dejstva određenog broja impulsa i gustine energije za obe vrste ekscimernih i Nd:YAG laserskih impulsa. Osnovne razlike ovih laserskih impulsa su u talasnoj dužini, dužini trajanja impulsa i snazi impulsa.

4.2. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE

Pre i posle delovanja lasera, izvršena je karakterizacija uzoraka različitim analitičkim metodama. Morfološke promene su analizirane optičkom mikroskopijom (OM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). SEM je dopunjen energetski disperzivnim elementarnim analizatorom, koji omogućava procenu elementnog sastava površine. Topografske promene i specifična geometrija oblasti modifikovanih laserom analizirane su kontaktnom i beskontaktnom profilometrijom. Fazni sastav mete u početnom stanju određen je rendgenostrukturnom analizom. Refleksioni spektar mete je snimljen UV – VIS – NIR spektrofotometrijom.

Pored karakterizacije površinskih promena nastalih interakcijom laserskog zračenja sa metom, za primenjenu talasnu dužinu laserskog zračenja određena je i najmanja gustina energije potrebna da izazove vidljivu promenu na svakoj od meta, tzv. prag oštećenja.

4.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda ispitivanja topografije površine čvrstih neisparljivih materijala, programiranim pomeranjem elektronskog snopa. Fokusirani snop elektrona pri interakciji sa materijalom uzorka izaziva ekscitaciju i emisiju zračenja i čestica. Emitovano elektromagnetno zračenje i izbačeni elektroni sakupljaju se i zavisno od vrste detektora daju informacije o uzorku. Slika uzorka može se formirati od reflektovanih upadnih elektrona ili od sekundarnih elektrona.

Slika formirana pomoću sekundarnih elektrona predstavlja pravu sliku površine i dobijaju se informacije o topografiji površine. Reflektovani ili povratno rasejani elektroni (BSE) nastaju pri elestičnim sudarima elektrona sa atomima uzorka u jednostrukim ili u višestrukim rasejanima. Energije povratno rasejanih elektrona su bliske energijama upadnih elektrona i mogu da potiču iz dubine $1 - 2 \mu m$. Slika formirana povratno rasejanim elektronima reprezentuje donekle i dubinu uzorka. Detektor se podesi da reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa) i dobijena slika predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitanoj površini.

Mikroskopska analiza legure Ti6Al4V pre i posle dejstava različitim laserskim zračenjem obuhvata optički mikroskop za početnu fazu, a detaljnija ispitivanja su vršena

skenirajućim elektronskim mikroskopom, model Jeol JSM - 6460LV Scanning Electron Microscope, pri brzini elektrona od 10/20 keV.

4.2.2 Energetski disperzivna spektrometrija (EDS)

Energetski disperzivna spektroskopija je metoda elementarne analize sastava uzorka. Označava se kao EDS, EDX ili EDAX. Obično se koristi uz skenirajuću elektronsku mikroskopiju. EDS se zasniva na pobuđivanju X – zračenja u uzorku usled interakcije sa izvorom visokoenergetskih naelektrisanih čestica (na primer, elektrona ili protona) [58]. Karakterizacija je moguća zahvaljujući činjenici što atomi svakog jedinstvenu strukturu i jedinstveni elementa imaju spektar X – zračenja. Bombardovanjem uzorka visokoenergetskim snopom dolazi do pobuđivanja i izbacivanja elektrona iz nekog od unutrašnjih energetskih nivoa pri čemu ostaje upražnjeno mesto koje se popunjava elektronom iz nekog od viših energetskih nivoa. Prilikom prelaska elektrona iz višeg u niži energetski nivo, emituje se diskretna količina energije koja je jednaka razlici u energijama ta dva nivoa, odnosno X – foton [58].

Broj i energija X – zraka emitovanih iz uzorka se mere energetski disperzivnim spektrometrom. Intenzitet X – zračenja se određuje brojanjem fotona, uz tačnost u nivou statističke greške. Problem može izazvati pojava kontinualnog X – zračenja, koje može prekriti manje pikove u spektru EDS nekog uzorka. Detektor pretvara energiju X – zračenja u naponski (električni) signal, koji se zatim šalje u impulsni procesor gde se meri jačina signala i prenosi do analizatora. Najzastupljeniji detektor je Si(Li), koji se hladi tečnim azotom [58].

EDS spektar uzoraka određen je analizatorom modela Oxford INCA X - sight.

4.2.3 Profilometrijska analiza

Mikrostruktura materijala je tesno povezana sa topografijom površine, koja označava površinske karakteristike kao što su izbočine, udubljenja, mikropukotine itd. Makroskopski to se naziva hrapavost [23,59]. Za karakterizaciju profila definišu se osnovni parametri hrapavosti koji se upotrebljavaju kao merilo površinskog odstupanja.

Najpogodnije je upotrebljavati parametar srednja hrapavost R_a koja se definiše kao proseča apsolutna vrednost odstupanja od srednje linije, izraz (1):

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \tag{1}$$

gde je L dužina područja odabranog za procenu parametara hrapavosti.

Osnovni uređaj za tačnu analizu hrapavosti je profilometar. Dijamantska igla profilometra prelazeći preko neravnina na površini, pritiska piezoelektrik koji proizvodi strujni impuls, proporcionalan veličini neravnine na koju je igla naišla [23]. Kada se izvrši niz uporednih merenja u željenom pravcu, može se dobiti topografija površine. Kombinacijom nekoliko merenja u paralelnim pravcima dobija se 3D topografija površine. Rezultat merenja je profil površine predstavljen kao y(x). Dalja analiza dobijenog profila radi se u pratećem softverskom programu.

Morfološke promene na površini legure Ti6Al4V nastale dejstvom primenjenog laserskog zračenja u ovim eksperimentima uglavnom su analizirane profilometrom Taylor-Hobson Ltd. tipa Talysurf Series2.

Neke od analiza su izvršene i beskontaktnim profilometrom, model Zygo NewView 7100, koji se zasniva na intereferenciji snopa svetlosti koji se odbija od referentne površine i snopa koji se odbija od ispitivane površine. Glavna prednost ove metode za karakterizaciju površine je što nije destruktivna, površinske karakteristike ostaju očuvane i uzorak se može podvrgnuti drugim metodama ispitivanja. Merenja su trodimenziona.

Svetlost optičkog profilometra se deli na dva snopa unutar interferometrijskog objektiva. Jedan snop se reflektuje sa ispitivane površine, a drugi sa unutrašnje, referentne površine u objektivu. Zatim se oba snopa usmeravaju na kameru. Šematski prikaz rada beskontaktnog interferometrijskog profilometra dat je na slici 4.4.



Slika 4.4. Optički sistem profilometra Zygo New View 7100.

Interferencija između dva snopa svetlosti daje sliku koja se sastoji od tamnih i svetlih regiona koja predstavlja strukturu ispitivane površine. Zumiranje površine vrši se pomeranjem objektiva po z – osi, pomoću piezomotora (PZT, slika 4.4.). Dok objektiv skenira površinu, video sistem u kameri hvata intenzitete svakog piksela. Ovi intenziteti se pomoću softverskog programa MetroPro konvertuju u mape po visini, a slika površine se vidi na ekranu.

4.2.4 Rendgenostrukturna analiza (XRD)

Difrakcija X-zraka je tehnika za ispitivanje kristalnih struktura koja koristi difrakcionu sliku dobijenu rasejavanjem X-zračenja na ispitivanom uzorku. Difraktogram predstavlja raspodelu intenziteta rasejanog rendgenskog zračenja u funkciji ugla rasejavanja, 2θ .

Snimanje faznog sastava legure Ti6Al4V je vršeno Bruker D8 difraktometrom sa paralelnim optičkim snopom. Za analizu je upotrebljena K_{α} linija bakra, pri naponu 20 kV i struje od 15 mA, na rendgenskoj cevi. Promena difrakcionog ugla vršena je brzinom od 0.02°/s. Brojač je povezan sa pisačem koji beleži difraktogram, pri čemu na x-osi upisuje uglove difrakcije 2 θ , a na y-osi intezitet difraktovanih x-zraka. Snimljena je oblast uglova 2 θ u intervalu od 20 do 100, pošto se u toj oblasti pojavljuju karakteristični difrakcioni pikovi.

5. REZULTATI I DISKUSIJA 5. 1 PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA UZORKA

Legura Ti6Al4V podvrgnuta laserskoj modifikaciji potiče od ortopedskog implanta. Uzorci legure su pripremani prema standardnoj metalografskoj proceduri.

Površina nemodifikovane Ti6Al4V legure je obično srebrne, metalik boje. Pločice su prvo mehanički obrađene SiC šmirgl papirom, a zatim isplirane dijamantskom pastom. Nakon toga su ultrazvučno očišćene i osušene u vrelom vazduhu. Pre delovanja laserskog zračenja, mete su dodatno očišćene etanolom. Dimenzije pločica su 15 mm × 10 mm × 7 mm. Srednja površinska hrapavost iznosi ~ $0,1 \mu$ m, što je utvrđeno profilometrijom.

Zatim je izvršena karakterizacija uzorka različitim analitičkim metodama da bi se utvrdilo početno stanje površine Ti6Al4V.

5.1.1. Legura Ti6Al4V pre delovanja laserskog zračenja

5.1.1.1 EDS elementarna analiza Ti6Al4V

Elementarna analiza početnog sastava ispitivane legure je izvršena tehnikom EDS koja se kombinuje sa SEM mikroskopijom. Dobijeni spektar X - zračenja sa površine legure dat je na slici 5.1., dok su odgovarajući rezultati predstavljeni u tabeli 5.1.1.



Slika 5.1. EDS spektar legure Ti6Al4V pre delovanja laserskog zračenja.

U spektru su izražene linije tri glavna elementa legure: titana, aluminijuma i vanadijuma, slika 5.1.

 Tabela 5.1.1. Početni sastav legure Ti6Al4V iz EDS analize

EDS analiza	Al	Ti	V	Ukupno maseni %
Početni sastav legure	6.2	89.6	4.2	100

5.1.1.2 Morfologija površine Ti6Al4V

Proučavanje efekata izazvanih delovanjem lasera podrazumeva detaljnu analizu površine ispitivanog uzorka pre delovanja lasera. Analiza morfologije površine legure Ti6Al4V urađena je pomoću skanirajuće elektronske mikroskopije i beskontaktne profilometrije.

SEM mikrofotografija (A) i dvodimenzionalni profil (B) površine legure pripremljene za ozračivanje laserskim zračenjem su prikazani na slici 5.2.



Slika 5.2. SEM mikrofotografija (A) i 2D profil (B) površine Ti6Al4V pre delovanja laserskog zračenja.

5.1.1.3 Kristalna struktura Ti6Al4V legure

Fazni sastav i kristalna struktura legure određeni su tehnikom difrakcije X-zraka, korišćenjem Cu K α zračenja (XRD). Na difraktogramu dobijenom u Bragg-Brentanovoj geometriji, prikazanom na slici 5.3. kao najizraženiji se uočavaju pikovi titana Ti(100), Ti(101) i Ti(110) koji su pridruženi heksagonalnoj α -Ti fazi. Pored njih, prisutni su i pikovi slabog intenziteta Ti(102), Ti(103), Ti(200) i Ti(112). Prisutni su i manje izraženi pikovi vanadijuma V(200) i V(211), pridruženi prostorno centriranoj kubnoj fazi vanadijuma. Pik orijentacije V(211) se preklapa sa pikom Ti(112) ravni. Dva pika odgovaraju intermetalnom jedinjenju ω -Ti_{0,75}V_{0,25} sa orjentacijom ravni (201) i (300). Formiranje ovog intermetalnog jedinjenja sa heksagonalnom sturkturom je povoljno zbog slaganja sa heksagonalnom strukturom α -Ti faze [60].

Može se zaključiti da legura Ti6Al4V ima polikristalnu strukturu sastavljenu od heksagonalne α -Ti faze uz prisustvo heksagonalne ω -Ti_{0,75}V_{0,25} faze (h.c.p.) i kubna prostorno centrirana faza vanadijuma (b.c.c.). Odsustvo pikova koji odgovaraju aluminijumu može se pripisati tome što je Al u amorfnom obliku.



Slika 5.3. XRD spektar nemodifikovane površine Ti6Al4V legure, sa karakterističnim intenzivnim pikovim α -titana (Ti(100), Ti(101)i Ti(110)).

5.1.1.4 Analiza reflektivnosti legure Ti6Al4V

Delovanje laserskog zračenja na površinu zavisi od mogućnosti mete da apsorbuje zračenje karakteristične talasne dužine lasera. Da bi se bolje razumeli efekti koje na površini mete izaziva lasersko zračenje različitih talasnih dužina, spektrofotomerijski je snimljen refleksioni spektar Ti6Al4V materijala. Korišćen je Lambda 9, Perkin Elmer, UV-VIS-NIR spektrofotometar, a dobijeni spektar je prikazan na slici 5.4. Sa spektra su određene reflektivnosti (*R*) legure Ti6Al4V za određene talasne dužine koje su korišćene u ovoj tezi. Iz aproksimativnog izraza kojim se definiše apsorptivnost metalnih površina, poglavlje 2, iz izmerenih reflektivnostii izračunata je apsorptivnost Ti6Al4V za karakteristične λ zračenja, tabela 5.1.2.



Slika 5.4. Refleksioni spektar nemodifikovane površine Ti6Al4V legure, sa označenim talasnim dužinama lasera.

Tabela 5.1.2. Uporedni 1	rezultati R i A, za razlio	čite talasne duži	ne.
Laser	λ (nm)	R	

Laser	λ (nm)	R	Α
Nd:YAG, I harmonik	1064	0,57	0,43
Nd:YAG, II harmonik	532	0,43	0,57
XeCl – ni ekscimer	308	0,32	0,68
Nd:YAG, IV harmonik	266	0,29	0,71
KrCl – ni ekscimer	222	0,31	0,69

5.2 PRAG OŠTEĆENJA (PO) LEGURE

Prag oštećenja, F_{th} , definisan kao minimalna gustina laserske energije koja izaziva vidljive promene na površini mete, određen je za sve lasere kojima je legura Ti6Al4V modifikovana. U zavisnosti od dužine laserskih impulsa prag se može odrediti na dva načina. Prvi je direktno posmatranje mete nakon svakog impulsa, uz postepeno povećavanje upadne energije laserskog zračenja do prvog vidljivog oštećenja površine. Ovaj način određivanja PO je korišćen kod interakcije mete sa nanosekundnim laserskim zračenjem (ekscimerni laseri). Drugi način određivanja PO je izračunavanje na osnovu prečnika oblasti dejstva lasera (traga) i logaritma energije impulsa, koji smo koristili kod razmatranja interakcije pikosekundnih impulsa sa metom.

Prag oštećenja, F_{th} , je određen direktnim posmatranjem mete pri interakciji oba ekscimerna lasera i iznosi 0,25 J cm⁻² za KrCl (222 nm) i 0,4 J cm⁻², za XeCl (308 nm). Pošto su vrednosti reflektivnosti /apsorptivnosti Ti6Al4V mete za talasne dužine korišćenih ekscimernih lasera bliske, tabela 5.1.3., razlika u granici oštećenja verovatno potiče od razlike u energijama fotona.

Prag oštećenja za lasersko zračenje impulsa 150 ps, talasne dužine 1064 i 532 nm, je određen iz dijagrama kvadrata prečnika traga u funkciji od logaritma energije impulsa, slika 5.5. na način opisan u poglavlju 2, jednačina (21).



Slika 5.5. Dijagram kvadrata prečnika oblasti interakcije u funkciji logaritma energije laserskog zračenja impulsa 150 ps i talasne dužine: (A) 1064 i (B) 532 nm.

Iz parametara najbolje prave, slika 5.5.A su dobijene vrednosti 405 μ m za poluprečnik snopa (w_0) i 0,2 J cm⁻² za F_{th} za 1064 nm. Ovi parametri su na sličan način

određeni za zračenje talasne dužine 532 nm, slika 5.5B, a vrednosti su $w_0 = 220 \ \mu\text{m i}$ $F_{th} = 0.8 \ \text{J cm}^{-2}$.

Za lasersko zračenje talasne dužine 1064 nm, impulsa 40 ps utvrđeno je da prag oštećenja iznosi 0,9 J cm⁻². Vrednost praga oštećenja se smanjila sa povećanjem broja impulsa. U skladu s tim, vrednost PO za lasersko zračenje talasne dužine 1064 nm, impulsa 150 ps i repeticije 10 Hz niža je od vrednosti dobijenih za jednoimpulsno ozračivanje laserskim zračenjem iste talasne dužine, impulsa 40 ps.

Prag oštećenja za modifikaciju datog materijala Nd:YAG laserom talasne dužine 532 nm, impulsa 40 ps određen je eksperimentalno povećavanjem energije laserskog zračenja i broja akumuliranih impulsa. Prvo vidljivo oštećenje formirano je pri energiji 4,9 mJ, nakon akumulirana 4 impulsa. Iz ovih vrednosti i dimenzija nastalog traga, utvrđeno je da prag oštećenja iznosi 0,25 J cm⁻².

Prag oštećenja za modifikaciju legure Nd:YAG laserom talasne dužine 266 nm, impulsa 40 ps je određena, slično kao za zračenje talasne dužine 532 nm, nakon akumulirana 4 traga nastala na relativno glatkim delovima legure, pri energiji od 0,155 mJ i iznosi 0,12 J cm⁻².

5.3 ABLACIJA. POVRŠINSKI EFEKTI.

5.3.1 Interakcija ekscimernog laserskog zračenja talasne dužine 222 i 308 nm, impulsa ~ 12 ns sa Ti6Al4V legurom

Eksperimenti u kojima je meta modifikovana delovanjem ekscimernih laserskih izvora opisani su u poglavlju 4. Bliske vrednosti reflektivnosti za zračenje talasnih dužina od 222 nm i 308 nm, kao i bliske vrednosti postignutih gustina energije prilikom delovanja oba lasera na metu, uslovile su slične efekte u oblastima interakcije na površini uzorka. Nakon određivanja praga oštećenja, analiziranjem površinskih promena na meti razmatrani su mehanizmi ablacije i pratećih procesa. Razmatranje interakcija laserskog zračenja talasnih dužina 222 i 308 nm predstavljeno je uporedo.

Opisivanje izazvanih fizičkih procesa i nastalih površinskih promena počinje od proračuna oblasti toplotnog delovanja i porasta površinske temperature u oblasti interakcije. Uklanjanje materijala sa površine (ablacija), njegova preraspodela i nastale morfološke promene na površini uzorka pri delovanju nanosekundnih laserskih impulsa dalje se razmatraju u jednoimpulsnom i višeimpulsnom režimu.

Veličinu efekta koji će nanosekundno lasersko zračenje izazvati na površini ispitivane legure određuje količina upadnog zračenja koja je apsorbovana od strane materijala. Veličina kojom se procenjuje dalje prenošenje energije kroz metu je HAZ (zona toplotnog dejstva), koju definiše trajanje impulsa i toplotna difuzivnost materijala, poglavlje 2, jednačina (4).

Pri datim eksperimentalnim uslovima, gde je dužina impulsa ~ 13 ns za KrCl - ni laser i ~ 11 ns za XeCl – ni laser, izračunata je zona toplotnog dejstva. Za KrCl laser HAZ ima vrednost od ~180 nm i ~194 nm za XeCl – ni laser.

5.3.1.1 Procena površinske temperature

U zavisnosti od postignute temperature na površini Ti6Al4V legure prilikom interakcije laserskog zračenja sa materijalom, mogu se formirati različite morfološke strukture. Porast temperature na površini Ti6Al4V mete prilikom interakcije nanosekundnog laserskog zračenja sa metalnom površinom se može proceniti korišćenjem jednodimenzione jednačine toplotne provodljivosti, poglavlje 2, jednačina (11).

Intenzitet laserskog zračenja računa se iz odnosa gustine energije i trajanja impulsa. Pri intenzitetima ekscimernog laserskog zračenja od ~ 10^8 W cm⁻² i vrednosti reflektivnosti od 31 i 32 % za KrCl i XeCl lasersko zračenje redom, izračunato povećanje temperature na površini Ti6Al4V legure je 3090 (KrCl – ni laser) i 3340 K (XeCl – ni laser). Parametri legure uzeti su iz literature [32] i tabele 2.4.2.

Površinske temperature tokom laserske interakcije ekscimernog laserskog zračenja sa metom prevazilaze temperaturu topljenja tretirane legure (1877 - 1941 K), što je dovoljno za topljenje metalne površine i aktivaciju gasa iznad istopljene površine, što dovodi do hemijskih reakcija između materijala – mete i okolnog gasa.

5.3.1.2 Morfološke promene na površini izazvane delovanjem laserskog zračenja

Promene morfologije površine Ti6Al4V legure u zavisnosti od korišćenog lasera i broja primenjenih impulsa, u atmosferi vazduha, su prikazane na slikama 5.6 - 5.11. Gustine energije laserskog zračenja imale su vrednosti blizu praga oštećenja, kao ~ 7,0 (KrCl – ni laser) i ~ 7,2 J cm⁻² (XeCl – ni laser), dok se broj akumuliranih impulsa povećavao od jedan do deset. U ovom istraživanju, uzorci legure su tretirani jednim ili akumuliranjem više laserskih impulsa različitih gustina energije na površini. Jednoimpulsni eksperimenti su od fundamentalnog značaja, jer daju informacije o osnovnim fizičkim procesima koji se dešavaju prilikom promene i ablacije materijala. Višeimpulsni tretman uzoraka je važan za praktičnu primenu. Određivanje praga oštećenja, brzine ablacije i karakterizacija modifikovane površine različitim analitičkim metodama itd. su neophodni za optimizaciju procesa laserske obrade [61].

Jednoimpulsni režim

Interakcija jednog ekscimernog laserskog impulsa sa Ti6Al4V legurom dovodi do određenih morfoloških promena na površini mete, što je prikazano na slikama 5.6. i 5.7. Eksperimente smo podelili na primenu laserskog zračenja niske gustine energije (vrednosti bliskih ranije određenom pragu oštećenja za KrCl – ni i XeCl – ni ekscimerne lasere) i laserskog zračenja visoke gustine energije.

Jedan impuls laserskog zračenja talasne dužine 222 nm, sa gustinom energije od 0,25 J cm⁻² dovodi do stvaranja cirkularnih struktura u centru oblasti interakcije. Ove strukture su nastale nakoh što su izbačene kapljice istopljenog materijala opet pogodile površinu i očvrsnule, kao rezultat lokalnog topljenja oko površinskih defekata (slika 5.6.A1) [62]. Prelaz iz oblasti interakcije ka neozračenoj oblasti nije izražen, verovatno usled opadanja intenziteta laserskog zračenja u odnosu na centar snopa, slika 5.6.A2. Ozračivanje mete jednim impulsom talasne dužine 308 nm i gustinom energije od 0,4 J cm⁻² dolazi do stvaranje glatke (ravne) oblasti u centru dejstva laserskog zračenja, kao rezultat očvršćavanja bazena istopljenog materijala, slika 5.6.B1. Prisustvo čestica mikronskih dimenzija ukazuje na rekristalizaciju.



Slika 5.6. SEM mikrofotografije površine legure Ti6Al4V nakon jednoimpulsnog nanosekundnog laserskog delovanja, u atmosferi vazduha, pri gustinama energije bliskim pragu oštećenja za oba lasera. Ozračivanje KrCl – nim laserskim zračenjem: (A1) i (A2) centar i rub pri gustini energije od ~ 0,25 J cm⁻², redom; ozračivanje XeCl – nim laserskim zračenjem: (B1) i (B2) centar i rub pri gustini energije od ~ 0,4 J cm⁻², redom.

Monoimpuls laserskog zračenja $\lambda = 222$ nm i gustine energije 7 J cm⁻²dovodi do površinskog topljenjaTi6Al4V, koje je praćeno delimičnim nabiranjem istopljene faze, u centru i na periferiji oštećene oblasti, slika 5.7.A1-A2. Jedan laserski impuls talasne dužine 308 nm i gustine energije 7,2 J cm⁻² izaziva površinsko nabiranje od istopljenog materijala, slika 5.7.B1-B2. Mikrofotografije pokazuju istopljeni materijal uzorka u centru (slika 5.7.B1) i na periferiji (slika 5.7.B2) oštećene oblasti, sa nabiranjem koje je rezultat hlađenja tečne faze.



Slika 5.7. SEM mikrofotografije površine legure Ti6Al4V nakon jednoimpulsnog nanosekundnog laserskog delovanja, u atmosferi vazduha. $\lambda = 222$ nm: A1 iA2, centar i rub pri gustini energije od ~7 J cm⁻², redom; $\lambda = 222$ nm: B1 i B2, centar i rub pri gustini energije od ~ 7,2 J cm⁻², redom.

Analiza oblasti oštećene laserom takođe je urađena i pomoću profilometra. Zahvaljujuči specifičnim mogućnostima profilometrijskog uređaja moguće je izvršiti vizuelizaciju oblasti oštećenja nastalih dejstvom laserskog zračenja. Rezultati ozračivanja mete pri datim eksperimentalnim uslovima prikazani su na slici 5.8.



Slika 5.8. 3D i 2D profili tragova na Ti6Al4V leguri, dobijenih profilometrijskom analizom, u jednoimpulsnom režimu. (A) režim gustina energije bliskih pragu oštećenja: KrCl laser, F ~0,25 J cm⁻². XeCl laser, F ~0,4 J cm⁻². (B) režim visokih gustina energije: KrCl laser, F ~7 J cm⁻². XeCl laser, F ~7,2 J cm⁻².

Pri uslovima bliskim pragu oštećenja, po pravilu, dolazi do minimalnih površinskih promena po dubini, slika 5.8A. Povećavanjem gustine energije dejstvo jednog laserskog impulsa dovodi do izraženijih površinskih promena, slika 5.8.B. Nastale promene su nešto istaknutije pri delovanju XeCl laserskog zračenja na metu. Odnos zapremine udubljenja i izbačenog materijala ukazuje da je došlo do ablacije, tj. odstranjivanja materijala mete, tabela 5.2.1. Poređenjem vrednosti zapremine oštećenja (udubljenja), zapremine izbačenog materijala, dubine oštećene oblasti i srednje površinske hrapavosti, tabela 5.2.1., očigledno je da lasersko zračenje od 308 nm izaziva intenzivnije promene. Međutim, važno je istaći da je profil XeCl – nog

laserskog impulsa bio uniformniji nego profil impulsa KrCl – nog lasera i da je intenzitet bio 1,2 puta veći od intenziteta KrCl – nog lasera.

Tabela 5.2.1. Parametri površine traga nakon jednoimpulsnog i višeimpulsnog režima ozračivanja legure Ti6Al4V.

Rezultati profilometrijske	222 nm (F ~ 7 J cm ⁻²)		$308 \text{ nm} (\text{F} \sim 7,2 \text{ J cm}^{-2})$	
analize				
	Jednoimpulsn	i režim		
	Udubljenje	Izbočina	Udubljenje	Izbočina
Zapremina udubljenja (µm ³)	12078	8121	97070	82779
Maksimalna dubina/visina	1,02	1,94	2,16	8,08
(μm)				
Srednja dubina/visina (µm)	0,344	0,376	0,505	0,745
Srednja površinska	0,3	6	0,62	
hrapavost (µm)				
Višeimpulsni režim				
	Udubljenje	Izbočina	Udubljenje	Izbočina
Zapremina udubljenja (µm ³)	106656	63080	600855	591616
Maksimalna dubina/visina	7,28	2,37	12,3	13,9
(μm)				
Srednja dubina/visina (µm)	0,64	0,466	1,1	1,15
Srednja površinska	0,55		1,12	
hrapavost (µm)				
Udubljenje – dubina ablacije				
Izbočina – visina izbačenog materijala				

Višeimpulsni režim

Očekivano, ozračivanje mete većim brojem laserskih impulsa dovodi do istaknutijih promena na površini ukoliko ne dolazi do formiranja plazme koja može apsorbovati lasersko zračenje i time zakloniti metu. Pri ovim eksperimentalnim uslovima, nije došlo do formiranja plazme iznad površine jer povišavanje temperature prilikom interakcije nije dovelo do isparavanja materijala mete. Delovanje laserskog zračenja talasne dužine 222 i 308 nm, primenom deset uzastopnih impulsa gustine energije ~ 7 J cm⁻² (KrCl – ni laser) i ~ 7,2 J cm⁻² (XeCl – ni laser) po površini Ti6Al4V legure dovodi do intenzivnih površinskih promena, slika 5.9.



Slika 5.9. SEM mikrofotografije površine Ti6Al4V legure nakon akumuliranih 10 laserskih impulsa, u vazduhu. (A) KrCl laser: (A1) i (A2) centar i periferija traga pri gustini energije ~7 J cm⁻², redom. (B) XeCl laser: (B1) i (B2) centar i periferija pri $F \sim 7,2$ J cm⁻², redom.

Na slici 5.9.A1, gde je prikazana površina legure ozračena laserskim zračenjem talasne dužine 222 nm, posle 10 uzastopnih impulsa i gustine energije 7 J cm⁻², vidi se da je došlo do topljenja u centru oblasti dejstva lasera, uz formiranje plitkog kratera. Posle nekoliko prvih akumuliranih impulsa, Ti6Al4V materijal se istopio usled toplotnih efekata apsorbovane energije.

Istopljeni materijal u tečnom stanju je propagirao prema periferiji oštećene oblasti, kao rezultat zbirnog dejstva 10 laserskih impulsa. Kada lasersko zračenje ima relativno duge, nanosekundne impulse, može se smatrati da je dužina trajanja tečne faze približno ista kao trajanje impulsa. Zbog toga, u ovom slučaju, površinski materijal ostaje u istopljenom stanju oko desetak nanosekundi, sa veoma izraženim pratećim efektima kao što su hidrodinamičke strukture nastale očvršćavanjem izbačenog materijala [30]. Takođe se uočavaju istaknute talasaste strukture, sastavljene od koncentričnih frontova koji propagiraju od tačaka gde je deponovana najveća energija, čije su periode oko 20 µm.

Pri sličnoj gustine energije (7,2 J cm⁻²), ali laserskim zračenjem talasne dužine 308 nm i 10 akumuliranih impulsa po površini legure Ti6Al4V, izgleda da dolazi do sličnih efekata, što je prikazano na slici 5.9.B1. Plitak krater i talasaste strukture koji su u stvari zamrznuti (očvrsnuli) talasi formirani tokom *ponovnog očvršćavanja* istopljenog materijala. Sa SEM snimaka na slici 5.9.B1 izgleda da je u centru oblasti dejstva lasera istopljeni materijal formirao bazen tečne faze koji se kretao ka periferiji. Hidrodinamičke strukture su prisutne uglavnom u obliku očvrsnutih talasa i kapi, slika 5.10.



Slika 5.10. Hidrodinamičke strukture na površini Ti6Al4V nakon dejstva nanosekundnog laserskog zračenja talasne dužine 222 nm: očvrsli talasi tečne faze (A) i talasne dužine 308 nm: očvrsli talasi na površini (B) i kapi (C).

Trodimenziona profilometrijska analiza je korišćena za određivanje dimenzija i zapremine nastalih topografskih promena i izvršeno je mapiranje zone dejstava laserskim snopom. Profilometrijska analiza topografije površine posle ozračivanja sa 10 uzastopnih impulsa ekscimernog laserskog zračenja je predstavljena na slici 5.11., a odgovarajuće površinske karakteristike su predstavljene u tabeli 5.2.1.



Slika 5.11. 3D i 2D profili tragova na Ti6Al4V leguri, dobijenih profilometrijskom analizom, nakon delovanja 10 akumuliranih impulsa. (A) KrCl laser, $F \sim 7 \text{ J cm}^{-2}$, (B) XeCl laser, $F \sim 7.2 \text{ J cm}^{-2}$.

Očigledno je da akumuliranje većeg broja impulsa na metu, pri konstantnoj gustini energije, dovodi do povećanja traga i povećanja dubine ablacije, slika 5.11. i tabela 5.2.1. Dubina oštećenja se promenila sa 2,16 (u slučaju primene jednog impulsa) do 12,30 µm (višeimpulsno ozračivanje) za delovanje laserskog zračenja od 308 nm. Delovanje zračenja talasne dužine 222 nm u jednoimpulsnom i višeimpulsnom režimu takođe rezultuje razlikom u dubini oštećenja od 1,2 do 7,6 µm, nešto manje istaknutom nego pri interakciji laserskog zračenja od 308 nm. Ablaciju je u oba slučaja pratilo formiranje istaknutih kratera i izbacivanje otopljenog materijala na površinu. Karakteristike oštećene oblasti, kao što su zapremina izbačenog materijala i srednja

površinska hrapavost, tabela 5.2.1., su istaknutije posle delovanja zračenja talasne dužine 308 nm nego nakon delovanja zračenja talasne dužine 222 nm. Maksimalne vrednosti postignutih dubina oštećenja pri datim eksperimentalnim uslovima iznose 12,30 μ m (XeCl – ni laser) i 7,28 μ m (KrCl – ni laser), slika 5.9. i tabela 5.2.1. Razlika u dubini oštećenja se verovatno može pripisati razlici u intenzitetima lasera. Zbog bliskih vrednosti apsorptivnosti mete za talasne dužine 222 nm (~ 0,68) i 308 nm (~ 0,69), razlika u efektima se pripisuje razlici u gustinama energije, ako se uzme u obzir da se ostali parametri upadnog laserskog zračenja podudaraju.

Profil oblasti interakcije prikazan na slici 5.11A karakteriše krater sfernog oblika, dok je na profilu prikazanom na slici 5.11.B krater oblika kupe. S obzirom na zavisnost zapremine kratera od efikasnosti transformacije laserske energije u udarni talas, iz jednačine (10), poglavlje 2, određena je efikasnost η za oba lasera pri datim eksperimentalnim uslovima. Za KrCl – ni laser $\eta \approx 0,07$ %, dok je za XeCl – ni laser $\eta \approx 0,145$ % što ukazuje da se mali deo energije preda udarnom talasu [25]. Osim razlike u gustinama energije laserskog zračenja na 222 i 308 nm i različite efikasnosti prenosa upadne energije na metu, značajno različite profile oblasti interakcije KrCl – ni i XeCl – nog lasera izaziva i nehomogena raspodela intenziteta zračenja u izlaznom laserskom snopu.
5.3.2 Interakcija sa laserskim zračenjem Nd:YAG lasera, impulsa trajanja 150 ps

Eksperimentalni rezultati modifikacije površine Ti6Al4V legure ekscimernim laserima pri navedenim eksperimentalnim uslovima, ukazuju na formiranje struktura nanometarskih dimenzija i brojne površinske efekte koji prate ovu interakciju. Da bi izazvali formiranje finih strukturnih površinskih promena i ograničili toplotne površinske efekte, dalje istraživanje je bilo orijentisano prema interakciji površine legure Ti6Al4V sa laserskim zračenjem koje se odlikuje kraćim, pikosekundnim impulsima. Ozračivanje laserskim zračenjem impulsa u pikosekundnom domenu podrazumeva uglavnom slabije izražene prateće površinske efekte pri obradi površine metalnog uzorka, kao i organizovanje površinskih struktura, poglavlje 2. Ispitana je modifikacija Ti6Al4V legure delovanjem Nd:YAG laserskog zračenja, talasne dužine 1064 i 532 nm, impulsa dužine 150 ps, pri uslovima konstantnog broja impulsa uz povećavanje energije zračenja, kao i konstantne upadne energije, uz povećavanje broja akumuliranih impulsa.

Prostiranje laserskog zračenja kroz metu određeno je termičkim osobinama materijala kao i parametrima laserskog zračenja (dužinom impulsa). Za dužinu impulsa od 150 ps, zona toplotnog dejstva ima vrednost ~ 18 nm. Ova vrednost je za red veličine niža od HAZ određene za delovanje lasera nanosekundnih impulsa od ~ 13 ns za KrCl – ni laser i ~ 11 ns za XeCl – ni laser, koji uvek formiraju široke zone toplotnog dejstva [34].

Procena temperature koja se postiže pri dejstvu pikosekundnog laserskog zračenja je složenija i zahteva primenu dvotemperaturskog modela, jer elektroni i rešetka nisu u ravnoteži već se odlikuju različitim vrednostima temperature sve do kraja trajanja impulsa. Međutim, ovde se pod pikosekundnim podrazumevaju impulsi koji traju manje od jedne pikosekunde. Razmatranjem jednoimpulsnog režima interakcije laserskog zračenja sa Ti6Al4V legurom, iz odnosa specifičnog toplotnog kapaciteta i konstante kombinovanja elektron – fonon, tabela 2.3.2., izračunato je da rešetka dostigne ravnotežnu temperaturu 5,8 ps nakon početka laserskog impulsa [32]. To znači da će se temperatura rešetke, za impulse trajanja 150 ps i 40 ps, pre kraja impulsa približiti vrednosti temperature elektrona i dostići ravnotežnu temperaturu. Međutim,

jednačina kojom je procenjena temperatura pri delovanju nanosekundnih impulsa ipak nije primenljiva u slučaju interakcije legure sa pikosekundnim impulsima dužine 150 i 40 ps ($\Delta T \approx 48500$ K za 150 ps). Može se zaključiti da se efekat ozračivanja površine laserskim zračenjem impulsa dužine 40 i 150 ps ipak ne može jednostavno temperaturski opisati jer predstavlja prelaz između dugih i kratkih impulsa.

5.3.2.1 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm

Režim konstantnog broja impulsa i promene gustine energije

Ozračivanje mete laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm i dužine impulsa 150 ps, započeto je nizom ozračivanja od 10 akumuliranih impulsa, pri niskim energijama impulsa, u cilju određivanja praga oštećenja. Osim toga, karakterizacija promena nastalih ozračivanjem uzorka malim brojem impulsa relativno niskih upadnih energija omogućava uvid u osnovne fizičke procese koji prate interakciju laserskog zračenja sa materijalom.

Trodimenzionom i dvodimenzionom profilometrijskom analizom određeni su parametri koji karakterišu oblasti modifikovane laserskim zračenjem pri datim eksperimentalnim uslovima. Trodimenzione mape predstavljene su na slici 5.12., dok su dvodimenzioni profili tragova na površini mete dati na slici 5.13.

Energija laserskog zračenja povećavana je od 0,5 do 10 mJ. Vrednosti delovanja laserskih impulsa relativno niskih upadnih energija imaju očekivanu morfologiju, odnosno predstavljaju otisak raspodele intenziteta zračenja u izlaznom laserskom snopu, slika 5.12. – 5.13.



Slika 5.12. 3D mape tragova na površini legure nastalih delovanjem 10 impulsa laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 150 ps, uz povećanje gustine energije zračenja od 1, 1 - 2, 1 J cm⁻².

Laser je radio u TEM₀₀ modu, pa je izlazni laserski snop kružnog oblika. Gustine energije vrednosti od ~ 2 J cm⁻² dovode do nabiranja površine, bez formiranja istaknutih kratera.



Slika 5.13. 2D profili tragova na površini legure nastalih delovanjem 10 impulsa laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 150 ps, uz povećanje gustine energije od 1,1-2,1 J cm⁻².

Potpuna profilometrijska analiza kvantitativno određuje prečnik ispitivanog traga na površini, srednju visinu izbačenog materijala, srednju vrednost dubine u regionu ablacije materijala, kao i zapreminu izbačenog materijala. Odnos vrednosti dubine regiona ablacije i broja akumuliranih laserskih impulsa je mera brzine ablacije, poglavlje 2. Dijagrami površinskih parametara određenih profilometrijskom analizom, kao i brzine ablacije, u zavisnosti od upadne energije laserskog zračenja prikazani su na slikama 5.14. i 5.15.

U režimu ovako niskih vrednosti gustina energije, povećanje gustine energije od 1,1 do 2,1 J cm⁻² dovodi do lineranog povećanja vrednosti brzine ablacije, od 0,1 do 0,6 µm impuls⁻¹, slika 5.14. Povećanje gustine energije za dva puta dovelo je do povećanja brzine ablacije za 6 puta. Vrednost prečnika traga se postepeno povećava do gustine energije od 1,9 J cm⁻², da bi onda došlo do relativno naglog skoka pri gustini energije od 2,1 J cm⁻², slika 5.14. Vrednosti primenjene energije pri kojima su dobijene gustine energije od 1,9 i 2,1 J cm⁻² su 2 i 10 mJ, što je i dovelo naglog povećanja prečnika rezultujućeg traga na površini.

Uporedni prikaz promene srednje vrednosti visine izbačenog materijala i dubine regiona ablacije od gustine energije za leguru Ti6Al4V, dat je na slici 5.15.A. Na osnovu 2D i 3D profila tragova na površini, nastalih delovanjem primenjenog laserskog zračenja, slika 5.12. i 5.13., nije došlo do stvaranja kratera.



Slika 5.14. Dijagram promene brzine ablacije i prečnika traga od upadne energije laserskog zračenja, nakon 10 akumuliranih impulsa.

Usled malog broja primenjenih impulsa i relativno niskih gustina energije, promena srednjih vrednosti dubine u oblasti interakcije, kao i visine izbačenog materijala su relativno ujednačene, slika 5.15.



Slika 5.15. Dijagram promene: (A) srednje vrednosti visine izbačenog materijala i dubine regiona ablacije, od gustine enegije laserskog zračenja nakon 10 akumuliranih impulsa ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 150$ ps).

Srednje vrednosti izbačenog materijala u zavisnosti od gustine energije su ujednačene, sa vrednostima u intervalu od 0,02 μ m do 0,1 μ m. Slično ponašanje, sa promenom gustine energije, se zapaža kod srednjih vrednosti dimenzija udubljenja, koje se kreću u intervalu od 0,01 do 0,08 μ m, slika 5.15.

Dijagram na slici 5.16. prikazuje promenu zapremina udubljenja nastalih nakon interakcije laser/materijal, odnosno promenu zapremine izbačenog materijala od gustine energije.

Očigledan je trend porasta zapremine kako udubljenja, tako i izbačenog materijala sa primenom zračenje veće gustine energije. Promena zapremine je izraženija u slučaju izbačenog materijala, gde se početna vrednost zapremine povećava za faktor ~ 10, sa povećanjem gustine laserskog zračenja za faktor 2. Zapremina regiona ablacije (udubljenja) se takođe povećava sa gustinom energije, ali nešto manje izraženo, za



faktor 3. Ove promene ukazuju da je na površini legure došlo prvenstveno do preraspodele materijala.

Slika 5.16. Dijagram zavisnosti zapremine regiona ablacije i zapremine izbačenog materijala, od gustine enegije laserskog zračenja nakon 10 akumuliranih impulsa ($\lambda = 1064 \text{ nm}, \tau = 150 \text{ ps}$)

Povećanje gustine energije od 1,1 do 1,5 J cm⁻² dovodi i do povećanja hrapavosti materijala legure, kao što se vidi sa dijagrama na slici 5.17.





Međutim, daljim povećanjem gustine energije, do 2,1 J cm⁻², nabiranje se smanjuje. Ovaj efekat je očekivan jer pri višim gustinama energije na površini se formira šira centralna zona traga, koju uglavnom karakteriše relativno glatka površina očvrsnutog istopljenog materijala [63].

Režim povećavanja broja akumuliranih impulsa (Ep = 2 mJ, $F = 5,4 J cm^{-2}$)

Primena lasera kratkih impulsa u praktične svrhe, kao što je dizajniranje (patterning) površine materijala, posebno metalnih, obično podrazumeva ozračivanje većim brojem impulsa. Zbog toga je razmatrana i modifikacija/ablacija legure Ti6Al4V primenom nekoliko desetina akumuliranih laserskih impulsa.

Ozračivanje laserskim zračenjem navedenih karakteristika izvršeno je pri vrednosti upadne energije impulsa od 2 mJ, odnosno gustine energije 5,4 J cm⁻² i akumuliranju laserskih impulsa od 10, 50, 100 i 150, S obzirom da je repeticija korišćenog lasera 10 Hz, poglavlje 4, 10 je najmanji broj impulsa koji se može primeniti. Analiza morfoloških promena na leguri Ti6Al4V nastalih pri datim eksperimentalnim uslovima, izvršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom, slika 5.18.

Morfološke promene koje su na leguri nastale usled delovanja laserskog zračenja gustine energije 5,4 J cm⁻² pokazuju zavisnost od karakteristika laserskog snopa i broja akumuliranih impulsa.

Nakon dejstva 10 i 50 laserskih impulsa dolazi do formiranja traga koji predstavlja otisak laserskog snopa, slika 5.18. (1A, 2A) sa relativno glatkim centralnim delom, slika 5.18. (1B, 2B). To ukazuje na da je tokom ozračivanja došlo do raskidanja kristalnih veza u uzorku, odnosno topljenja usled apsorpcije upadnog zračenja. Topljenje je u pojedinim oblastima bilo značajnije i dovelo do izbacivanja materijala. Površine koje su pogodile kapi istopljenog materijala, mogu se uočiti na tragu izazvanom delovanjem 50 impulsa, slika 5.18. (2A). Front istopljenog materijala se kretao izvan oblasti interakcije što je dovelo do nabiranja istopljenog materijala na obodima traga, slika 5.18. (1C, 2C). Povećanje broja primenjenih laserskih impulsa dovelo je do izraženijih morfoloških promena. Nakon dejstva 100 i 150 uzastopnih impulsa formirani su krateri sa relativno glatkim centralnim delom, slika 5.18. (3A, 4A).



Slika 5.18. SEM mikrofotografije površine Ti6Al4V nakon dejstva lasera talasne dužine 1064 nm i impulsa 150 ps, E = 2 mJ, $F = 5.4 \text{ J} \text{ cm}^{-2}$: 1 – posle 10 impulsa; 2 – posle 50 impulsa; 3 – posle 100 impulsa; 4 – posle 150 impulsa. A – oštećena oblast, trag, B – centar traga / kratera, C – rub traga / kratera.

Usled naglog hlađenja, posle prestanka ozračivanja, dolazi do pojave pukotina na površini Ti6Al4V, kako u centru, slika 5.18. (3B, 4B), tako i na zidovima kratera, slika 5.18. (3C, 4C). Posle dejstva 100 i 150 impulsa, na rubu kratera kojeg čini

izbačeni i nagomilani materijal, može se uočiti formiranje zrnastih površinskih struktura slika 5.18. (3C, 4C).

Dvodimenziona i trodimenziona beskontaktna profilometrijska analiza je urađena da bi se odredili odgovovarajući profili oblasti interakcije nakon delovanja 10, 100 i 150 akumuliranih impulsa, slika 5.19. Profil traga nakon 10 impulsa karakteriše nabiranje površine, bez istaknutih kratera, slika 5.19.A, što odgovara i rezultatima SEM analize, slika 5.18.(1A).

Krateri nastaju kada je apsorpcija dovoljno velika da dovede do jonizacije i povratnog pritiska formirane plazme, što se manifestuje isparavanjem materijala mete, odnosno izbacivanjem određene količine materijala na površinu mete.



Slika 5.19. 2D profili i 3D mape tragova na površini legure nastalih delovanjem laserskog zračenja gustine energije 5.4 J cm⁻² ($\lambda = 1064$ nm, impulsa 150 ps), uz povećanje broja akumuliranih impulsa: A – 10, B – 100, C – 150.

Dvodimenzionim profilima tragova formiranih nakon akumuliranih 100 i 150 laserskih impulsa dominiraju krateri, dubine ~ 5,2 i ~ 9 μ m, redom. Krateri su oblika zasečene kupe, na čijim je ivicama došlo do nagomilavanja izbačenog materijala.

Veličine kojima se opisuje morfologija tragova izazvanih delovanjem laserskog zračenja, kao što su prečnik traga, dubina kratera, zapremina formiranih udubljenja i nagomilanog materijala, menjaju se sa brojem akumuliranih impulsa iste energije, što je prikazano na slikama 5.20. i 5.21. Prečnik tragova dobijenih pri datim eksperimentalnim uslovima se smanjuje od vrednosti ~ 221 μ m (nakon delovanja 10 impulsa) do ~ 190 μ m (nakon delovanja 150 impulsa), slika 5.20. Istovremeno se povećavaju dimenzije formiranih udubljenja na površini materijala mete, usled apsorbovanja veće količine energije ozračivanjem velikog broja akumuliranih impulsa na mestu interakcije, slika 5.20.



Slika 5.20. Maksimalna dubina i prečnik tragova izazvanih laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm,impulsa 150 ps i gustine energije 5,4 J cm⁻² sa povećanjem broja akumuliranih impulsa od 10 do 150.

Poređenjem zapremine nagomilanog materijala na površini sa zapreminom nastalih udubljenja uočava se da količine izbačenog materijala odgovaraju nastalim udubljenjima, slika 5.21. Iako je delovanje 100 i 150 akumuliranih impulsa dovelo do formiranja izraženih kratera, nije došlo do značajnijeg odstranjivanja materijala, ni hidrodinamičkim efektima ni isparavanjem. Može se zaključiti da je proces preraspodele materijala najviše doprineo nastalim promenama.



Slika 5.21. Zapremina izbačenog materijala i udubljenja izazvanih laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm,impulsa 150 ps i gustine energije 5,4 J cm⁻² sa povećanjem broja akumuliranih impulsa od 10 do 150.

Efikasnost predaje laserskog zračenja udarnom talasu koji se formira u materijalu meti pri datim eksperimentalnim uslovima raste sa povećanjem broja akumuliranih impulsa. Određuje se iz zapremine kratera i iznosi 3,3 % za 150 akumuliranih impulsa, slika 5.22.



Slika 5.22. Dijagram efikasnosti transformacije upadnog laserskog zračenja u udarni talas.

5.3.2.2 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm

Režim konstantnog broja impulsa i promene gustine energije

Ozračivanje mete laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm i dužine impulsa 150 ps, započeto je nizom ozračivanja od 10 akumuliranih impulsa, sa gustinama energije od 2,2 do 16,5 J cm⁻². Pored toga, na metu je delovalo 100 akumuliranih laserskih impulsa, energija od 5, 15 i 90 mJ. Odgovarajuće gustine energije 2,2; 53,0 i 97,5 J cm⁻².

Trodimenzionom i dvodimenzionom profilometrijskom analizom određeni su parametri koji karakterišu oblasti modifikovane laserskim zračenjem pri datim eksperimentalnim uslovima. Intenzitetski profili i 2D profili nakon delovanja 10 i 100 impulsa su predstavljeni slikama 5.23. i 5.25., redom.



Slika 5.23. 2D profili tragova nastalih delovanjem 10 akumuliranih laserskih impulsa talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps.

Dijagrami promene površinskih parametara formiranih tragova nakon 10 i 100 impulsa, u funkciji gustine energije su predstavljeni na slikama 5.24. i 5.26. Tragovi nastali kao rezultat delovanja 10 laserskih impulsa predstavljaju otisak raspodele intenziteta zračenja u izlaznom laserskom snopu, slika 5.23. Laser je radio u TEM_{00} modu i izlazni laserski snop je kružnog oblika. Efekat zračenja gustine energije vrednosti od 2,2 do 16,5 J cm⁻² uglavnom se svodi na nabiranje materijala na površini, bez formiranja istaknutih kratera.

Maksimalna dubina od ~ 1 μ m odgovara deformacijama površine koje su prisutne na leguri i pre delovanja laserskog zračenja. Na tragu formiranom pri gustini energije od 16,5 J cm⁻² (energija izlaznog snopa od 60 mJ) uočava se centar u kojem je očvrsnuli, istopljeni materijal, kao i rub na kojem je usled gradijenta pritiska došlo do povlačenja istopljenog materijala iz centra oblasti interakcije. Sa dijagrama parametara u funkciji gustine energije, očigledan je porast prečnika od 270 do 680 μ m (kriva plave boje), ali se to ne održava značajno na srednju hrapavost površine, *R_a*, koja je nešto veća od hrapavosti neozračene površine i kreće se oko 0,3 μ m, slika 5.24.



5.24. Površinski parametri u zavisnosti od gustine energije: nakon deset akumuliranih impulsa laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps.

Delovanjem 100 impulsa gustine energije 2,2 J cm⁻² formiran je trag sa širokom centralnom oblašću u kojoj se mogu uočiti koncentrični talasi istopljenog materijala koji se povlači ka periferiji, ali nije došlo do stvaranja kratera, slika 5.25. Glavni efekat je preraspodela materijala.

Nakon delovanja 100 impulsa gustine energije 97,5 J cm⁻², došlo je do ablacije i formiranja kratera dubine 10 μ m, Na dnu i unutrašnjim zidovima, kao i na rubovima kratera došlo je do nagomilavanja istopljenog materijala, slika 5.25. Pri datim eksperimentalnim uslovima, do ablacije i formiranja uskog kratera, kupastog oblika i dubine ~ 30 μ m je došlo pri delovanju 100 impulsa laserskog zračenja gustine energije 53 J cm⁻², slika 5.26.



Slika 5.25. Dvodimenzioni profili tragova nastalih delovanjem 100 akumuliranih laserskih impulsa talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps.

Dalje povećanje gustine energije, do 97,5 J cm⁻², nije pratilo povećanje dimenzija kratera iz razloga što deponovana energija laserskog zračenja nije bila dovoljna za izbacivanje ustopljenog materijala ili isparavanje, već dominiraju toplotni efekti i dolazi do nagomilavanja istopljenog materijala na dnu kratera. S obzirom da se radi o delovanju istog broja impulsa, dijagram brzine ablacije, izražena uµm ps⁻¹, u funkciji od gustine energije bi imao isti oblik kao dijagram maksimalne dubine, slika 5.26. Vrednost brzine ablacije pri gustini zračenja od 2,2 J cm⁻² iznosi 0,013 µm ps⁻¹,

povećava se za faktor 15 kada se gustina energije poveća za faktor ~ 25 (0,2 μ m ps⁻¹ pri gustini energije 53 J cm⁻²). Daljim povećanjem gustine energije za faktor ~ 2 ne dolazi do potpunog izbacivanja materijala mete, već do nagomilavanja u unutrašnjosti kratera. Direktna posledica toga je da brzina ablacije opada za faktor ~ 3, do vrednosti 0,07 μ m ps⁻¹ za F = 97,5 J cm⁻².



Slika 5.26. Površinski parametri u zavisnosti od gustine energije: nakon 100 akumuliranih impulsa laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps.

Režim povećavanja broja akumuliranih impulsa ($F = 2,2 J \text{ cm}^{-2} i$ $F = 43,0 J \text{ cm}^{-2}$)

Ozračivanje mete akumuliranjem različitog broja laserskih impulsa, 10, 50 i 100, laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps urađeno je pri vrednostima gustine energije od 2,2 i 97,5 J cm⁻². Analiza topografskih promena nastalihna meti pri datim eksperimentalnim uslovima, izvršena je beskontaktnom, optičkom profilometrijom. Dijagrami promene karakterističnih parametara modifikovane površine, određenih profilometrijskom analizom, su predstavljeni u zavisnosti od broja akumuliranih impulsa, na slikama 5.27. i 5.28.

Morfološke promene koje su na leguri nastale usled delovanja laserskog zračenja pokazuju zavisnost od broja akumuliranih impulsa. Prečnik traga se povećavanjem broja impulsa dobijenih delovanjem zračenja F = 2,2 J cm⁻², povećava od 270 (Np = 10) do

300 μ m (Np = 50), slika 5.27. Delovanjem 100 akumuliranih impulsa iste gustine energije, prečnik oblasti interakcije se smanjuje na 250 μ m.

Istovremeno nema značajnih promena prosečne hrapavosti posmatranih tragova, odnosno hrapavost modifikovanih oblasti mete u odnosu na nemodifikovanu površinu ($R_a = 0,07 \ \mu m$), slika 5.27.



Slika 5.27. Prečnik i srednja hrapavost tragova nastalih pri F = 2,2 J cm⁻²izazvanih laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps, sa povećanjem broja akumuliranih impulsa od 10 do 100.

S obzirom da je meta modifikovana zračenjem gustine energije koja odgovara pragu oštećenja, do formiranja kratera i izbacivanja značajnije količine materijala nije došlo ni nakon delovanja 100 uzastopnih impulsa.

Delovanjem laserskog zračenja 97,5 J cm⁻², povećanje broja akumuliranih impulsa dovodi do smanjenja prečnika tragova, od 400 μ m nakon 10 impulsa do 140 μ m nakon 100 akumuliranih impulsa, slika 5.28.

Pri visokim vrednostima gustine energije laserskog zračenja dolazi do efekta samofokusiranja sa povećanjem broja impulsa koji deluju na metu. Dimenzije tragova se smanjuju, ali se inteziviraju promene po dubini, što je očigledno iz dijagrama maksimalne dubine u funkciji od broja impulsa, slika 5.28. Nakon delovanja 10 i 50 impulsa, maksimalna postignuta dubina u oblasti traga je iznosila ~1 i 1,5 µm. Iako je energija fotona talasne dužine 532 nm veća od energije fotona talasne dužine 1064 nm,

a gustina energije relativno visoka, nije došlo do izbacivanja značajne količine materijala i formiranja kratera nakon 10 i 50 impulsa. Razlog je verovatno zaklanjajući efekat plazme koja se formirala ispred mete tokom ozračivanja već nakon nekoliko prvih impulsa. Povećanje broja impulsa do 100, doprinelo je da meta apsorbuje količinu energije dovoljnu za izbacivanje materijala i formiranja kratera dubine ~ 10 μ m.



Slika 5.28. Prečnik i maksimalna dubina tragova nastalih pri $F = 97,5 \text{ J cm}^{-2}$ (B) izazvanih laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, impulsa 150 ps, sa povećanjem broja akumuliranih impulsa od 10 do 100.

5.3.3 Interakcija sa Nd:YAG laserskim zračenjem, impulsa trajanja 40 ps

Modifikacija metalne legure laserskim impulsima od 40 ps vršeno je sa ciljem smanjenja toplotnih i hidrodinamičkih efekata koji dovode do pojave površinskih struktura nepravilnog oblika na ispitivanoj površini. Ispitana je modifikacija Ti6Al4V legure delovanjem zračenja talasne dužine 1064, 532 i 266 nm, pri uslovima konstantnog broja impulsa uz povećavanje energije zračenja, kao i konstantne upadne energije, uz povećavanje broja akumuliranih impulsa. Za dužinu impulsa od 40 ps, zona toplotnog dejstva ima vrednost ~ 11 nm.

5.3.3.1 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm

Ozračivanje legure Ti6Al4V Ng:YAG laserom talasne dužine 1064 nm i impulsa trajanja 40 ps izvršeno je u dva režima: *jednoimpulsnom*, gde je meta gađana samo jednim impulsom, sa različitim izlaznim energijama laserskog snopa i *višeimpulsnom*, gde je pri ozračivanju mete povećavan broj laserskih impulsa istih vrednosti energije. Ovako organizovanim eksperimentom omogućeno je posmatranje promena nastalih delovanjem laserskog zračenja u zavisnosti od upadne energije impulsa i od broja akumuliranih impulsa.

Jednoimpulsni režim

Modifikacija površine uzorka u jednoimpulsnom režimu podrazumeva da oblasti delovanja lasera na ispitivanoj površini nastaju primenom jednog impulsa talasne dužine 1064 nm i trajanja 40 ps, dok je upadna energija laserskog zračenja povišavana od ~ 3,5 do 44,2 mJ (gustine energije 9,7 do 35,2 J cm⁻²).

Profilometrijskim uređajem je izvršena vizuelizacija oblasti oštećenja nastalih dejstvom laserskog zračenja. Na slici 5.29. su prikazane 3D topografske mape oblasti interakcije na površini uzorka i 2D profili tragova nastalih delovanjem laserskog zračenja u jednoimpulsnom režimu, pri datim eksperimentalnim uslovima.

Efekti interakcije laserskog zračenja sa čvrstom metom, između ostalog, zavise od eksperimentalnih uslova. Kada se deluje laserskim snopom niskog intenziteta, na površini mete se uočavaju oštećenja koja predstavljaju profil snopa.



Kod metala, povećanje intenziteta laserskog zračenja dovodi do izbacivanja i isparavanja istopljenog materijala i formiranja kratera različitog oblika.

Slika 5.29. 3D i 2D topografski profili tragovi nastali jednoimpulsnim laserskim zračenjem ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps), sa povećanjem gustine energije.

Iz dvodimenzionih profila se vidi da je primena velike gustine energije od 11,8 J cm⁻², dovela do izražene modifikacije površine uzorka, odnosno ablacije i stvaranja kratera, slika 5.29. Do promene dolazi nakon što površina materijala mete apsorbuje energiju laserskog snopa, što za konačnu posledicu ima raskidanje kristalnih veza u materijalu, odnosno topljenja. Front otopljenog materijala se usled razlike pritisaka između centra traga i neozračene površine, kreće ka periferiji oštećene oblasti. Nakon prestanka impulsa dolazi do naglog hlađenja i očvršćavanja istopljenog materijala.

Krateri nastaju kada je apsorpcija dovoljno velika da dovede do jonizacije i povratnog pritiska formirane plazme ka meti (udarnog talasa), što se manifestuje isparavanjem materijala mete, odnosno izbacivanja određene količine materijala na površinu mete. Pri datim eksperimentalnim uslovima, promene se mogu podeliti na kratere i izbačeni materijal mete na ivicama kratera.

Rezultati profilometrijske analize su grafički predstavljeni na slikama 5.30. i 5.31. Prikazano je kako, pri datim eksperimentalnim uslovima, karakteristični parametri modifikovane površine zavise od gustine energije laserskog zračenja. Kao što se može očekivati, sa povećanjem gustine energije primenjenog laserskog zračenja očigledan je trend porasta dubine i prečnika nastalih tragova, slika 5.30.



Slika 5.30.Promene prečnika i dubine tragova formiranih na površini Ti6Al4V nakon jednoimpulsnog delovanja laserskog zračenja, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps.

Posmatranjem brzine ablacije sa promenom gustine energije, mogu se uočiti dva režima ablacije, slika 5.31.



Slika 5.31. Dijagram brzine ablacije sa povećanjem gustine energije, nakon jednoimpulsnog delovanja laserskog zračenja, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps

U prvom režimu, pri gustinama energije nižim od 24,8 J cm⁻², brzina ablacije se postepeno povećava, prava crvene boje na slici 5.31. U drugom režimu, prava plave boje na slici 5.31., dolazi do naglog skoka brzine ablacije što ukazuje da gustina plazme, koja se formirala pri delovanju laserskog impulsa energije od 44,2 mJ na metu, nije toliko velika da izaziva zaklanjanje materijala i da udarni talas povratnog pritiska plazme još uvek dovodi do izbacivanja značajne količine materijala.

Dimenzije kratera nastalih delovanjem laserskog zračenja zavise od energije zračenja, ali i od efikasnosti transformacije laserske energije u udarni talas koji se prostire izvan ozračene oblasti. Vrednosti efikasnosti konverzije laserske energije u udarni talas, pri datim eksperimentalnim uslovima, predstavljene su na dijagramu, slika 5.32.



gustine energije

Jednoimpulsni režim ozračivanja legure Ti6Al4V karakterišu relativno visoke vrednosti gustine energije, od 9,7 do 35,2 J cm⁻², pa je efikasnost konverzije energije laserskog zračenja znatno viša nego efikasnost pri višeimpulsnom ozračivanju laserskog zračenja iste talasne dužine, ali nižih gustina energija $(1,1 - 2,1 \text{ J cm}^{-2})$ i impulsa 150 ps. Očekivano, sa povećanjem gustine energije, povećava se i efikasnost konverzije i dostiže vrednost od 22 % pri gustini energije od 35,2 J cm⁻².

Višeimpulsni režim

Nakon jednoimpulsnog režima, razmatrana je i višeimpulsna modifikacija legure Ti6Al4V laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm i impulsa 40 ps. Dobijeni pri datim eksperimentalnim uslovima, analizirani su karakteristični tragovi nastali akumuliranjem 5, 30 i 100 impulsa, uz poređenje sa jednoimpulsnom modifikacijom. Detaljna analiza morfoloških promena na leguri Ti6Al4V izvršena je skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Rezultati kumulativnog delovanja Nd:YAG laserskog zračenja na Ti6Al4V leguri, nakon jednog i akumuliranjem 5 i 100 laserskih impulsa, pri gustini energije od 23,6 J cm⁻² prikazani su na slici 5.33. Morfološke promene koje su na uzorcima izazvane pod datim eksperimetalnim uslovima pokazuju zavisnost od karakteristika laserskog snopa, prvenstveno od talasne dužine laserskog zračenja i broja akumuliranih impulsa.



Prvi i svi naredni laserski impulsi praćeni su pojavom iskričave (spark – like) plazme ispred mete [60].

Slika 5.33. SEM površine Ti6Al4V nakon dejstva laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 40 ps i gustine energije 23,6 J cm⁻²: A – krater nakon jednog impulsa, B – krater nakon 5 impulsa, C – krater nakon 100 akumuliranih impulsa. 1 – ceo trag, 2 – unutrašnjost/dno kratera, 3 – rub kratera, 4 – detalj sa ruba kratera.

Već nakon dejstva samo jednog impulsa formira se krater, slika 5.33.A1 sa relativno glatkim dnom koje predstavlja očvrsnuli bazen istopljenog materijala, slika 5.33.A2. Nakon dejstva 5 i 100 uzastopnih impulsa takođe su formirani krateri sa relativno glatkim centralnim delom, slika 5.33.B1-C1. Usled znatnog topljenja i izbacivanja materijala dejstvom 1064 nm laserskog snopa, na površini Ti6Al4V legure prisutne su hidrodinamičke strukture, u vidu očvrsnutih kapi materijala, kao i materijal

nagomilan na rubovima kratera, slike 5.33.B3-C3. Usled naglog hlađenja, posle prestanka ozračivanja, dolazi do pojave pukotina na površini Ti6Al4V, slika 5.33. Posle dejstva jednog impulsa, na rubu kratera kojeg čini izbačeni i nagomilani materijal, može se uočiti formiranje nepravilnih mozaičnih površinskih struktura, slika 5.33.A4. Nakon dejstva 5 impulsa, na rubovima kratera uočavaju se oblasti na kojima je uklonjen površinski sloj materijala i ponovo je došlo do formiranja mozaičnih površinskih struktura, verovatno duž linija na granicama lamelarne mikrostrukture i ekviaksijalnih kristala, iz kojih se legura Ti6Al4V sastoji na sobnoj temperaturi, slika 5.33.B4. Nakon dejstva 100 uzastopnih impulsa uočavaju se periodične površinske strukture, u vidu grebena/talasa, na rubu kratera, slika 5.33.C3-4.

Profilometrijski dobijene 3D mape oblasti interakcije, kao i dvodimenzioni profili površine Ti6Al4V nakon višeimpulsnog ozračivanja laserskim zračenjem gustine energije 23,6 J cm⁻² prikazani su na slici 5.34.



Slika 5.34. Profilometrijska analiza spotova nastalih dejstvom laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 40 ps i gustine energije 23,6 J cm⁻², uz povećavanje broja akumuliranih impulsa.

Rezultati profilometrijske analize potvrđuju zaključke mikroskopske analize. Uzimajući u obzir relativno visoku vrednost gustine energije, do formiranja kratera dolazi i delovanjem samo jednog laserskog impulsa na metu, slika 5.34. Akumuliranjem laserskih impulsa na mestu ozračivanja takođe dolazi do formiranja kratera, dimenzija \sim 120 µm, slika 5.34. Krater formiran monoimpulsom ima oblik zasečene kupe, dok su krateri formirani akumuliranjem 5, 10 i 100 impulsa oblika kupe. Na ivicama formiranih kratera je deponovana određena količina materijala mete.

Veličine koje opisuju nastale kratere i površinu uopšteno (prečnik kratera, maksimalna dubina kratera, brzina ablacije) pri datim eksperimentalnim uslovima, grafički su predstavljene u zavisnosti od broja akumuliranih impulsa na slikama 5.35. i 5.36.



Slika 5.35. Prečnik tragova formiranih na površini Ti6Al4V sa povećanjem broja akumuliranih impulsa laserskog zračenja, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 23,6 J cm⁻².

Promena prečnika formiranog traga je najizraženija između traga formiranog monoimpulsom i traga formiranog delovanjem pet akumuliranih laserskih impulsa, slika 5.35. Dalje povećanje broja akumuliranih impulsa ne dovodi do značajnih razlika u dimenzijama prečnika formiranih tragova.

Sličan trend se može uočiti i posmatranjem promena po dubini, slika 5.36. Promene po dubini prikazane maksimalnom vrednošću dubine kratera su najviše izražene nakon dejstva jednog i pet akumuliranih impulsa. Efekat ozračivanja monoimpulsom je dubina kratera od ~ 62 μ m, slika 5.36.



Slika 5.36. Brzina ablacije i tragova formiranih na površini Ti6Al4V sa povećanjem broja impulsa laserskog zračenja, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 23,6 J cm⁻².

Sa povećanjem broja akumuliranih impulsa dubina kratera se povećava i dostiže vrednost od oko 125 μ m već nakon 5 akumuliranih impulsa. Nakon dejstva 30 akumuliranih impulsa vrednost dubine kratera je nešto manja, oko 110 μ m, ali nakon uzastopnih sto laserskih impulsa opet dolazi do povećanja dubine kratera od ~ 140 μ m, slika 5.36. Upotreba velikog broja akumuliranih laserskih impulsa 40 ps i gustine energije od 23,6 J cm⁻² ne dovodi do potpunog uklanjanja materijala mete (izbacivanjem pod uticajem udarnog talasa ili isparavanjem materijala mete), već su veoma izraženi hidrodinamički efekti. Može se zaključiti da dalje povećanje broja impulsa date gustine energije ne bi dovelo do formiranja kratera veće dubine usled nagomilavanja materijala u unutrašnjosti kratera.

Sa dijagrama brzine ablacije u funkciji broja akumuliranih impulsa, slika 5.36, uočava se da ovako definisana brzina ablacije na početku ozračivanja Ti6Al4V mete ima maksimalnu vrednost od 1,55 μ m ps⁻¹.

Sa povećanjem broja akumuliranih impulsa brzina ablacije opada do vrednosti $0,04 \ \mu m \ ps^{-1}$ za 100 impulsa. Ovakva promena brzine ablacije sa povećanjem broja impulsa ukazuje da je efekat ablacije materijala dominantan samo u početnoj fazi kada je broj impulsa mali. Daljim povećanjem broja impulsa efekat površinskog topljenja postaje izraženiji i njegov uticaj se ogleda u smanjenju brzine ablacije [64,65].

5.3.3.2 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm

Ozračivanje površine uzorka laserskim zračenjem talasne dužine od 532 nm i dužine impulsa 40 ps izvršeno je pri standardnim uslovima, u višeimpulsnom režimu. Ispitivani su tragovi nastali akumuliranjem laserskih impulsa od 1 do 100, Energija primenjenog laserskog zračenja je iznosila 32,5 mJ. Odgovarajuća gustina energije imala je vrednost 25,9 J cm⁻².

Početna mikroskopska analiza urađena je optičkom mikroskopijom. Karakteristični tragovi su nastali akumuliranjem 1, 5, 10, 50 i 100 laserskih impulsa pri datim eksperimentalnim uslovima. Snimci formiranih tragova, napravljeni optičkom mikroskopijom, su predstavljeni na slici 5.37.

Nakon delovanja jednog impulsa dolazi do formiranja traga koji karakteriše široka centralna oblast istopljenog materijala, sa postepenim prelaskom u nasumično naboranu perifernu oblast, bez formiranja kratera, slika 5.37.A1-A4. Vidimo da sa povećanjem broja akumuliranih impulsa dolazi do autofokusiranja i formiranja tragova pravilnijeg oblika, slika 5.37.B1-E1. Posle delovanja 5 uzastopnih laserskih impulsa centralna oblast se značajno smanjuje, slika 5.37.B2. Granica između centralnog i perifernog dela traga koji čini očvrsnuli istopljeni materijal koji se pod uticajem gradijenta pritiska pomerao izvan centralne oblasti interakcije. Nakon 10 impulsa nema značajnije razlike, slika 5.37.C2-C4, ali povećanje akumuliranih impulsa na 50 i 100, slika 5.37.D2-E2, dolazi do jasno definisane centralne oblasti, koju karakteriše pojava pukotina, slika 5.37.D3-E3 i periferije koji karakteriše hrapavost mikrometarskih dimenzija, u obliku koncentričnih krugova i zrnastih struktura, slika 5.37.D4-E4. Za dalje mikroskopsko posmatranje odabrani su karakteristični tragovi nastali delovanjem jednog, 50 i 100 laserskog impulsa. Detaljnija analiza ovih tragova urađena je SEM – om i elektronske mikrofotografije su predstavljene na slici 5.38.





Slika 5.38. SEM snimci tragova na površiniTi6Al4V nakon dejstva laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, impulsa 40 ps i gustine energije 25,9J cm⁻²: nakon jednog (A), 50 (B) i 100 (C) akumuliranih impulsa. 1 – ceo trag, 2 – centralna oblast, 3 – detalj iz centralne oblasti, 4 – periferija traga.

Prvi i svi naredni laserski impulsi praćeni su pojavom iskričave plazme ispred mete. U slučaja delovanja lasera talasne dužine 532 nm na površini legure su formirani tragovi, sa relativno glatkim centralnim delom i izraženim nabiranjem na rubovima traga. slika 5.38. Centralni deo traga nakon delovanja monoimpulsa i nakon delovanja 50 akumuliranih impulsa, karakteriše pojava pukotina i redeponovanog materijala, slika 5.38.A2-A3. i slika 5.38.B2-B3. Pukotine se javljaju prilikom naglog hlađenja površine posle prestanka laserskog delovanja. Pukotine nakon delovanja monoimpulsa su dimenzija ~ 0,5 do nekoliko µm. Nakon delovanja 50 laserskih impulsa, pukotine su

dimenzija ispod 0,5 µm i formiraju se duž linija zrna bimodalne strukture Ti6Al4V legure.

Usled delovanja velikog broja akumuliranih impulsa, površina traga ima mozaičnu strukturu, slika 5.38.B2. Ovo ukazuje na činjenicu da količina energije koja je apsorbovana prilikom ozračivanja nije potpuno narušila početnu strukturu materijala mete. Do formiranja kratera izraženih dimenzija, kao pri ozračivanju mete laserskim zračenjem slične gustine energije, ali talasne dužine 1064 nm, nije došlo ni nakon 50 impulsa. Umesto toga, došlo je do odstranjivanja površinskog dela materijala po celoj površini traga i redepozicije tog materijala na površini, nakon prestanka ozračivanja. Ovi efekti se znatno umanjuju nakon delovanja sto laserskih impulsa na leguru, slika 5.38.C1. Centralni deo je izrazito gladak očvršćeni bazen istopljenog materijala, bez redeponovnih kristala i uz prisustvo pukotina većih od 10 µm. U ovom slučaju je došlo do potpunog raskidanja veza u kristalnoj rešetki legure i narušavanja početne strukture jer su pukotine formirane nasumično, usled gradijeta pritiska pri naglom hlađenju istopljenog materijala. Na periferiji traga vide se očvrsnuti talasi nastali nabiranjem materijala pod pritiskom fronta materijala od centra delovanja lasera, slika 5.38.C4. Nakon dejstva snopa talasne dužine 532 nm, može se uočiti samo nabiranje površine, dok hidrodinamičke strukture nisu prisutne.

Detaljna analiza topografskih promena nastalih ozračivanjem Ti6Al4V legure pri datim eksperimentalnim uslovima izvršena je profilometrijom. Dobijene mape zona oštećenja, 3D mape i dvodimenzionalni profili površine Ti6Al4V nakon ozračivanja prikazani su na slici 5.39.

Iz 2D profila tragova nastalih dejstvom laserskog zračenja talasne dužine 532 nm na leguru Ti6Al4V, može se videti da se formiraju oblasti povećane hrapavosti u odnosu na osnovnu površinu legure, uz formiranje plitkih kratera nepravilnog oblika, slika 5.39. Ovo ukazuje na preraspodelu materijala pod dejstvom upadnog zračenja, bez izražene ablacije. Maksimalna visina izbačenog materijala je oko 1 μm, dok promene po dubini ne prelaze 1,5 μm.

Uticaj povećanja broja akumulirnih laserskih impulsa na karakteristike površine se može razmatrati iz grafika zavisnosti površinskih parametara, prosečne hrapavosti, dubine i prečnika oblasti oštećene laserom, slika 5.40. i 5.41.



Slika 5.39. Profilometrijska analiza spotova nastalih dejstvom laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, impulsa 40 ps i gustine energije 23,6 J cm⁻², uz povećavanje broja akumuliranih impulsa.

Očigledan je trend povećanja srednje hrapavosti sa povećanjem broja primenjenih impulsa, slika 5.40. Najveća promena se može uočiti nakon delovanja 5 impulsa, da bi sa akumuliranjem 10, 50 i 100 impulsa, dalje promene na meti bile manje istaknute, uz relativno slične vrednosti R_a (oko 1 ± 0,1 µm).

Sličan trend se može primetiti analiziranjem zavisnosti prečnika tragova sa povećanjem broja impulsa, slika 5.40. Dimenzije traga rastu sa delovanjem većeg broja

impulsa dok prečnik ne dostigne dimezije od ~ 800 μ m, za akumuliranih 50 impulsa. Daljim povećavanjem broja impulsa, prečnik traga se smanjuje na 700 μ m, za sto akumuliranih impulsa što je i očekivano s obzirom na autofokusiranje laserskog snopa sa dužinom rada lasera [38]. Autofokusiranje se dešava kada varijacije u intenzitetu snopa dovedu do varijacije u indeksu refrakcije sredine kroz koju se snop prostire čime sredina može delovati kao sočivo. Autofokusiranje dovodi do smanjenja prečnika i povećanja intenziteta upadnog snopa.



Slika 5.40. Uporedni dijagrami hrapavost i prečnik traga na Ti6Al4V leguri nakon višeimpulsnog režima ozračivanja laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, u zavisnosti od broja akumuliranih impulsa.

Prikaz promene srednje vrednosti dubine udubljenja i brzine ablacije sa povećanjem broja impulsa dat je na slika 5.41. Uočava se izraženo povećanje srednje vrednosti dubine pri povećanju broja impulsa do 10, kada ima vrednost ~ 0,9 μ m. Dalje povećanje srednje vrednosti dubine nije toliko izraženo iako je delovano velikim brojem laserskih impulsa (50 i 100).

Sa dijagrama na slici 5.41. se može zaključiti da brzina ablacije na početku ozračivanja mete dostiže maksimalnu vrednost od 0,005 μ m ps⁻¹. Sa povećanjem broja akumuliranih impulsa brzina ablacije opada do vrednosti 3,0*10⁻⁴ μ m ps⁻¹ za 100 impulsa. Ovakva promena brzine ablacije sa povećanjem broja impulsa ukazuje da je efekat ablacije materijala dominantan samo u početnoj fazi, kada je broj impulsa mali.

Daljim povećanjem broja impulsa efekat površinskog topljenja postaje izraženiji brzina ablacije se smanjuje, kao i u slučaju ozračivanja Ti6Al4V laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm [64,65].



Slika 5.41. Uporedni dijagrami srednje vrednosti dubine i brzine ablacije na Ti6Al4V leguri nakon višeimpulsnog režima ozračivanja laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, u zavisnosti od broja akumuliranih impulsa.

Uporedni prikaz promene srednje visine izbačenog materijala i srednje vrednosti dubine kratera, u funkciji broja impulsa, dat je na slici 5.42.



Slika 5.42. Dimenzije udubljenja i izbačenog materijala parametara koji opisuju promene na Ti6Al4V leguri nakon višeimpulsnog režima ozračivanja laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm.

Uočava se proporcionalnost između vrednosti dubine kratera i visine izbočina, slika 5.42. Ovo ukazuje da ablacija Ti6Al4V legure laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm podrazumeva uglavnom preraspodelu materijala u okviru zone delovanja lasera. Međutim, o mehanizmima koji se dešavaju prilikom ablacije, tačnija slika se dobija posmatranjem ukupne zapremine, kako formiranih udubljenja tako i izbačenog materijala. Uporedni prikaz zavisnosti ukupne zapremine udubljenja i izbačenog materijala od broja impulsa predstavljen je na slici 5.43. Sa dijagrama se može zapaziti povećanje zapremine kako udubljenja, tako i izbačenog materijala sa akumuliranjem većeg broja impulsa, slika 5.43. Vrednosti ovih veličina su proporcionalne za tragove nastale delovanjem jednog, 5 i 10 uzastopnih laserskih impulsa, što ukazuje na preraspodelu materijala delovanjem lasera.



Slika 5.43. Zapremina udubljenja i zapremina izbačenog materijala nakon višeimpulsnog režima ozračivanja laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm. zavisnosti od broja akumuliranih impulsa.

Može se reći da se površina legure najintenzivnije modifikuje nakon 50 uzastopnih laserskih impulsa kada je najviše izražena razlika između ukupne zapremine udubljenja i ukupne zapremine izbočina. Sa daljim povećanjem broja impulsa dolazi do smanjenja zapremine kratera, odnosno dolazi do usporavanja produbljivanja. To se dešava usled pratećih efekata, kao što je topljenje – ukoliko se sa većim brojem impulsa skupi veća masa rastopljenog materijala, pa je onemogućeno efikasno odstranjivanje materijala iz dubine.

5.3.3.3 Interakcija sa laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm

Modifikacija Ti6Al4V legure impulsnim laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm, izvršeno je pri vrednostima gustinama energije od 0,96 J cm⁻² i 0,29 J cm⁻². Ozračivanje je vršeno pri standardnim atmosferskim uslovima, uz akumuliranje većeg broja impulsa.

Kada laserski snop pada na površinu metala, svetlost uglavnom apsorbuju elektroni iz plazme i slobodni elektroni. Zatim se energija predaje rešetki čime se izazivaju morfološke promene (deformacija rešetke). Ove promene zavise od talasne dužine lasera, gustine energije, trajanja impulsa, repeticije, broja akumuliranih impulsa itd. U ovom slučaju, kada su vrednosti talasne dužine i trajanje impulsa nepromenljivi, nastale promene uglavnom zavise od gustine energije i broja akumuliranih impulsa čije su energije iznad praga oštećenja.

Oblasti interakcije lasera i mete pri datim eksperimentalnim uslovima i specifične morfološke pojave, prvobitno su analizirane optičkom mikroskopijom. Detaljnija analiza karakterističnih tragova urađena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Režim visoke gustine energije

Laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm i gustine energije od 0,96 J cm⁻², legura Ti6Al4V je ozračivana uz postepeno povećavanje broja uzastopnih laserskih impulsa (1, 5, 50). Opšte je prihvaćeno da se vrednosti iznad 1 J cm⁻² smatraju visokim gustinama energije, dok su ispod ove granice niske gustine energije. Generisanje IV harmonika često podrazumeva mnogo manju vrednost izlazne energije laserskog zračenja talasne dužine 266 nm i vrednost od 0,96 J cm⁻² je maksimalna koja se mogla postići pri datim eksperimentalni uslovima. S obzirom da je za faktor 3,3 veća od 0,29 J cm⁻², u ovom slučaju se može smatrati visokom gustinom energije. Snimci dobijenih tragova sa optičkog mikroskopa prikazani su na slici 5.44.

Povećanje broja akumuliranih impulsa dovodi do povećanja dimenzija oblasti oštećenih laserom. Nakon delovanja monoimpulsa i 5 uzastopnih impulsa, na površini legure ostaje samo otisak laserskog snopa, bez formiranja kratera. Iako apsorptivnost Ti6Al4V legure za talasnu dužinu od 266 nm iznosi 0,71, slika 5.4., energija zračenja nije dovoljna da bi se izazvalo izbacivanje materijala i formirao krater. Nakon 50 uzastopnih impulsa, površinske promene su izraženije, uz jasnu granicu između centralnog dela traga i periferije. Na rubovima traga uočava se površinska oksidacija.



Slika 5.44. OM snimci tragova na površiniTi6Al4V nakon dejstva laserskog zračenja talasne dužine 266 nm, impulsa 40 ps i gustine energije $0,96J \text{ cm}^{-2}$: nakon jednog (A), 5 (B), i 50 (C) akumuliranih impulsa.

Detaljnija analiza ovih tragova urađena je SEM – om i predstavljena na slici 5.45 [66].



Slika 5.45. SEM mikrofotografije laserski indukovanih morfoloških promene površine legure Ti6Al4V, $\lambda = 266$ nm, $\tau = 40$ ps, pri gustini energije 0,96 J cm⁻² (osim A1, snimak sa optičkog mikroskopa), nakon jednog (A), 5 (B) i 50 impulsa (C). 1 – oblasttraga, 2 – detalj iz centra, 3 – bliža periferija oštećene oblasti [66].
Posle delovanja monoimpulsa, po površini uzorka dolazi do pojave hrapavosti reda veličine jednog mikrometra, u centru oštećene oblasti, slika 5.45.A2. Pored toga, mogu se uočiti i hidrodinamičke strukture u vidu očvrsnulih kapi istopljenog materijala. Na slikama 5.45.B2-C2 može se videti da je došlo do topljenja materijala površine mete topila. Povećavanjem broja akumuliranih laserskih impulsa, površina uzorka na mestu interakcije postaje uglađenija. Izgleda da je vrednost gustine energije laserskog zračenja bila preniska da bi izazvala termičko širenje ili ijedan drugi efekat koji bi doveo do formiranja kratera. Međutim, lasersko zračenje talasne dužine 266 nm se apsorbuje dovoljno da bi došlo do topljenja. Nakon 5 i više impulsa, javljaju se karakteristične površinske pojave – pukotine prosečne širine 20 nm, kao rezultat velike brzine hlađenja istopljenog materijala nakon završenog ozračivanja [67].

Usled gausovskog oblika laserskog snopa, dolazi do maksimalne gustine zračenja u centru oblasti interakcije, tj. apsorbovana je najveća količina upadne energije upadnog laserskog zračenja. Gustina zračenja se smanjuje ka periferiji traga, pa su i toplotni efekti često slabije izraženi nego u centru. U slučaju delovanja monoimpulsa, periferija nije značajno modifikovana i uočava se samo delimična rekristalizacija koja prati osnovnu strukturu površine, slika 5.45.A3. Već nakon delovanja 5 i 50 impulsa, na periferiji traga dolazi do pojave interesantnijih struktura. Formiraju se čestice sfernog oblika, koje nastaju izbacivanjem istopljenog materijala i ponovnog udara na površinu. Početak organizovanja istopljenog materijala u periodične structure (ripple) pod dejstvom polarizovanog laserskog snopa može se uočiti na površini tih čestica, slika 5.45.A2. Povećavanje broja impulsa dovodi do strukuriranja velike površine na periferiji traga, u vidu periodičnih grebenova, slika 5.45.A3.Ozračivanje mete pri datim eksperimentalnim uslovima je bilo praćeno pojavom plazme.

Detaljnijim poređenje neozračene legure, slika 5.46.A., na kojoj se uočavaju tragovi mehaničke obrade, sa površinom već nakon delovanja jednog impulsa uočava se pojava rekristalizacije, slika 5.46.B1.

Prosečne dimenzije formiranih čestica sfernog oblika iznose ~ 90 nm. Nakon 50 uzastopnih laserskih impulsa u centru traga dolazi do topljenja, centar traga je glatka površina očvrsnulog istopljenog materijala mete, slika 5.46.B2.



Slika 5.46. SEM mikrofotografije legure Ti6Al4V. (A) nemodifikovana površina, (B1) nakon jednog impulsa, (B2) nakon 50 akumuliranih impulsa.

Treba istaći da nijedna karakteristika ovih pojava na površini legure Ti6Al4V nakon ozračivanja sa 266 nm pikosekundnim laserom nije samo preslikan difrakcioni obrazac koji potiče od optičkog sistema lasera, pa se to može isključiti kao uzrok opisanih površinskih promena [58,59].

Režim niske gustine energije

Površina materijala – mete je modifikovana i laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm niže vrednosti gustine energije, od 0,29 J cm⁻², a elektronske mikrofotografije modifikovane oblasti na površinu Ti6Al4V legure prikazane su na slici 5.47. [66].



Slika 5.47. Legura Ti6Al4V nakon delovanja 8 akumuliranih impulsa, gustine energije 0,29 J cm⁻²: A1 - trag, A2 –detalj iz centra, A3 –bliska periferija traga [66].

Gustina energije od 0,29 J cm⁻² je blizu vrednosti određenog praga oštećenja (poglavlje 5.2). U ovom slučaju, oštećena oblast je relativno ravna, bez vidljivih hidrodinamičkih struktura i sa površinskiom periodičnim strukturama u centru traga, slika 5.47.A2, umesto na periferiji, slika 5.47.A3.

Poređenjem efekata zračenja različitih talasnih dužina, a iste dužine impulsa, uočljivo je da su delovanjem zračenja $\lambda = 1064$ i 532 nm, formirani krateri sa relativno glatkim centralnim delom, čak i nakon dejstva samo jednog impulsa, dok je u slučaju zračenja $\lambda = 266$ nm primetno odsutvo kratera, ali dolazi do topljenja i formiranja relativno glatke površine u centralnom delu tragova.

Poređenjem efekata zračenja različitih talasnih dužina, a iste dužine impulsa, uočljivo je da su delovanjem zračenja $\lambda = 1064$ i 532 nm, formirani krateri sa relativno glatkim centralnim delom, čak i nakon dejstva samo jednog impulsa, dok je u slučaju zračenja $\lambda = 266$ nm primetno odsutvo kratera, ali dolazi do topljenja i formiranja relativno glatke površine u centralnom delu tragova.

Razlika između kratera nastalih dejstvom pikosekundnog lasera od 1064 nm i 532 nm je značajna, slika 5.48.



Slika 5.48. 2D profili površine legure Ti6Al4V nakon jednog laserskog impulsa talasne dužine 1064 nm i gustine energije 23,6 J cm⁻² (a) i nakon 50 impulsa talasne dužine 532 nm gustine energije 25,9 J cm⁻² (b) [60].

Iako je delovano zračenjima sličnih gustina energije, krateri nastali delovanjem 1064 nm snopom su oko 50 puta dublji od onih koji su rezultat dejstva zračenja talasne dužine 532 nm. Ovaj podatak je neočekivan ako se uzme u obzir da je refleksija sa površine legure/uzorka veća za zračenje talasne dužine 1064 nm (~ 0,52 za 1064 nm i ~ 0,47 za 532 nm). Da bi se objasnio ovaj efekat, treba sagledati i druge pojave usled kojih bi dejstvo zračenja od 532 nm bilo umanjeno.

Moguće objašnjenje je da lasersko zračenje talasne dužine 1064 nm, u odnosu na zračenje talasne dužine 532 nm dublje prodire kroz izbačeni materijal i plazmu obrazovanu ispred uzorka. Procesi isparavanja / ablacije i formiranje plazme se dešavaju u vremenskom opsegu od 10 ps [70], dok ceo impuls u našem slučaju traje 40 ps. Ovo znači da je veći deo laserski snopa mogao biti reflektovan od površina izbačenih čestica i plazme već posle prvih nekoliko pikosekundi impulsa. Pored toga, apsorpcija laserskog snopa od strane plazme formirane ispred mete jako zavisi od talasne dužine lasera i mnogo je intenzivnija u vidljivoj nego u infracrvenoj oblasti EM spektra zračenja [71]. Usled izloženosti atmosferi vazduha, na površini legure bi moglo doći do formiranja VO₂. Drugo objašnjenje za umanjeno dejstvo snopa od 532 nm se zasniva na preklapajućem dejstvu eventualno prisutnog VO₂ koji drastično povećava refleksiju od površine nakon zagrevanja preko 60 °C [72]. Međutim, ovaj efekat ne zavisi značajno od talasne dužine u posmatranoj oblasti spektra, pa bi bio sličan za lasersko zračenje i na 1064 i na 532 nm tako da se prisustvom VO₂ razlika u dejstvu zračenja različitih talasnih dužina ne može objasniti. Odsustvo kratera, koje je potvrđeno profilometrijskom analizom, u slučaju dejstva zračenja na 266 nm je verovatno usled niskog korišćenog gustina energijea, ali ne treba zanemariti ni mogući zaklanjujući efekat od strane plazme koja se formira napočetku svakog impulsa [60]. Međutim, izgleda da je za izazivanje početnog oštećenja laserskim zračenjem kratkih talasnih dužina potrebna manja gustina energije, ali plazma koja se formira zaklanja metu kasnije u toku impulsa, sprečavajući tako modifikaciju mete po dubini, odnosno formiranje kratera.

5.4 POVRŠINSKE PERIODIČNE STRUKTURE

Analiza efekata interakcije impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V pokazala je da mikrometarske i nanometarske PPS spadaju u najinteresantnije rezultujuće efekte opisanih interakcija.

5.4.1 PPS nakon interakcije sa laserskim zračenjem impulsa ~ 12 ns, talasne dužine 222 i 308 nm

Interakciju laserskog zračenja talasne dužine 222 nm, nanosekundnih impulsa prate izraženi toplotni efekti usled činjenice da istopljeni materijal ostaje u tečnoj fazi sve vreme trajanja impulsa. U centru spota se formira tečni bazen i usled gradijenta pritiska i gustine, dolazi do pomeranja materijala van centra oblasti interakcije. Pri tome dolazi do nabiranja i formiranja talasa tečne faze. Prestankom impulsa, dolazi do naglog hlađenja i materijal trenutno očvršćava u zatečenom obliku. Tako formirane strukture su očvrsnuti kapilarni talasi. Upotrebom laserskog zračenja niže gustine energije, na periferiji legure formirani su čvrsti talasi, periode oko 1 μ m, slika 5.49.A1-A2. Delovanjem većeg broja akumuliranih impulsa, veće vrednosti gustine energije, usled hidrodinamičkih efekata, ka granici oblasti interakcije se formiraju talasaste strukture, periode ~ 25 μ m.



Slika 5.49. Površinske periodične strukture nakon delovanja laserskog zračenja talasne dužine 222 nm. A1 i A2 – rub traga delovanja monoimpulsa (0,25 J cm⁻²), A3 – rub traga nakon 10 akumuliranih impulse (7 J cm⁻²)

Periodične strukture dobijene delovanjem nanosekundnog zračenja talasne dužine 308 nm su takođe mikrometarskih dimenzija. Hidrodinamičke strukture su prisutne uglavnom u obliku očvrsnutih talasa i kapi. Na slici 5.50. su prikazane hidrodinamičke strukture nastale nakon dejstva deset akumuliranih impulsa talasne dužine 308 nm i gustine energije 7,2 J cm⁻². Strukture su talasi očvrsnulog istopljenog materijala orijentisani od centra ka periferiji oblasti dejstva lasera, perioda ~ 20 μ m.

Na slici 5.50.A1–A2 se uočava obrazovanje mikrometarskih talasastih struktura (nabiranje/mreškanje materijala) koje se prostiru preko talasastih struktura periode 20 µm. Ako pretpostavimo da je trajanje istopljene/tečne faze reda veličine trajanja impulsa, procenjeno rastojanje između kapilarnih talasa na površini Ti6Al4V pri gustini energije od 7 J cm⁻² trebalo bi da bude oko 2,5 µm [44]. Ova vrednost se dobro slaže sa talasastim strukturama sa periodom od oko 1 µm na periferiji oblasti dejstva lasera posle ozračivanja ekscimernim laserskim zračenjem, $\lambda = 222$, 308 nm, visokih gustina energije, slika 5.49.A3 i slika 5.50. Može se zaključiti da su talasaste strukture periode ~ 1 µm u stvari očvrsnuti kapilarni talasi istopljene legure.

Viskoznost legure u tečnom stanju iznosi 0,049 kg m⁻¹ s⁻¹ [73] i vreme relaksacije kapilarnih talasa iznosi ~ 300 μ s, poglavlje 2. Kako je vreme relaksacije mnogo duže od trajanja impulsa, nakon prestanka impulsa i naglog hlađenja, dolazi do očvršćavanja ovih talasastih struktura.



Slika 5.50. Hidrodinamički efekti na površini Ti6Al4V legure, izazvani delovanjem deset laserskih impulsa, $\lambda = 308$ nm, F = 7,2 J cm⁻², TEM₀₀mod. A1, A2 – očvsnuti talasi u smeru centar – periferija.

5.4.2 PPS nastale dejstvom Nd:YAG lasera impulsa 150 ps

Prilikom delovanja laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 150 ps i gustine energije 5,4 J cm⁻² dolazi do formiranja površinskih periodičnih struktura mikrometarskih i nanometarskih perioda.



Slika 5.51. Evolucija PPS na bližoj periferiji traga: A - 10 impulsa, B - 50 impulsa, C - 100 impulsa, D - 150 impulsa.

Kada je gustina energije laserskog zračenja kojim se vrši modiifkacija dovoljna da izazove topljenje materijala u centru traga, periodične strukture se uglavnom javljaju na periferiji oblasti interakcije, na koju pada deo snopa slabijeg intenziteta. PPS sa periodama makrometarskih dimenzija predstavljene su na slici 5.51. Na prelazu od centra prema rubu traga nakon 10 impulsa, slika 5.51.A, uočavaju se mikrometarske paralelne periodične strukture, perode ~ 6,3 μ m. Ove strukture najverovatnije prate intenzitetski profil upadnog laserskog snopa. Preko ovih perioda prisutno je nabiranje, periode ~1 μ m, nastalo pomeranjem fronta istopljenog materijala od centra traga i naknadnim očvršćavanjem materijala nakon prestanka laserskog delovanja. Nakon 50 akumuliranih impulsa, period paralelnih periodičnih struktura se smanjio na ~ 5 μ m, slika 5.51.B. Kada se broj impulsa poveća na 100, centar i periferija traga su jasno izraženi, slika 5.51.C. Centar traga je očvrsnuli, ujednačeno istopljeni materijal, dok se prema rubu kratera javljaju zrnaste strukture (granularne) prosečnih dimenzija ~ 1,8 μ m, koje se na periferiji nastavljaju u nanometarske paralelne površinske periodične strukture u vidu grebenova, periode vrednosti nešto nižih od talasne dužine primenjenog laserskog snopa i zavise od talasne dužine lasera, poglavlje 2. Zrnaste strukture i PPS periode ~ 900 nm se uočavaju i nakon delovanja 150 impulsa, slika 5.51.D. i 5.52.B. redom.



Slika 5.52. Paralelne periodične strukture nakon delovanja 50 (A) i 100 (B) laserskih impulsa, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 5.4 J cm⁻²

Umanjenje toplotnih efekata pokušano je postavljanjem mete na određenom rastojanju od žiže sočiva, čime se na povećava dijametar snopa koji pada na metu, oblast interakcije, a time se snižava vrednost gustine energije zračenja kojim se deluje na površinu mete. Pretpostavljeno je da se ovakvom postavkom meta može ozračiti velikim brojem laserskih impulsa, velikih upadnih energija, bez značajnog površinskog

topljenja u centru traga. Potrebno je postići ravnomernu modifikaciju površine i dobijanje finih površinskih struktura.

Površina legure Ti6Al4V ozračena pri datim parametrima lasera, nakon delovanja 100 akumuliranih impulsa energije 100 mJ, prikazana je slici 5.53.



Slika 5.53. Površina i detalj površine Ti6Al4V legure nakon ozračivanja u režimu niske gustine energije, uz 100 akumuliranih laserskih impulsa energije 100 mJ.

Na površini mete se mogu uočiti pukotine, nastale duž linija bimodalne strukture legure, a čija pojava ukazuje na naglo hlađenje nakon prestanka ozračivanja. Osim toga, uočavaju se i zamrznuti talasi. Ove strukture ukazuju na topljenje, ali bez izraženog bazena istopljenog materijala u centru oblasti interakcije i koncentričnog nabiranja usled povlačenja materijala iz centra. Formirane su paralelne PPS, u vidu grebenova i periode ~ 900 nm. Postignuta je ravnomerna modifikacija, ali nisu izbegnuti svi nepoželjni efekti. Ozračivanjem laserskim impulsima na nekoliko nižih energija i istog broja impulsa, pri istoj eksperimentalnoj postavci, nisu dobijene paralelne PSS, niti drugi izraženi efekti. Ovo znači da je gustina energije bila ispod praga oštećenja od $0,2 \text{ J cm}^{-2}$.

5.4.3 PPS nastale dejstvom Nd:YAG lasera impulsa 40 ps

5.4.3.1 Lasersko zračenje talasne dužine 1064 nm

Prilikom delovanja laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm, impulsa 40 ps i gustine energije 23,6 J cm⁻² dolazi do formiranja površinskih periodičnih struktura mikrometarskih i nanometarskih perioda. PPS sa periodama mikrometarskih dimenzija su rezultat topljenja materijala i naknadnog nabiranja pod dejstvom kinetičkog pritiska (kretanja istopljene faze izvan centra oblasti interakcije) [60]. U slučaju kratera formiranog delovanjem 5 akumuliranih impulsa laserskog zračenja, na zidovima kratera

se mogu zapaziti dva tipa čvrstih talasa, slika 5.54.A1. Koncentrični talasi, sa periodama od 3 μm, slika 5.54.A2, i radijalni čvrsti talasi, sa periodama do 5 μm, slika 5.54.A3.



Slika 5.54. SEM površinskih periodičnih struktura mikrometarskih dimenzija formiranih nakon 5 impulsa, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 23,6 J cm⁻². A1 – unutrašnjost kratera, A2 – radijalni i A3 – koncentrični talasi na zidovima kratera [60].

Površinske periodične strukture nanometarskih perioda su drugačijeg porekla. Pri datim eksperimentalnim uslovima, ove paralelne PPS se pojavljuju nakon akumuliranih 30 impulsa. Javljaju se u obliku paralelnih grebena koji su normalni na vektorsko polje laserskog snopa, a na slici 5.55. su prikazane PPS nakon 100 akumuliranih impulsa. Njihove periode su ~ 800 nm, slika 5.55.A2 –A3. Formiraju se unutar prečnika koji je oko tri puta veći od FWHM prečnika laserskog traga. Ove činjenice ukazuju da posmatrane periodične strukture verovatno potiču od interferencije upadnog laserskog snopa sa tzv. površinskim talasima nastalim od neravnina i defekata sa površine legure, a prostiru se duž površine. Periodičnost ovakvih struktura, τ , zavisi



Slika 5.55. SEM površinskih periodičnih struktura nanometarskih dimenzija formiranih nakon 100 impulsa, $\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 23,6 J cm⁻². A1 – PPS su formirane i na očvrsnutom istopljenom materijalu i na površini mete, A2 – A3 – detalji strukture. direktno od talasne dužine lasera, poglavlje 2.

U ovom slučaju, laserski snop je padao pod pravim uglom na površinu legure, pa polarizacija nije uticala na periode površinskih struktura. Interesantno je istaknuti da su se ove periodične strukture obrazovale na svim površinama na koje je delovao laserski snop, čak i na očvrsnulim hidrodinamičkim strukturama, slika 5.55.A1.

5.4.3.2 Lasersko zračenje talasne dužine 532 nm

Formiranje mikrometarskih i nanometarskih periodičnih površinskih struktura je uočeno i pri delovanju laserskog zračenja talasne dužine od 532 nm gustine energije 25,9 J cm⁻². PPS sa periodama mikrometarskih dimenzija su rezultat topljenja materijala i naknadnog nabiranja pod dejstvom kinetičkog pritiska, slika 5.56.



Slika 5.56. SEM PPS mikrometarskih dimenzija, $\lambda = 532$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 25,9 J cm⁻². Koncentrične periodične strukture: A–nakon delovanja monoimpulsa, periode ispod 1 µm, B – periode se uvećavaju do ~ 15 µm, nakon100 impulsa.

Nakon delovanja laserskog zračenja od 532 nm, zapažaju se samo koncentrični grebeni. Posle jednog impulsa periode su oko 0,7 μ m, slika 5.56.A, ali sa povećanjem broja impulsa, grebeni se grupišu i organizuju u koncentrične strukture sa periodama od oko 15 μ m, slika 5.56.B.

U slučaju 532 nm lasera, PPS perioda nanometarskih dimenzija se javljaju obliku paralelnih grebena. Njihove periode su oko 400 nm i pojavljuju se nakon akumuliranih 50 impulsa, slika 5.57.

Objašnjenje za njihovu pojavu je slično nastanku PSS delovanjem laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm. PSS potiču od interferencije upadnog laserskog snopa sa tzv. površinskim talasima nastalim od neravnina i defekata sa površine legure, a prostiru se duž površine [74]. Ranije je napomenuto da periodičnost ovih struktura zavisi direktno od talasne dužine lasera. Predstavljeni rezultati su u saglasnosti sa predviđanjem jednačine koja povezuje λ i τ , poglavlje 2, jer se perioda nano-struktura upola smanjila kad je talasna dužina zračenja smanjena takođe za skoro dva puta.



Slika 5.57. SEM površinskih periodičnih struktura nanometarskih dimenzija formiranih nakon 50 impulsa, $\lambda = 532$ nm, $\tau = 40$ ps, F = 25.9 J cm⁻². A – PPS su formirane na površini strukturamakrometarskih dimenzija, B – detalj strukture.

5.4.3.3 Lasersko zračenje talasne dužine 266 nm

Ozračivanje mete laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm je urađeno pri nižim gustinama energije, u odnosu na modifikaciju zračenjem talasne dužine 1064 nm i 532 nm. Pokazano je da se ove strukture i formiraju u oblastima na koje je delovano zračenjem niže gustine energije, pa je njihova pojava pri datim eksperimentalnim uslovima bila očekivana. Analiza PPS indukovanih na meti laserskim zračenjem talasnih dužina od 1064 i 532 nm potvrdila je da veličina periode PPS zavisi od talasne dužine laserskog zračenja. Da dimenzije PPS nastalih delovanjem laserskog zračenja iz ultraljubičaste oblasti spektra prate istu zakonitost provereno je analiziranjem elektronskih mikrofotografija detalja dobijenih tragova, slika 5.58.



Slika 5.58. SEM snimci paralelnih površinskih periodičnih struktura formiranih laserskim zračenjem talasne dužine 266 nm, impulsa 40 ps. Gustina energije od 0,96 J cm⁻²: A1 - periferija traga posle delovanja 50 impulsa, A2 – detalj strukture; gustina energije od 0,29 J cm⁻²: B – centar traga nakon 8 akumuliranih impulsa [66].

Formirane strukture su u obliku paralelnih grebenova (ripple), normalnih na vektor električnog polja lasera. Periodičnost struktura dobijenih delovanjem zračenja

talasne dužine 266 nm, za obe gustine energije, iznosi oko 200 nm, što znači da je u saglasnosti sa talasnom dužinom lasera. Pri gustini energije od 0,96 J cm⁻², PPS se pojavljuju nakon ~ 10 uzastopnih impulsa, po periferiji traga, slika 5.58.A1-2. Primenom zračenja gustine energije 0,29 J cm⁻², PPS se javljaju posle 8 impulsa, ali u centru traga, slika 5.58.B. PPS se uglavnom formiraju laserskim zračenjem slabog intenziteta. S obzirom da nakon 50 uzastopnih impulsa, F = 0,96 J cm⁻², centar oštećene oblasti čini istopljeni materijal, a PPS se formiraju na periferiji traga, ova gustina energije se može smatrati visokom.

Značajno je uporediti i mikrometarske i nanometarske periodične površinske strukture, kao interesantne rezultujuće efekte laserskog zračenja na sve tri razmatrane talasne dužine. U slučaju ozračivanja laserskim zračenjem talasne dužine 1064 nm, na zidovima kratera se mogu zapaziti koncentrični i radijalni talasi (grebeni), slika 5.55, dok se nakon dejstva laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, zapažaju samo koncentrični grebenovi, slika 5.56.

Površinske periodične strukture nanometarskih perioda su potpuno drugačije. Javljaju se u obliku paralelnih grebenova koji su normalni na vektor električnog polja. U slučaju zračenja $\lambda = 1064$ nm, periode PSS su oko 800 nm, slika 5.55., sa zračenjem $\lambda = 532$ nm periode su oko 400 nm, slika 5.57., a u slučaju delovanja laserskog zračenja $\lambda = 266$ nm, periode su oko 200 nm, slika 5.58. Predstavljeni rezultati su u saglasnosti sa predviđanjem jednačine (16), poglavlje 2, jer se periodičnost PPS pravilno menja sa talasnom dužinom lasera: opada za faktor dva svaki put kada je talasna dužina lasera umanji za isti faktor, slika 5.59.





5.5 EDS

Osim morfoloških promena, interakciju laserskog zračenja sa čvrstom metom mogu pratiti i hemijske reakcije. Ozračivanje u atmosferi vazduha može dovesti do oksidacije materijala mete. Zbog toga su bile analizirane i hemijske promene u sastavu površine EDS elementarnom analizom koja je pratila posmatranje površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

5.5.1 Hemijski sastav nakon delovanja laserskog zračenja impulsa ~ 12 ns, $\lambda = 222$ I 308 nm

Merne lokacije su bile u centralnom delu formiranih tragova, a rezultati su prikazani u tabeli 5.4.1. Svi procenti su maseni, a kompletna analiza je normalizovana.

ekscimernog laserskog zra	icenja				
EDS analiza	0	Al	Ti	V	Ukupno maseni %
Početni sastav legure		6,2	89,6	4,2	100
	Jed	noimpulsni reži	m		
222 nm, $F = 0.25 \text{ J cm}^{-2}$	1,0	6,2	88,7	4,0	100
308 nm, F = 0,4 J cm ⁻²	9,2	5,7	81,2	3,8	~ 100
	Vi	šeimpulsni režin	n		
222 nm, $F = 7 J cm^{-2}$	7,8	5,7	83,1	3,2	~ 100
308 nm, F = 7,2 J cm ⁻²	10,1	5,2	81,7	3,0	~ 100

Tabela 5.4.1 Sastav površine pre i nakon delovanja KrCl – nog i XeCl – nog ekscimernog laserskog zračenja

Analiziranjem dobijenih rezultata, uočava se jasna promena u hemijskom sastavu na površini mete nakon dejstva ekscimernog laserskog zračenja. Analiza pokazuje da su koncentracije sva tri legirajuća elementa, Ti, Al i V opale, uz povećanje učešća kiseonika što ukazuje na formiranje oksida. EDS pokazuje smanjenje količine kiseonika za ~ 10 % u centru oblasti na koju je delovano višeimpulsnim KrCl – nim i XeCl – nim laserskim zračenjem. Iz toga se može zaključiti da je usled intenzivnog isparavanja došlo do gubitka Ti i Al atoma. Zbog toga što je modifikacija izvršena u atmosferi vazduha, verovatno je i formiranje oksida. Od tri glavna konstituenta legure, titan je najreaktivniji, njegova koncentracija na površini se značajno smanjila, pa se

može zaključiti da je prvenstveno došlo do formiranja oksida titana. Najveće povećanje oksida, od oko 10 % beleži se u slučaju višeimpulsnog ozračivanja XeCl – nim laserskim zračenjem. Za neke primene ove legure je prisustvo oksida, naročito titan - dioksida, na površini implanta povoljno. Dobro je poznato da to poboljšava biokompatibilnost implanta u ljudskom organizmu [75]. Oksid stvara odličnu međuvezu, u kombinaciji sa prevlakom od hidroksiapatita (HA) sa gornje strane, koja ima odlična osteoinduktorska svojstva.

5.5.2 Hemijski sastav nakon delovanja laserskog zračenja impulsa trajanja 40 ps

Rezultati EDS elementarne analize nakon dejstva laserskog zračenja impulsa 40 ps su predstavljeni u tabeli 5.4.2. Analiza sastava pokazuje da je učešće kiseonika na površini uzorka oko 4 % u centru oštećenja, nakon dejstva laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm i 532 nm, bliskih vrednosti gustina energije. Na rubovima oštećenja, količina kiseonika je ~ 2 % u slučaju modifikacije zračenjem talasne dužine 1064 nm, odnosno ~ 6 % nakon delovanja zračenja talasne dužine 532 nm. Kiseonik na površini uzorka potiče od prisutnih oksida.

EDS analiza		0	Al	Ti	V	Ukupno maseni %
Početni sastav legure			6,2	89,6	4,2	100
				Višeir	npulsn	i režim
$1064 \text{ nm F} = 23.5 \text{ J cm}^{-2}$	С	~ 4,0	5,9	86,2	3,9	~ 100
1001 mm 1 20,0 0 cm	R	~ 2,0	6,1	87,8	4,1	
532 nm. $F = 25.9 J \text{ cm}^{-2}$	С	~ 4,0	6,0	85,9	4,1	~ 100
	R	~ 6,0				
266 nm F = 0,96 J cm ⁻²	С		6,0	89,9	4,0	~ 100
	R		6,3	89,7	4,0	~ 100

*C – centar, *R – rub

Utvrđeno je da delovanje višeimpulsnog laserskog zračenja talasne dužine 266 nm nije došlo do oksidacije niti promena u hemijskom sastavu oštećene oblasti (očuvan je odnos Ti : Al : $V \approx 90$: 6 : 4). Sadržaj Al se povećava nakon modifikacije,

dok se sadržaj Ti i V smanjuje. Međutim, nema značajnije promene udela tri konstitutivna elementa legure.

U prisustvu vazduha, titan, kao i legure na bazi titana imaju sklonost ka nagradnji površinskih oksida, obično debljine nekoliko nanometara [76]. Ovi rezultati navode na zaključak da delovanje laserskog zračenja impulsa 40 ps i talasne dužine 1064 i 532 nm stimuliše oksidaciju površine ispitivane legure. Međutim, EDS analizom nakon dejstva laserskog zračenja od 40 ps i talasne dužine 266 nm nije utvrđeno da je došlo do oksidacije niti promena u hemijskom sastavu oštećene oblasti, najverovatnije usled niske vrednosti gustine energije.

5.6 REZIME EFEKATA U ZAVISNOSTI OD TRAJANJA IMPULSA

Uporedni pregled efekata/površinskih promena na Ti6Al4V posle delovanja laserskog zračenja različitih talasnih dužina i trajanja impulsa, dat je u tabeli 5.5.1.

Vrednost praga oštećenja je određena za sve tipove laserskog zračenja koji su korišćeni u opisanim eksperimentimai date su u tabeli 5.5.1.

Osim od vrednosti gustine energije i intenziteta, promene na površini ispitivane legure izrazito zavise od talasne dužine i dužine trajanja impulsa primenjenog laserskog zračenja, pa se uticaj ovih parametara ne može posmatrati potpuno nezavisno.

Uticaj razlike u talasnim dužinama laserskog zračenja na izazivanje specifičnih površinskih promena ispitivane legure treba razmatrati u zavisnosti od gustine energije i broja akumuliranih impulsa. Modifikacija površine laserskim zračenjem iz ULJ oblasti, 222, 266 i 532 nm, malim brojem impulsa i vrednostima gustine energije koje su bliske pragu oštećenja legure, ogleda se u promenama do $\sim 2 \mu m$ ispod površine materijala, tabela 5.1.1. Dominantni mehanizam je preraspodela materijala i nema istaknutih promena po dubini. Povećanje gustine energije zračenja talasne dužine 222 i 308 nm dovodi do formiranja kratera dubine do $\sim 12 \mu m$, uz izražene hidrodinamičke efekte. Delovanje laserskog zračenja na 532 nm jako zavisi od trajanja impulsa. Lasersko zračenje talasne dužine 532 nm, impulsa 40 ps, ne izaziva veće dubinske promene čak i pri znatno većim gustinama energije i primenom većeg broja akumuliranih impulsa, usled izraženog efekta zaklanjanja plazme. Međutim, u slučaju impulsa od 150 ps i izrazito visokih vrednosti gustine energije, dolazi do formiranja kratera do $\sim 30 \mu m$.

Površina je naintenzivnije modifikovana delovanjem laserskog zračenja talasne dužine 1064 nm. Formiraju se krateri dubine i do \sim 190 μ m, uz izražene hidrodinamičke strukture, tabela 5.1.1.

Preciznost modifikovanja površine se povećava upotrebom laserskog zračenja što kraćeg trajanja impulsa, ali zavisi i od gustine energije primenjenog zračenja. Delovanjem laserskih impulsa u nanosekundnom domenu, dominatno je topljenje i materijal površine je nakon prestanka ozračivanja, očvršćavao iz zatečenog oblika, bez organizovanja u pravilne strukture i uz istaknute hidrodinamičke efekte. Modifikacija laserskim zračenjem impulsa 150 ps, pri manjem broju impulsa i niskim gustinama energije, dovodi do povećanja hrapavosti površine, dok veći broj impulsa i više vrednosti gustine energije izazivaju istaknute hidrodinamičke efekte. U opisanim eksperimetima, delovanjem laserskog zračenja od 40 ps i talasne dužine 1064 nm, došlo je do formiranja izraženih hidrodinamičkih struktura upravo zbog visoke vrednosti gustine energije. Međutim, pri talasnim dužinama od 532 i 266 nm, ovi efekti su bivali potisnuti.

Praktična primena paralelnih periodičnih struktura nanometarskih dimenzija podrazumeva ravnomernu modifikaciju veće površine materijala. Do formiranja ovakvih struktura došlo je prilikom delovanja laserskog zračenja impulsa iz pikosekundnog domena. Pri talasnim dužinama od 532 i 1064 nm, PPS su formirane samo na rubu oblasti interakcije, usled visokih gustina energije (» 1 J cm⁻²). U slučaju modifikacije laserskim zračenjem talasne dužine 222 nm, impulsa 40 ps, gustine energije su bile bliske vrednosti praga oštećenja za Ti6Al4V leguru. Na taj način je postignuto da se PPS periode ~ 200 nm formiraju u centru traga, uz potisnute hidrodinamičke efekte.

Tabela 5.5.1. Up dužina i dužina tr Trajanje	oredni prikaz efi ajanja impulsa.	ekata i parametara	1 površine legure	Fi6Al4V nakon (delovanja laserskog	; zračenja različi	tih talasnih
Trajanje impulsa	12	2 ns	150	ps		40 ps	
Talasna dužina	222 nm	308 nm	1064 nm	532 nm	1064 nm	532 nm	266 nm
Prag oštećenja	$0,25 \text{ J cm}^{-2}$	$0,4 \mathrm{~J~cm^{-2}}$	0,2 J cm ⁻²	0,8 J cm ⁻²	0,9 J cm ⁻²	0,25 J cm ⁻²	$0,12 \text{ J cm}^{-2}$
Promene na	Jednoimpulsni režim~1 µm Višeimpulsni režim~7 µm	Jednoimpulsni režim ~ 2 µm Višeimpulsni režim ~ 12 µm	Krateri ~ 221 μm do $\sim 190~\mu m$	Krateri ~ 10 μm do 30μm	Krateri 60 µm - 150 µm	Krateri ≤2 μm	Odsustvo kratera
površini legure	Pukotine	Pukotine	Pukotine	Pukotine	Pukotine	Pukotine	Pukotine
	HD strukture	HD strukture	HD strukture	HD strukture	HD strukture	Nema HD efekata	Rekristalizacija
	Oksidacija	Oksidacija			Oksidacija	Oksidacija	Odsustvo oksida
Periodične strukture mikrometarskih dimenzija	Koncentrične, periode 20 μm kapilarni talasi, perioda ~ 1 μm	Koncentrične, periode 20 μm; kapilarni talasi, perioda~ 1 μm	Periode 6.3 μm - 5 μm - koncentrične		Periode 3 μm - 5 μm - radijalne - koncentrične	Koncentrične: periode 0,7 μm, uz povećavanje do 15 μm	
Periodične strukture nanometarskih dimenzija			Paralelne, perioda ~ 900 nm; javljaju se nakon 100 impulsa		Paralelne, perioda ~ 800 nm; javljaju se nakon delovanja 30 impulsa	Paralelne perioda ∼ 400 nm; javljaju se nakon delovanja 50 impulsa	Paralelne perioda∼ 200 nm; javljaju se nakon 8 impulsa

6. ZAKLJUČAK

Površina Ti6Al4V legure je tretirana laserskim zračenjem talasnih dužina od ultraljubičaste do infracrvene oblasti elektromagnetnog spektra i impulsa u nanosekundom i pikosekundnom domenu. Karakterizacija i analiza rezultujućih efekata na površini ispitivane legure urađena je metodama optičke mikroskopije, skenirajuće elektronske mikroskopije, energijsko disperzivne spektrometrije, kao i kontaktne i beskontaktne trodimenzione profilometrije. Promene na površini ispitivane legure izrazito zavise od talasne dužine i dužine trajanja impulsa, kao i gustine energije primenjenog laserskog zračenja.

Pokazano je da delovanje ekscimernih lasera koji emituju u ultraljubičastoj oblasti, KrCl na 222 nm i XeCl na 308 nm, impulsa ~ 12 ns, dovodi do značajnih promena u morfologiji površine uzorka. Nastale promene su pripisane termalnoj energiji generisanoj u meti putem apsorpcije laserskog impulsa, sa pratećim topljenjem. Procenjeno je da prag oštećenja za Ti6Al4V leguru ima vrednosti ~ 0,25 i ~ 0,4 J cm⁻² za zračenje talasne dužine 222 nm i 308 nm, redom. Površinske karakteristike, u atmosferi vazduha su sledeće:

(i) površinska oštećenja koja prelaze u kratere pri akumuliranju većeg broja impulsa;

(ii) istopljeni materijal, sa formiranim talasastim strukturama, perioda reda mikrometra, na periferiji oblasti interakcije;

(iii) obrazovanje čvrstih kapi i pojava pukotina na periferiji oblasti interakcije;

(iv) povećanje udela kiseonika, uz formiranje oksida. Prisustvo oksida može poboljšati biointegraciju implanta.

Delovanjem laserskog zračenje impulsa 150 ps, talasne dužine 1064 i 532 nm, dovodi do istaknutih promena na površini Ti6Al4V. Prag oštećenja za ispitivanu leguru ima vrednosti 0,2 i 0,8 J cm⁻², za lasersko zračenje talasne dužine 1064 i 532 nm, redom. Modifikovanu površinu legure karakterišu sledeće:

(i) topljenje u centru oblasti interakcije i nagomilavanje istopljenog materijala na periferiji;

(ii) hidrodinamički efekti od izbačenog materijala, obrazovanje čvrstih kapi; nabiranje površinskog materijala;

(iii) formiranje kratera usled povratnog pritiska plazme iz mete ka laserskom snopu.

Lasersko zračenje impulsa 150 ps izaziva formiranje površinskih periodičnih struktura, mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Koncentrični talasi, periode $\sim 6 \ \mu m$ i paralelni grebenovi, periode od 900 nm nastaju dejstvom laserskog zračenja od 1064 nm.

Analizom morfoloških promena nastalih na površini Ti6Al4V legure delovanjem Nd:YAG laserskog zračenja, impulsa 40 ps, talasnih dužina 1064 nm, 532 nm i 266 nm, uočene su značajne razlike u indukovanoj modifikaciji površine Ti6Al4V. Pri sličnim vrednostima gustine energije, ablacija po dubini je najizraženija pri delovanju zračenja na talasnoj dužini od 1064 nm, verovatno usled efekta zaklanjanja izbačenog materijala i plazme koji propuštaju manji deo upadnog snopa talasne dužine 532 nm. Gustina energije zračenja talasne dužine 266 nm je bila nekoliko puta manja, pa je odsustvo kratera bilo očekivano. Tome je doprineo i zaklanjajući efekat plazme formirane na početku impulsa. Prag oštećenja legure, od 0,12 J cm⁻², za zračenje talasne dužine 266 nm ima nižu vrednost od praga oštećenja određenog za lasersko zračenje talasne dužine 1064 nm (0,9 J cm⁻²) i 532 nm (0,25 J cm⁻²), što je u saglasnosti sa očitanom najnižom vrednosti reflektivnosti površine Ti6Al4V legure. Modifikovanu površinu legure karakterišu sledeće:

(i) topljenje u centru oblasti interakcije i nagomilavanje istopljenog materijala na periferiji;

(ii) hidrodinamički efekti od izbačenog materijala, obrazovanje čvrstih kapi; nabiranje površinskog materijala;

(iii) formiranje kratera usled povratnog pritiska plazme iz mete ka laserskom snopu;

(iv) Karakteristike oštećenja su ravnija površina u centru oštećene oblasti usled topljenja i pukotine širine 20 nm.

Najinteresenatnije pojave nastale delovanjem laserskog zračenja, impulsa 40 ps, na sve tri talasne dužine, su površinske periodične strukture, mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. U nanometarskom opsegu, paralelne periodične strukture su orijentisane normalno na vektor električnog polja i njihove periode zavise od talasne dužine laserskog zraka: periode od 800 nm dejstvom laserskog zračenja od 1064 nm, periode od 400 nm dejstvom laserskog zračenja od 532 nm i periode od 200 nm nastale delovanjem laserskog zračenja talasne dužine 266 nm. Periodičnost PPS dosledno odgovara talasnoj dužini lasera i javljaju se u širokoj oblasti, čiji je prečnik oko tri puta veći od FWHM laserskog snopa. Sve razmatrane strukture mogu se primeniti u tehnologiji medicinskih implanata gde se Ti6Al4V legura koristi, u smislu dizajniranja / pravljenja hrapavosti koja bi povećavala biokompatibilnost sa živim tkivima. Paralelne strukture su od posebnog značaja jer ćelije pokazuju tendenciju da se duž njih orijentišu. Za medicinsku primenu, utvrđena povećana oksidacija mete nakon laserskog delovanja može povećati adheziju i otpornost ka habanju.

Literatura

[1] Y. S. Tian, C. Z. Chen, S. T. Li, Q. H.Huo, "Research progress on laser surface modification of titanium alloys" *Appl. Surf. Sci.* **242** (2005) 177 – 184

[2] M. Tsukamoto, T. Kayahara, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, M. Fujita, M. Tanaka, N. Abe, "Microstructures formation on titanium plate by femtosecond laser ablation" *J. Phys: Conference Series* **59** (2007) 666 – 669

[3] B. M. Mirdan, H. A. Jawad, D. Batani, V. Conte, T. Desai, R. Jafer, "Surface morphology modifications of human teeth induced by a picosecond Nd:YAG laser operating at 532 nm" *Laser Part. Beams* **27** (2009) 103 – 108

[4] A. Y. Vorobyev, C. Guo, "Femtosecond laser structuring of titanium implants" *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7272–7280

[5] B. Gakovic, M. Trtica, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, D. Vasiljevic-Radovic,
"Surface modification of titanium nitride film by a picosecond Nd:YAG laser" *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.***9** (2007) 76 – 80

[6] H.-C. Chen, A. J. Pinkerton, L. Li, "Fibre laser welding of dissimilar alloys of Ti-6Al-4V and Inconel 718 for aerospace applications" *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 52 (2011) 977–987

[7] R. Filip, "Laser nitriding of the surface layer of Ti6Al4V titanium alloy" *Arch. Mater. Sci. Eng.* **30** (2008) 25 – 28

[8] E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, J.L. Morenza, "Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface" *Surf. Coat. Tech.* **187** (2004) 245–249

[9] I. Apachitei, B. Lonyuk, L.E. Fratila-Apachitei, J. Zhou, J. Duszczyk, "Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys", *Scripta Mater*.**61** (2009) 113–116

[10] W. Osterle, D. Klaffke, M. Griepentrog, U. Gross, I. Kranz, Ch. Knabe,
"Potential of wear resistant coatings on Ti–6Al–4V for artificial hip joint bearing surfaces", *Wear* 264 (2008) 505–517

[11] M. Bereznai, I. Pelsoczi, Z. Toth, K. Turzo, 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

[12] S. Tosto, A. Di Bartolomeo, P. Di Lazzaro, "Surface ablation by excimer laser irradiation of Ti and Ti6Al4V alloy" *Appl. Phys. A* **63** (1996) 385 – 389

[13] A.Y. Fasasi, S. Mwenifumbo, N. Rahbar, J. Chen, M. Li, A.C. Beye, C.B. Arnold,
W.O. Soboyejo, "Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for
biomedical applications" *Mater. Sci. Eng.* C 29 (2009) 5–13

[14] W. M. Steen and J. Mazumder, *Laser Material Processing*, Springer – Verlag, London, 2010.

[15] "MLA style: 'The Nobel Prize in Physics 1964'. Nobelprize.org. Nobel Media AB2013. Web. 15 Jul 2013.," 2003. [Online]. Available:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1964/.

[16] F. P. Gagliano, U. Paek, "Thermal analysis of laser drilling processes"

J. Quantum Electronics, QE-8 (1972) 112–119.

[17] R. E. Wagner "Laser drilling mechanics" J. Appl. Phys. 45 (1974) 4631–4637.

[18] T. R. Anthony, H. E. Cline "Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying" *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3888 – 3894.

[19] I. Ursu, I. N. Mihailescu, A. M. Prokhorov, V. N. Tokarev, V. I. Konov "High intensity laser irradiation of metallic surfaces covered by periodic structures" *J. Appl. Phys.***61** (1986) 2445–2457.

[20] G. Herziger "Physics of laser materials processing" Proc. SPIE 0650, High Power Lasers and Their Industrial Applications, 188–194 (October 21, 1986).

[21] B. Hitz, J. J. Ewing, J. Hecht, *Introduction to Laser Technology*, IEEE Press, 2001.

[22] M. von Allmen, *Laser Beam Interaction with Materials*, Springer – Verlag, London, 1987.

[23] S. Petrović "Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram – titanskih tankih slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem" doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2008.

[24] D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, Springer - Verlag, Berlin, 2011.

[25] R. Poprawe, Ed., *Tailored Light 2 Laser Application Technology*, Springer – Verlag, Berlin, 2004.

[26] M. Born and E. Wolf, Principles Of Optics, University Press, Cambridge, 1999.

[27] D. Bergström, "The Absorptance of Metallic Alloys to Nd : YAG and Nd : YLF

Laser Light T", Licentiate Thesis, Luleå University of Technology, 2005.

[28] V. N. Tokarev, A. F. H. Kaplan "Suppression of melt flows in laser ablation: application to clean laser processing" *J. Phys.D: Appl. Phys.* **32** (1999) 1526–1538.

[29] S. I. Anisimov "Vaporization of Metal Absorbing Laser Radiation" Sov. Phys. JETP 27 (1968) 182 – 183.

[30] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer, 2008.

[31] A. Vogel, V. Venugopalan "Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues", *Chem. Rev.* **103** (2003) 577–644.

[32] J. Cheng, W. Perrie, M. Sharp, S. P. Edwardson, N. G. Semaltianos, G. Dearden,
K. G. Watkins "Single-pulse drilling study on Au, Al and Ti alloy by using picosecond laser" *Appl. Phys. A* 95 (2008) 739–746.

[33] S. Küper, J. Brannon, K. Brannon "Threshold behavior in polyimide photoablation: singleshot rate measurements and surface temperature modeling," *Appl. Phys. A* 56 (1993) 43–50.

[34] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tu, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen H.
Welling "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *Appl. Phys. A* 14 (1997) 2716–2722.

[35] Z.Q. Liu, Y. Feng, X.-S. Yi "Coupling effects of the number of pulses, pulse repetition rate and fluence during PMMA ablation" *Appl. Surf. Sci.* **165** (2000) 303–308.

[36] D. Margarone, L. Láska, L. Torrisi, S. Gammino, J. Krása, E. Krouský, P. Parys,
M. Pfeifer, K. Rohlena, M. Rosiñski, L. Ryc, J. Skála, J. Ullschmied, A. Velyhan, J.
Wolowski "Studies of craters' dimension for long-pulse laser ablation of metal targets at various experimental conditions" *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2797–2803.

[37] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. Alvensleben, A. Tunnermann "Precise laser ablation with ultrashort pulses" *Appl. Surf. Sci.* **109** / **110** (1997) 15–19.

[38] L. Cerami, E. Mazur, S. Nolte, C.B. Schaffer "Femtosecond laser micromachining" in *Ultrafast Optics*, Trafford Publishing, Victoria, 2007.

[39] A.M. Prokhorov, V.I. Konov, I. Ursu, I.N. Mihailescu "*Laser Heating of Metals*" Opt. Laser Eng. **15** (1991) 279-280.

[40] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perel'man "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses" *Sov. Phys. JETR* **39** (1974) 375 – 377

[41] A. Semerok, B. Sallé, J.-L. Lacour, J.-F. Wagner, G. Petite, O. Gobert, P.

Meynadier, M. Perdix "Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: laser plasma and crater investigation" Proc. SPIE 4424, ECLIM 2000: 26th European Conference on Laser Interaction with Matter, 574 (April 23, 2001).

[42] S. Y. Gus'kov, S. Borodziuk, M. Kalal, A. Kasperczuk, B. Kralikova, E. Krousky,

J. Limpouch, K. Masek, T. Pisarczyk, P. Pisarczyk, M. Pfeifer, K. Rohlena, J. Skala, J. Ullschmied "Generation of shock waves and formation of craters in a solid material irradiated by a short laser pulse" *Quantum Electron.* **34** (2004) 989–1003.

[43] K. Kolasinski, "Solid structure formation during the liquid/solid phase transition" *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11** (2007) 76–85.

[44] D.S. Milovanović, S.M. Petrović, M.A. Shulepov, V.F. Tarasenko, B.B. Radak, Š. S. Miljanić, M. S. Trtica "Titanium alloy surface modification by excimer laser irradiation" *Opt. Laser Technol.* 54 (2013) 419 – 427.

[45] R. Kelly and A. Miotello, "Mechanisms of pulsed laser sputtering," in *Pulsed laser deposition of thin films*, C. DB and H. GK, Eds. New York, Wiley, 1994, pp. 55–87.
[46] N. Mansour, K. Jamshidi-Ghaleh, D. Ashkenasi "Formation of Conical Microstructures of Silicon with Picosecond Laser Pulses in Air" *J. Laser Micro/Nanoeng*. 1 (2006) 12-16.

[47] F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, S. Reynaud, O. Parriaux "Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples" *Opt. Express* 19 (2011) 9035–9043.

[48] J. Byskov-Nielsen, "Short-pulse laser ablation of metals : Fundamentals and applications for micro-mechanical interlocking," University of Aarhus, Denmark, 2010.
[49] J. Bonse, M. Lenzner, J. Krüger "Modification and ablation of semiconductors by femtosecond laser pulses," *Recent Res. Devel. Applied Phys.* 5 (2002) 437 – 461

[50] B. Hanson, The Selection and Use of Titanium, A Design Guide. Maney Pub, 1995.

[51] C. Leyens and M. Peters, Eds., Titanium and Titanium Alloys. WILEY-VCH, 1995.

[52] F. H. Froes, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*.2001.

[53] E. W. C. R. Boyer, G. Welsch, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 1994.

[54] A. Faenov, T. Pikuz, A. Magunov, D. Batani, G. Lucchini, F. Canova, M. Piselli
"Bright, point X-ray source based on a commercial portable 40 ps Nd:YAG laser
system" *Laser Part. Beams* 22 (2004) 373–379

[55] A.N. Panchenko, V. F. Tarasenko "Efficient 'Foton' electric-discharge KrCl laser," *Quantum Electron.* **29** (1999) 694 – 696.

[56] Yu I. Bychkov, A. N. Panchenko, V. F. Tarasenko, A. E. Tel'minov, S. A.

Yampol'skaya, A. G. Yastremskii "Efficient XeCl laser with a semiconductor opening switch in a pump oscillator: Theory and experiment," *Quantum Electron.* **37** (2007) 319–324.

[57] U. S. Manual, "SL200 Series Laser," EKSPLA, Lithuania, 2008.

[58] J. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, 2003.

[59] P. Panjan and M. Čekada, *Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami*, Institut "Jožef Stefan" Ljubljana, 2005.

[60] M.S. Trtica, B.B. Radak, B.M. Gakovic, D.S. Milovanovic, D. Batani, T. Desai
"Surface modifications of Ti6Al4V by a picosecond Nd:YAG laser" *Laser Part. Beams*27 (2009) 85 – 90

[61] J. Bonse, J. M. Wrobel, K.-W. Brzezinka, N. Esser, W. Kautek "Femtosecond laser irradiation of indium phosphide in air: Raman spectroscopic and atomic force microscopic investigations" *Appl. Surf. Sci.* **202** (2002) 272–282.

[62] A. Dauscher, V. Feregotto, P. Cordier, A. Thorny "Laser induced periodic surface structures on iron" *Appl. Surf. Sci.* **98** (1996) 410–414.

[63] M. Trtica, B. Gakovic, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, B. Radak "Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532 nm" *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2551–2556.

[64] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor "Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films" *Phys. Rev.Lett.*68 (1992) 2834–2837.

[65] A. Noya, M. Takeyama, K. Sasaki, E. Aoyagi, K. Hiraga "Transmission electron microscopy of the sequence of phase formation in the interfacial solid-phase reactions in Ta/Si systems" *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 415 – 419.

[66] D. S. Milovanović, B. B. Radak, B. M. Gaković, D. Batani, M. D. Momčilović, and
M. S. Trtica "Surface morphology modifications of titanium based implant induced by
40 picosecond laser pulses at 266nm" *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 89–92.

[67] J. Tavakoli, M. E. Khosroshahi, and M. Mahmoodi, "Characterization of Nd:YAG laser radiation effects on Ti6Al4V physico-chemical properties: an in vivo study," *IJE Trans. B: Appl.* **20** (2007) 1 – 11.

[68] A. V Fedenev, I. M. Goncharenko, N. N. Koval', V. M. Orlovskii, V. F. Tarasenko, A. N. Panchenko, E. I. Lipatov, "Study on UV and IR laser interaction with metal and dielectrics," *Appl. Surf. Sci.* **197–198** (2002) 45–49.

[69] M. Trtica, B. Gakovic, B. Radak, D. Batani, T. Desai, M. Bussoli "Periodic surface structures on crystalline silicon created by 532 nm picosecond Nd:YAG laser pulses" *Appl. Surf. Sci.***254** (2007) 1377–1381.

[70] N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov, S. E. Imamova, A. Ruf, P. Berger, F. Dausinger
"Dynamics of the ejected material in ultra-short laser ablation of metals" *Appl. Phys.*A 79 (2004) 1121–1125.

[71] G. Abdellatif, H. Imam "A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths" *Spectrochim. Acta, Part B* **57** (2002) 1155 – 1165.

[72] A. Barker, H. Verleur, H. Guggenheim "Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Above and Below the Transition Temperature" *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966)
1286 – 1289.

[73] R. K. Wunderlich "Surface Tension and Viscosity of Industrial Ti-Alloys measured by the Oscillating Drop Method on Board Parabolic Flights" *High Temp. Mater. Processes* 27 (2011) 401 – 412.

[74] B. Tan, K. Venkatakrishnan "A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon" *J. Micromech. Microeng.* **16** (2006) 1080 – 1085.

[75] A. A. Tseng, Y.-T. Chen, K.-J. Ma, "Fabrication of high-aspect-ratio

microstructures using excimer laser," Opt. Laser Eng. 41 (2004) 827-847.

[76] C. Sittig, M. Textor, N. D. Spencer, M. Wieland, P. H. Vallotton "Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments" *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **10** (1999) 35–46.

Biografija autora

Dubravka S. Milovanović, devojačko Maravić, je rođena 20.07.1976. godine u Titogradu, Republika Crna Gora, gde je stekla osnovno i srednjoškolsko obrazovanje.

Diplomirala je na Fakultetu za Fizičku hemiju Beogradskog Univerziteta 2003. godine, odbranivši diplomski rad pod naslovom "Uticaj mehanohemijske sinteze na svojstva hidroksiapatit/polimer biokompozitnih materijala".

Poslediplomske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine, a zvanje magistar fizičkohemijskih nauka stekla je 02. 10. 2006. godine odbranom magistarske teze pod naslovom "Fotoakustička spektroskopija komercijalnog pesticida Malationa u oblasti emisije CO₂ lasera".

Od jula 2003. godine zaposlena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča", Univerzitet u Beogradu, na projektima: "Spektroskopska i izotopska istraživanja sistema (eko-, bio- i tehno-)" (2003 - 2006), "Spektroskopska i laserska istraživanja površina, plazme i životne sredine" (2006 - 2010), "Efekti dejstva laserskog zračenja i plazme na savremene materijale pri njihovoj sintezi, modifikaciji i analizi" (2010 -) i "Generisanje i karakterizacija nanofotonskih funkcionalnih struktura u biomedicini i informatici, potprojekat "Sinteza i modifikacija nanokompozitnih, metalnih, poluprovodničkih i organskih materijala". Učesnik je nekoliko međunarodnih, bilateralnih projekata i COST akcija MP0903: Nanoalloys as advanced materials: from structure to properties and applications i MP1203: Advanced X-ray spatial and temporal metrology.

Član Srpskog hemijskog društva, Društva fizikohemičara Srbije i Optičkog društva Srbije, kao i sekretar Sekcije za zaštitu životne sredine Srpskog hemijskog društva.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Dubravka Milovanović

broj upisa_____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V

rezultat sopstvenog istraživačkog rada,

da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,

da su rezultati korektno navedeni i

U Beogradu, <u>10.09.2013.</u>

da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

Juhrankalijlavan on ??

٩

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Dubravka Milovanović

Broj upisa

Studijski program

Naslov rada <u>Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog</u> zračenja sa površinom legure Ti6Al4V

Mentori <u>Šćepan Miljanić i Bojan Radak</u>

Potpisani Dubravka Milovanović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

۲

U Beogradu, <u>10.09.2013.</u>

Derbranealli Coranorio

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku "Svetozar Marković" da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilozima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

- 1. Autorstvo
- 2. Autorstvo nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

- 4. Autorstvo nekomercijalno deliti pod istim uslovima
- 5. Autorstvo bez prerade
- 6. Autorstvo deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, <u>10.09.2013</u>

Dubravoa de Tavanni O