

Универзитет у Београду

Физички факултет

Бранислав М. Салатић

**ЛАСЕРСКА МОДИФИКАЦИЈА  
АЛУМИНИЈУМ-ТИТАНСКИХ И  
НИКЛ-ТИТАНСКИХ ТАНКИХ СЛОЈЕВА**

Докторска дисертација

Београд, 2017.

University of Belgrade

Faculty of Physics

Branislav M. Salatić

**LASER MODIFICATION OF  
ALUMINUM-TITANIUM AND  
NICKEL-TITANIUM THIN LAYERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

**Ментор:**

Др Дејан Пантелић, научни саветник, Институт за физику, Универзитет у Београду

**Чланови комисије:**

Др Дејан Пантелић, научни саветник, Институт за физику, Универзитет у Београду

Др Сузана Петровић, научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду

Проф. др Милорад Кураица, редовни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

Проф. др Братислав Обрадовић, ванредни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

**Датум одбране:** 02. 10. 2017.

*Ова докторска дисертација је урађена у Института за физику у Центру за фотонику којим руководи др Брана Јеленковић. Део експерименталних истраживања обављен је у Лабораторији за танке слојеве и Лабораторији за површине и оптоелектронику у Институту „Јозеф Стефан”, Љубљана, Словенија.*

*Изражавам велику захвалност свом ментору др Дејану Пантелићу, научном саветнику Института за физику, на непосредном руковођењу израде докторске дисертације, као и на изузетно корисним саветима и консултацијама у току самог писања.*

*Посебну захвалност дугујем др Сузани Петровић, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча”, која ме је увела у област интеракције ласерског зрачења са материјалима и без чијих идеја и великог експерименталног рада израда ове докторске дисертације не би била могућа.*

*Захвалност дугујем професорима др Милораду Кураици и др Братиславу Обрадовићу на прегледу и оцени ове докторске дисертације.*

*Највећу захвалност дугујем својој породици на великом разумевању и подржци.*

*Бранислав Салатић*

# Ласерска модификација алуминијум-титанских и никл-титанских танких слојева

## Резиме

Предмет истраживања ове докторске дисертације су морфолошке и хемијске промене које настају на алуминијум-титанским и никл-титанским танким слојевима, деловањем наносекундних и пикосекундних ласерских импулса. Алуминијум-титански и никл-титански вишеслојни системи су добијени наизменичним депоновањем нанометарских слојева (Al или Ni и Ti) на монокристалном силицијуму, методом катодног распрашивања. Узорци су озрачени Er:glass и Nd:YAG ласером, на различитим интензитетима ласерског зрачења, при различитом броју импулса (1-20), на различитим таласним дужинама (1540 nm, 532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm) и у различитим срединама (ваздух, вода и етанол).

Током озрачивања мете, већи део апсорбоване енергије ласерског зрачења се брзо трансформише у топлоту, која доводи до интензивне морфолошке и хемијске модификације узорака. Промене које настају зависне су од параметара ласерског зрачења и особина материјала, као и средине у којој је извршено озрачивање мете. Изучавање ових промена је значајно због потенцијалне примене овако модификованих материјала у науци и техници.

Добијени резултати показују да током ласерске модификације узорака, зависно од параметара ласера, особина материјала и средине, долази до пораста храпавости површине мете, формирања специфичних површинских и наноструктура, појављивања морфолошких карактеристика које су последица померања течне фазе материјала и формирања кратера услед аблације материјала. Ласерска модификација узорака је праћена интензивним топљењем танких слојева и међусобним мешањем компоненти са назнакама формирања интерметалних једињења (AlTi и NiTi). Модификација алуминијум-титанских и никл-титанских танких слојева ласерским зрачењем на две таласне дужине истовремено (1064/532

nm), огледа се у интензивној аблацији материјала и формирању дубљих и ширих кратера, у поређењу са 1064 nm. Нумерички модел који симулира деловање наносекундног ласерског импулса на (Al/Ti)/Si и (Ni/Ti)/Si вишеслојене системе је коришћен за предвиђање дубине аблације и израчунавање температурних профила. Нумерички и експериментални резултати се добро преклапају у опсегу ласерских интензитета који су коришћени у експерименту.

**Кључне речи:** ласерска модификација, алуминијум-титански танки слојеви, никл-титански танки слојеви, наноструктуре, ласерска аблација

**Научна област:** Физика

**Ужа научна област:** Фотоника и ласери

**УДК број:**

# **Laser modification of aluminum-titan and nickel-titan thin layers**

## **Abstract**

The main subject of this doctoral thesis is morphological and chemical changes that occurs on the aluminum-titan and nickel-titan thin films, after the treatment by nanosecond and picoseconds laser pulses. Aluminum-titan and nickel-titan multilayer systems are created by alternating deposition of nanometer layers (Al or Ni and Ti) on a single silicon substrate, by sputter deposition method. The samples were irradiated by Er:glass and Nd:YAG laser beam, at different intensities of laser radiation, with different number of pulses (1-20), at different wavelengths (1540 nm, 532 nm, 1064 nm and 1064/532 nm) and at different ambient conditions (air, water and ethanol).

During the irradiation of target, most of the absorbed energy of the laser radiation is quickly transformed into heat, causing intensive morphological and chemical modification of the sample. The resulting changes depend on the characteristics of the laser radiation, material properties and ambient conditions. The study of laser-induced changes is important for potential applications of these materials/systems in various fields of science and technology.

Results of the laser modification of the multilayer systems, depending on the laser parameters, material properties and ambient conditions, have reflected an increasing surface roughness of the target, the formation of specific micro- and nanostructures, the occurrence of morphological characteristics as consequence of the movement of molten material and the creation craters caused by ablation of material. Laser modification of samples is accompanied by intensive surface melting of thin layers and possible mixing the components by thermally activated diffusion with indication of formation of intermetallic compounds (AlTi и NiTi). Laser-induced modification of aluminum-titanium and nickel-titanium thin films by two wavelengths simultaneously (1064/532 nm) is reflected in the intensive ablation of materials and formation of deeper and wider craters, compared to craters obtained at 1064 nm. The numerical model simulates effect of nanosecond laser pulses on the (Al /Ti)/Si and the (Ni/Ti)/Si multilayered systems, which is used to predict the depth of ablation and calculation of temperature profiles.

Numerical and experimental results are well matched in the range of laser intensities used in the present experiment.

**Key words:** laser modification, aluminum-titan thin film, nickel-titan thin film, nanostructures, laser ablation

**Scientific field:** Physics

**Research area:** Photonics and lasers

**UDK number:**



# Садржај

<b>1. Увод</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Физика танких слојева</b> .....	<b>5</b>
2.1. Методе депоновања танких слојева.....	5
2.2. Нуклеација и раст танког слоја.....	6
2.3. Особине танких слојева.....	8
2.3.1. Структурне особине танких слојева.....	8
2.3.2. Физичке и хемијске особине танких слојева.....	9
2.3.3. Механичке особине танких слојева.....	10
2.4. Вишеслојни системи.....	12
<b>3. Интеракција ласерског зрачења са материјалима</b> .....	<b>14</b>
3.1. Оптичке особине материјала.....	14
3.2. Термичке особине материјала.....	16
3.3. Особине ласерског зрачења.....	19
3.4. Утицај средине.....	21
3.5. Термални и фотохемијски процеси.....	22
3.6. Гоплотна једначина.....	23
3.7. Испаравање материјала и формирање плазме.....	25
3.8. Нумеричко израчунавање температурских профила методом коначних елемената..	28
3.9. Процеси на температурама блиским критичној тачки $T_c$ .....	30
3.10. Нумерички модел за Al(Ni)/Ti вишеслојне системе.....	33
3.11. Физички процеси у фемто- и пикосекундном временском интервалу.....	37
<b>4. Експерименталне методе и технике</b> .....	<b>40</b>

4.1. Депоновање Al(Ni)/Ti танких слојева .....	40
4.2. Експериментална поставка за ласерску модификацију танких слојева.....	42
4.3. Ласерски индукована плазмена спектроскопија .....	54
4.4. Методе за морфолошку анализу Al(Ni)/Ti слојева .....	57
4.5. Методе за структурну и хемијску анализу Al(Ni)/Ti слојева.....	58
4.6. Мерење топографије површине Al(Ni)/Ti слојева .....	65
<b>5. Резултати .....</b>	<b>68</b>
5.1. Модификација танких слојева Er:glass ласером у ваздуху, води и етанолу .....	68
5.1.1. Ласерски индуковане периодичне површинске структуре на вишеслојним системима Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si .....	70
5.1.2. Анализа хемијских промена на танким слојевима изазваних Er:glass ласером у ваздуху, води и етанолу .....	87
5.2. Модификација танких слојева пикосекундним Nd:YAG ласером у ваздуху .....	92
5.3. Аблација танких слојева наносекундним Nd:YAG ласером у ваздуху .....	97
5.3.1. Зависност аблације танких слојева од ласерског зрачења на таласним дужинама 1064 nm, 532 nm и две таласне дужине истовремено (1064/532 nm) .....	99
5.3.2. Анализа хемијских промена на танким слојевима изазваних наносекундним Nd:YAG ласером .....	110
<b>6. Закључак.....</b>	<b>114</b>
<b>Литература.....</b>	<b>117</b>
<b>Прилог А.....</b>	<b>131</b>
<b>Биографија.....</b>	<b>135</b>

## 1. Увод

Вишеслојни метални танки материјали направљени комбинацијом одговарајућих слојева нанометарских дебљина, привлаче пажњу истраживача због различитих физичко-хемијских особина у односу на хомогене комадне узорке истог материјала [1, 2]. Особине танких слојева условљене су карактеристикама основног материјала, начином и условима под којим је извршено депоновање, њиховом дебљином и особинама подлоге на коју је депонован материјал.

Депоновањем нанометарских металних слојева на одређену подлогу, добијају се материјали са различитом структуром, који испољавају специфичне оптичке, магнетне, електричне, хемијске и механичке особине. Модификацијом површине нанометарских слојева, могу се додатно побољшати особине материјала, као на пример, повећати отпорност на хабање и корозију, повећати апсорпцију материјала у одређеном делу спектра и сл. Синтеза интерметалних једињења (TiAl и NiTi) као и спајање са другим материјалима захтева развој нових техника. Синтезу интерметалних једињења преко реакције између наизменично депонованих нанометарских слојева алуминијума, никла и титана [3, 4, 5, 6], могуће је остварити деловањем ласерског зрачења. Танки метални слојеви и њихове легуре нашли су широку примену у разним областима науке и технике [7, 8]. Вишеслојне Ni/Ti структуре могу се употребљавати за израду огледала и рефлектора за неутронске снопове и x-зрачење [9, 10]. Легура титана због добре био-компатибилности и високе отпорности на корозију највише се користи у медицини [11, 12], за производњу импланата [13, 14], стентова [15, 16], медицинских алата, али и у другим областима индустрије и технологије.

Истраживање ласерске модификације површине чврстих тела значајно је са становишта разумевања основних физичких и хемијских процеса који се јављају приликом интеракције ласерског зрачења са површином мете. Предности ласерске модификације у односу на неке друге конвенционалне методе су да је процес локализован у малој просторној области, да је време процесирања веома кратко као и могућност добијања неких хемијских једињења у специфичним условима. Ласери пружају могућност да прецизно испоруче велику количину енергије у малу запремину материјала са циљем да се изазове жељена морфолошка или

хемијска промена на узорку. Деловање ласерског зрачења на слојеве нанометарских димензија може да доведе до стварања специфичних уређених површинских структура и формирања интерметалних једињења. Ласерски модификоване површине могу поседовати специфичне микро и/или нано структуре које мењају особине материјала тако да се могу користити у фото-катализи, медицини, затим, као хемијски сензори, соларне ћелије и анти-рефлексионе превлаке. На високим температурама, индукованим ласерским деловањем, стимулишу се хемијске реакције између третираног материјала и средине у којој је извршено озрачивање, пре свега површинска оксидација али и формирање других једињења (интерметалних) код вишекомпонентних система.

**Мотив и циљеви.** Мотив нашег експерименталног и теоријског рада је истраживање процеса који доводе до модификације Al/Ti и Ni/Ti танких слојева наносекундним и пикосекундним ласерским зрачењем у ваздуху и другим амбијенталним условима. У овој тези биће извршена идентификација доминатних процеса за формирање различитих морфолошких структура, за синтезу одговарајућих интерметалних једињења и оксидних фаза код Al/Ti и Ni/Ti вишеслојних система. Предложен је и нумерички модел са циљем да се детаљно проуче описани ефекти и да се утврде механизми који доводе до модификације вишеслојних система наносекундним и пикосекундним ласерским зрачењем.

Циљ је добијање специфичних површинских структура као што су: паралелне периодичне, зрнасте, мозаичне и друге структуре. Наноструктуре које настају деловањем ласерског зрачења, могу значајно мењати оптичке карактеристике материјала. Апсорпција може бити повећана у читавом спектру, од ултраљубичастог до инфрацрвеног, или у одређеном делу спектра. Материјали модификовани на овај начин имају потенцијалну примену као фото-детектори. Истовремено, паралелне периодичне површинске структуре понашају се слично дифракционим решеткама, односно имају добру дифракциону ефикасност. Како је могуће ове структуре утискивати у различите чврсте материјале (метале и сл.), то отвара могућност примене ових структура у изради штампаних (embossed) холограма. Наша истраживања, која су спроведена на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si

вишеслојним системима усмерена су на оптимизацију параметара који доводе до формирања површинских структура.

Други важан циљ је одређивање услова при којима долази до формирања интерметалних једињења хемијском реакцијом у чврстом стању, као и проучавање површинске оксидације материјала током које долази до стварања специфичне комбинације оксида. Стварање легура и интерметалних једињења одвија се на високим температурама. Као извор топлоте користити смо ласерско зрачење. Предности овог поступка су у томе да је процес локализован у малој области и да долази до стварања једињења хемијском реакцијом у чврстом стању. Контролисаним локализованим озрачивањем вишеслојних система стимулише се настајање метал-интерметалик периодичних структура, што за последицу има стварање комплексних материјала који поседују локално различите механичке особине. Овакви метал-интерметалик композитни материјали привлаче велику пажњу истраживача због својих унапређених механичких особина као што су отпорност на лом и хабање. Наш допринос огледа се у истраживању услова при којима долази до стварања интерметалних једињења, деловањем ласерског зрачења, код алуминијум-титанских и никл-титанских система.

Један од циљева који се наметнуо током експерименталног рада је и испитивање утицаја истовременог деловања две таласне дужине на аблацију и модификацију материјала. Наиме, ефикасност ласерске аблације одређених материјала, пре свега полупроводника као што је силицијум, може се повећати истовременим деловањем зрачења на две таласне дужине (1064/532 nm). Ласерски системи који емитују зрачење на две таласне дужине могу побољшати однос између пречника и дубине кратера. За прецизну обраду материјала пожељно је имати мањи пречник а већу дубину кратера. Истовремено, ивице кратера који настаје на овај начин су веома глатке. Разлог за повећану аблацију лежи у синергијском ефекту два процеса, линеарне ексцитације на 532 nm и сударне ексцитације на 1064 nm. Фотони на 532 nm су одговорни за стварање иницијалних слободних електрона у проводној зони силицијума, који су потом убрзани електричним пољем ласера, тако да стварају додатне електроне процесом сударне

ексцитације. Због синергијског ефекта, чак и мали интензитет другог хармоника (5-10%), може вишеструко појачати аблацију. Ови резултати могу бити примењиви у микромашинству (micromachinig).

Део истраживања био је усмерен на развој нумеричког модела који симулира интеракцију наносекундног ласерског импулса са вишеслојним системима. Број објављених радова у вези са интеракцијом ласерског снопа са композитним материјалима веома је мали. Сви ови модели ограничени су на ниже интензитета ласерског зрачења при којима не долази до аблације материјала. Теоријски модели значајни су са становишта предвиђања основних физичких процеса који се јављају током интеракције. Они нам омогућавају да предвидимо праг оштећења материјала, дубину топљења материјала, температурске профиле, дубину аблације и сл. У нумеричком прорачуну ми узимамо у обзир фазне прелазе (топљење и испаравање), и у могућности смо да истовремено израчунавамо температурске профиле и дубину аблације.

## **2. Физика танких слојева**

Особине танких слојева значајно се разликују од карактеристика хомогеног комадног узорка истог материјала. Ове разлике потичу од особености структуре танких слојева, а последица су процеса који се јављају током формирања самог слоја. Разлике у физичко-хемијским својствима су јаче изражене уколико је слој мање дебљине. Потребно је нагласити да није могуће дефинисати тачну дебљину од које се комадни узорак материјала понаша као танак слој, јер се она креће у интервалу од неколико десетина нанометара до неколико микрометара. Ова граница се дефинише у односу на испитивану физичку особину, који може да буде: трансмисија/апсорпција светлости, електрична отпорност, дифузија и сл. Уколико се вредност мереног параметра мења са дебљином, узорак има карактеристике танког слоја [17]. Када са порастом дебљине вредност мереног параметра постане константна, такав узорак називамо превлаком [18].

### **2.1. Методе депоновања танких слојева**

Постоје бројне методе за депоновање танких слојева, а могу се поделити у три основне групе: физичке методе, хемијске методе и комбиновани поступци [17]. Физичке и хемијске методе разликују се у начину на који се узорак преводи из чврстог стања у стање паре. Физичке методе депоновања могу се поделити према начину на који се материјал преводи у стање паре, загревањем материјала у вакууму или бомбардовањем јонима. Ако се узорак бомбардује јонским снопом онда је у питању метода јонског распршивања која је детаљније описана у поглављу 4.1. Физичке методе могу да се користе за депоновање танких слојева великог броја метала и легура [19]. Сам процес депоновања се одвија у три фазе, а то су:

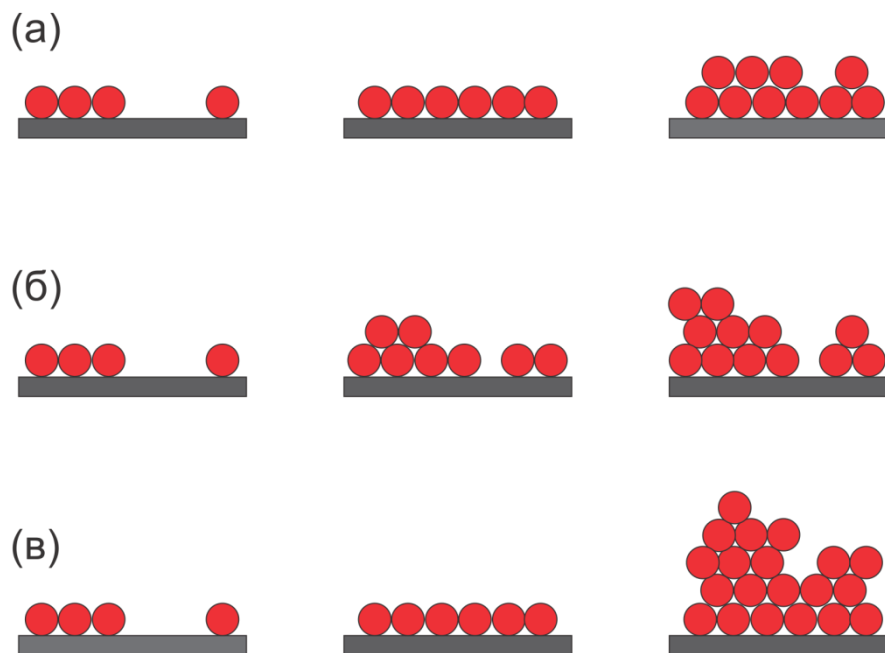
- испаравање материјала довођењем енергије,
- пренос паре у вакууму од мете до подлоге и
- кондензација честица паре на подлози.

Физичке методе омогућавају да се материјал депонује у широком опсегу дебљина. Основна разлика у особинама слојева потиче од енергије депонованих

честица и као последица тога формирања различитих кристалних структура. Ове разлике се огледају у структурним, електричним и механичким особинама.

## 2.2. Нуклеација и раст танког слоја

Да би се формирао танак слој неопходно је да дође до прелаза из парне фазе у чврсто стање, односно до кондензације паре на подлози. Атоми/молекули паре (адатоми) приликом судара са подлогом губе компоненту брзине у правцу нормалном на површину и на тај начин су физички адсорбовани од стране подлоге. Адатоми задржавају компоненту брзине у правцу паралелном са подлогом услед чега могу слободно да се крећу по површини подлоге. Током дифузије долази до судара са другим адатомима депонованог материјала при чему се гради стабилан нуклеус.



**Слика 1.** Механизми кондензације материјала: (а) Ван дер Марве-ов, (б) Волмер –Вебер-ов, (в) Странски –Крастан-ов

У зависности од начина међусобног везивања депонованих адатома и њихове интеракције са подлогом, постоје три механизма кондензације материјала (слика 1.):

- **Ван дер Марве-ов механизам.** Настаје када је интеракција између адатома и подлоге јача од интеракције између депонованих атома и/или



када је дифузија брза. Одликује се растом по систему слој по слој, односно нови слој расте тек кад је претходни у потпуности формиран.

- **Волмер-Вебер-ов механизам.** Интеракција између депонованих атома је јача од интеракције између депонованих атома и подлоге и/или када је дифузија спора. Током ове нуклеације настају тродимензиона острва.
- **Странски-Крастан-ов механизам.** Мешовити механизам где прво настаје један или више монослојева а онда се на врху горњег слоја формирају тродимензиона острва.

Нуклеација је процес у коме се депоновањем материјала формирају стабилни нуклеуси, који настављају свој раст све док се не формира континуални танки слој. Брзина формирања нуклеуса зависи од брзине депоновања материјала, врсте материјала, врсте подлоге и температуре подлоге. Сам процес нуклеације и формирања танког слоја можемо поделити у четири фазе:

- 1) **Нуклеација и формирање острвске структуре.** На почетку процеса депоновања настају тродимензионални нуклеуси који расту и формирају острва димензија 1-5 nm. Главни механизам током овог процеса је површинска дифузија адатома и субкритичних нуклеуса, услед којег мала острва настављају даље да расту.
- 2) **Спајање острва у веће групе.** Даљим депоновањем димензије острва расту, док међусобно растојање опада. Долази до спајања мањих острва услед коалесценције, и острва почињу да попримају хексагоналну структуру. Једна од последица коалесценције је раст већих острва на рачун мањих чиме се укупна површина коју заузима депоновани материјал смањује. Повећање откривене површине омогућава стварања нове генерације острва који се називају секундарни нуклеуси. Они расту спајајући се са другим нуклеусима или већим острвима.
- 3) **Стварање каналске структуре.** Острва расту док не достигну критичну величину након чега се спајају са другим острвима формирајући континуалну мрежасту структуру. Мрежа депонованог материјала је одвојена каналима неправилног облика чија је ширина у опсегу од 5 nm до 20 nm. Попуњавање канала врши се механизмом секундарне нуклеације,

тако што се секундарни нуклеуси уграђују у непотпуно формиран слој депонованог материјала.

- 4) Формирање континуалног слоја.** На крају, депоновањем новог материјала на површини подлоге настаје континуалан слој који је ситнозрне структуре. Величина кристалита је у опсегу од 10 nm до 20 nm (квазиаморфна структура). Рекристализација депонованог материјала почиње током процеса коалесценције, тако да је величина зрна знатно већа од растојања између нуклеуса. Спајање нуклеуса доводи до стварања граница између кристалита, при чему кристалити имају велики број дефеката, као што су границе зрна, грешке паковања, дислокације, храповост и сл.

### 2.3. Особине танких слојева

Приликом испитивања могућности примене танких слојева, главне особине слојева подељене су у три групе:

- 1. Структурне особине.** Структура материјала посматра се на микронивоу, односно на нивоу кристалних зрна. Приликом проучавања структурних особина танких слојева анализира се кристална структура, микроструктура, дебљина слоја, хемијски састав и текстура. Особине материјала на микронивоу значајно утичу на макроскопске карактеристике.
- 2. Физичке и хемијске особине.** То су макроскопске особине материјала где се узорак третира као целина. Испитују се физичке и хемијске особине као што су: густина, оптичке особине, електрична и термичка проводност, отпорност на високу температуру, отпорност на корозију и сл.
- 3. Механичке особине.** Односе се на отпорност материјала при различитим оптерећењима и ту спадају: тврдоћа, унутрашњи напони, адхезија слој/подлога, отпорност на хабање и сл.

#### 2.3.1. Структурне особине танких слојева

Структурне особине танког слоја одређене су условима депоновања, хемијским саставом депонованог материјала и стањем на подлози на коју се материјал депонује. Постоје велике разлике између структурних карактеристика

танког слоја и комадног узорка материјала. Разлике су јаче изражене уколико је дебљина слоја мања.

Кристална структура представља геометријски распоред атома у кристалу. Већина чврсте материје има кристалну структуру, док је мањи део аморфан као на пример стакло. У зависности од услова депоновања кристална структура танког слоја може да буде: квазиаморфна, поликристална и монокристална. Код металних танких слојева веома су изражене деформације кристалне решетке услед неравнотежних услова приликом процеса депоновања. Проучавање кристалне структуре углавном се врши дифракцијом x-зрака и трансмисионом електронском микроскопијом.

Микроструктура танког слоја обухвата величину и облик кристалних зрна, њихову оријентацију, дефекте и сл. Све друге особине депонованог материјала проистичу из микроструктурних карактеристика: електричне особине зависе од величине кристалних зрна и дефеката; механичке особине зависе од нуклеације и раста танког слоја и као последицу ових процеса унутрашњих напрезања унутар материјала; тврдоћа и адхезија су функција величине зрна и њихове оријентације.

Текстура представља оријентацију кристалних зрна у одређеном правцу. Код танких слојева оријентација кристалних зрна зависи у великој мери од подлоге. Када подлога и слој имају сличну кристалну структуру и параметре решетке, под погодним условима слој може да расте епитаксијално, односно, адатоми током раста слоја могу да прате кристалну структуру подлоге. На овај начин добија се монокристал. Супротно од монокристалне оријентације је потпуно неуређена текстура, где су кристална зрна изотропно оријентисана. Код делимично уређене оријентације једна или две осе свих кристалних зрна су оријентисане у приближно истом правцу, и на тај начин дефинишемо влакнасту и двоструку текстуру [20].

### **2.3.2. Физичке и хемијске особине танких слојева**

Физичке и хемијске особине танких слојева могу значајно да се разликују од комадног узорка материјала. Ове разлике потичу од специфичне микроструктуре, кристалне структуре и дефеката који су присутни у танким слојевима. На пример,

запремина елементарне ћелије танког слоја је због великог броја дефеката увећана, што утиче на густину која је мања него код комадног узорка.

Величина кристалних зрна, тачкасти и линијски дефекти утичу на електричне особине танких слојева, пре свега на електричну отпорност. Електрични отпор метала последица је расејавања проводних електрона на дефектима и границама кристалних зрна. Величина кристалних зрна у поликристалним танким слојевима мања је него у комадном узорку материјала, па је расејање електрона на границама зрна веће [21]. Танки слојеви одликују се и великом концентрацијом дефеката, што доводи до тога да је специфична електрична отпорност танког слоја већа од вредности истих за комадни узорак.

Оптичке особине танких слојева се у одређеној мери разликују од особина комадног узорка и те разлике углавном потичу од услова приликом депоновања материјала. Код метала као што је алуминијум, рефлексивност танког слоја зависи од радног притиска и брзине депоновања материјала на подлогу [21]. Нижи притисак и већа брзина депоновања доводе до стварања танког слоја који има повећану рефлексивност, а разлог је што при овим условима не долази до формирања површинског оксидног слоја који повећава апсорптивност материјала. У неким случајевима, на рефлексивност металних танких слојева утиче и температура подлоге током депоновања. Већа температура подлоге доводи до стварања већих кристалних зрна и повећане храпавости површине која дифузно расејава светлост, што за последицу има повећану апсорптивност танког слоја [21].

Због добрих хемијских особина као што су отпорност на корозију, хабање и високу температуру, метални танки слојеви су нашли примену као заштитни материјали. Депоновањем превлаке на основни материјал пружа се заштита од оксидације, хабања и високотемпературне корозије. Поједини танки филмови, као што је  $Al_2O_3$ , служе као температурски изолатори [22].

### **2.3.3. Механичке особине танких слојева**

Механичке особине имају пресудну улогу у примени металних танких слојева у индустрији и техници. Најважније особине које се испитују код танких слојева

су: тврдоћа, адхезија између танког слоја и подлоге, унутрашња напрезања и жилавост.

Тврдоћа представља отпорност материјала на дејство спољашње силе која је последица непосредног контакта са другим телом. Због начина мерења, утискивањем одређеног предмета у материјал, тврдоћа се дефинише и као отпорност материјала на продирање страног тела, односно на локалну пластичну деформацију. Тврдоћа је сложена особина материјала која зависи од: кристалне структуре, јачине међуатомских веза, величине и оријентације кристалних зрна, пора (празнина) на границама зрна, дефеката и сл. На тврдоћу материјала пресудно утиче величина кристалних зрна која је у случају танких слојева испод 100 nm. Са смањењем величине кристалних зрна расте тврдоћа материјала, тако да танки слојеви могу да испоље тврдоћу која је значајно изнад вредности за комадни узорак.

Адхезија је привлачење површина два различита материјала силама међу молекулима које су електромагнетске природе. Добра адхезија између депозита и подлоге је неопходан услов за практичну употребу танких слојева. Уколико адхезија није задовољавајућа, долази до љуштења танког слоја и немогуће је реализовати адекватну примену. На адхезију значајно утиче чистоћа подлоге (неопходно механичко и хемијско чишћење) и храпавост. Неравнине на подлози повећавају површину која је изложена током депоновања материјала, и повећавају површину контакта на којој долази до везивања слоја и супстрата. Већа храпавост има и негативан утицај, јер повећава локална напрезања унутар слоја.

Танки слојеви после депоновања имају одређени ниво унутрашњег напрезања. Напрезања могу бити таква да изазивају сабијање (компресију) или ширење (тензију) слоја. Најчешће вредности унутрашњег напрезања за нанометарске металне слојеве који су нанесени на силицијум или стакло, крећу се од  $10^7$  Pa до  $10^9$  Pa [17]. Унутрашња напрезања зависе од температуре подлоге, брзине депоновања материјала, методе која се користи за депоновање, дебљине слоја и врсте подлоге.

Жилавост је особина материјала да се пластично деформише без појаве лома. Слојеви са ситнозрном структуром имају повећану жилавост, јер оваква структура отежава кретање микропукотина. Најбољу жилавост показују вишеслојни системи зато што границе међу слојевима не дозвољавају ширење пукотина у дубину танкослојне структуре.

## 2.4. Вишеслојни системи

Вишеслојни системи одликују се периодичном структуром два или више материјала. Под периодичном структуром подразумевамо наизменично депоновање слојева једнаких или различитих дебљина, при чему се дебљина појединачног слоја креће од неколико нанометара до неколико стотина нанометара. Контролисањем дебљине слоја директно се утиче на величину кристалних зрна, а самим тим и на механичке особине материјала. Смањивањем дебљине појединачног слоја, смањују се и величина кристалних зрна. Мања кристална зрна ограничавају покретљивост дислокација унутар материјала и овакви материјали испољавају побољшане механичке особине као што су: тврдоћа, жилавост, велика отпорност на хабање и сл.

**Al/Ti вишеслојни системи.** Ауто и авио индустрија имају сталну потребу за лаганим компонентама што значајно убрзава развој нових материјала као што су нанометарски вишеслојни системи и легуре на бази титана. Због ниске густине саставних компоненти ( $\rho_{Al} = 2.7 \text{ g/cm}^3$  и  $\rho_{Ti} = 4.5 \text{ g/cm}^3$ ), Al/Ti вишеслојни системи чија је номинална густина  $\rho_{Al/Ti} = 3.6 \text{ g/cm}^3$ , представљају нови лагани материјал који се одликује високом чврстоћом.

Алуминиди титана, као што је  $\gamma$ -TiAl, потенцијални су кандидати за примену у индустријским технологијама које захтевају отпорност материјала на високе температуре. Због добрих механичких особина,  $\gamma$ -TiAl има потенцијал да делимично замени легуре на бази никла и челик а у производњи авио мотора и ауто индустрији. Најчешћи начин за добијање алуминида титана је загревање Al/Ti вишеслојних структура до одређених температура. Уколико се производе мањи механички делови као извор топлоте може се користити ласерско зрачење. Локално загревање Al/Ti нанометарских слојева до температуре од  $600^\circ\text{C}$ , доводи

до формирања  $\gamma$ -TiAl интерметалних једињења, захваљујући међусобној дифузији и хемијском афинитету елемената [1].

Al/Ti вишеслојни системи користе се као антикорозионе превлаке за заштиту челика и сталних магнета (NdFeB) [23]. Пошто је алуминијум електрохемијски активнији од челика, долази до његове оксидације и стварања танког слоја који спречава корозију челика. Улога титана у вишеслојној структури је смањење порозности слојева и смањење галванских ефеката између алуминијум и челика [24].

**Ni/Ti вишеслојни системи.** Реактивни нанометарски слојеви, у које спадају Ni/Ti вишеслојни системи, привлаче пажњу истраживача због употребе у синтези интерметалних једињења [25]. Овакви системи, који се састоје од наизменичних слојева два метала нанометарских дебљина, имају особину да се током међусобног мешања компоненти ослобађа велика количина топлоте (егзотермна реакција). Да би процес започео, неопходан је спољашњи извор енергије и у ту сврху може се користити ласерско зрачење [26-28]. Локални извор топлоте започиње реакцију, док је ослобођена топлота одржава. На овај начин долази до интезивног мешања компоненти (слојева) процесом дифузије.

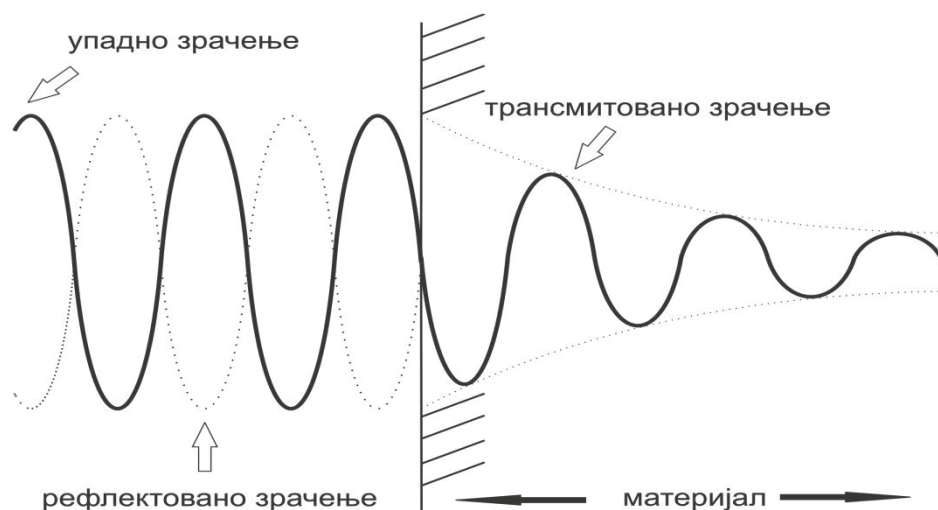
Интерметална једињења могу да се произведу из вишеслојних система хемијском реакцијом у чврстом стању. Легура никла и титана, добијена на овај начин, спада у специфичне материјале који поседују ефекат памћења облика (shape memory effect). Ови материјали могу да промене облик, али и да се врате у првобитно стање зависно од температуре на којој се налазе. Ова особина NiTi легуре довела је до њене примене у производњи микро електро-механичких уређаја [29]. Поред ове особине, легуре никла и титана карактеристичне су и по особини супер-еластичности, високој отпорности на корозију, доброј електричној проводљивости, високој чврстоћи и растегљивости. Истовремено, наизменични танки слојеви никла и титана представљају материјал који комбинује магнетне и немагнетне особине. NiTi легура је биокompatibilна и употребљава се у медицини [30-33].

### 3. Интеракција ласерског зрачења са материјалима

Интеракција ласерског зрачења са чврстом метом је комплексан процес који зависи од: оптичких и термичких карактеристика материјала, параметара ласерског зрачења и услова под којим је извршено озрачивање материјала.

#### 3.1. Оптичке особине материјала

Када ласерски сноп погоди површину мете, део зрачења је одбијен услед дисконтинуитета у индексу преламања који се јавља на граници две површине, док је остатак зрачења трансмитован унутар материјала, као што је приказано на слици 2.



Слика 2. Простирање електро-магнетног таласа на површини материјала

Зрачење које је трансмитовано унутар мете имаће експоненцијални пад интензитета због апсорпције од стране материјала. Закон који описује слабљење интензитета електромагнетског зрачења приликом проласка кроз одређену средину назива се Ламбер-Бер-ов закон и има следећи облик:

$$I = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (1)$$

Апсорпциони коефицијент  $\alpha$ , зависи од карактеристика материјала и таласне дужине упадног зрачења. Упадно електромагнетско зрачење је апсорбовано од стране слободних или везаних електрона у материјалу. Електрони побуђени на



овај начин могу да интерагују са фононима (решетком), што доводи до осциловања атома у чворовима кристалне решетке. Осциловање се преноси преко атома/молекула решетке и детектујемо га као топлоту. Ако је апсорбована енергија електромагнетског зрачења довољно велика, осцилације постају веома интензивне, што може да доведе до раскидања хемијских веза у структури и топлења материјала. Даљим загревањем, хемијске везе су додатно ослабљене и материјал испарава.

Удео упадног зрачења који ће бити одбијен од површине мете зависи од индекса преламања средине за дату таласну дужину, угла под којим је извршено озрачивање мете и поларизације. Рефлексија и апсорпција су повезане релацијом која за нетранспарентне материјале има следећи облик:

$$R = 1 - A. \quad (2)$$

Рефлексионни коефицијент може се израчунати из комплексног индекса преламања средине  $\tilde{n} = n + ik$ . Реални део  $n$  је индекс преламања средине, док имагинарни део  $k$  се назива коефицијент екстинкције за дати материјал. Ако је озрачивање материјала извршено у ваздуху ( $n = 1$ ), и ако је упадни угао нормалан, коефицијент рефлексије дат је следећом релацијом [42]:

$$R = \frac{[(n-1)^2 + k^2]}{[(n+1)^2 + k^2]}. \quad (3)$$

Из релација (2) и (3) апсорптивност материјала  $A$  је

$$A = \frac{4n}{[(n+1)^2 + k^2]}. \quad (4)$$

Амплитуда електричног поља  $E$ , варира са дубином  $z$ , према Ламбер-Бер-овом закону за таласну дужину  $\lambda$  у вакуму, на следећи начин [42]:

$$E = E_0 \exp(-2\pi k z / \lambda), \quad (5)$$

где је  $k$  коефицијент екстинкције и представља бездимензиону величину.

Интезитет је пропорционалан квадрату амплитуде тако да добијемо следећу релацију:

$$I = E^2 = I_0 \exp(-4\pi k z / \lambda). \quad (6)$$

Поређењем релација (1) и (6) коефицијент апсорпције  $\alpha$  је

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (7)$$

Релације (6) и (7) помоћиће нам да дефинишемо још једну значајну величину, а то је оптичка дубина продирања  $\sigma_p$ . Оптичка дубина продирања је растојање на којем интензитет електромагнетног таласа, који путује унутар материјала, опада до вредности  $1/e$  или 37%, од почетне вредности на површини. Полазећи од дефиниције за дубине продирања ( $I/I_0 = 1/e$ ), а узимајући у обзир релације (6) и (7), имамо да је  $\sigma_p$  једнако

$$z = \sigma_p = \frac{\lambda}{4\pi k} = \frac{1}{\alpha}. \quad (8)$$

Оптичка дубина продирања код метала је изузетно мала. На пример, алуминијум има коефицијент апсорпције  $\alpha = 1.23 \times 10^6$  (1/cm) на таласној дужини од 1064 nm [34], што значи да  $\sigma_p$  износи свега 8,1 nm.

### 3.2. Термичке особине материјала

Апсорпција ласерског зрачења од стране материјала доводи до пораста температуре узорка. Колики ће бити пораст температуре зависи од физичке величине која се назива топлотни капацитет. Топлотни капацитет  $C$  представља количину енергије коју материјал мора да апсорбује (емитује) да би му се температура повећала (смањила) за одређену вредност. Математички је представљен следећом релацијом:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (9)$$

где је  $dQ$  количина топлоте која је потребна да изазове промену температуре  $dT$ . Јединица за топлотни капацитет је џул по келвину  $J/K$ . Различити

материјали морају да апсорбују различиту количину енергије да би им се температура повисила за једнак износ. Као што можемо закључити из релације (9), материјали са већим топлотним капацитетом имају мањи пораст температуре.

Да би смо измерили топлотни капацитет материјала, потребно је дефинисати спољашње услове под којима долази до преноса топлоте систему. Постоје два начина за мерење топлотног капацитета и то: мерење при константном притиску, чиме се дефинише топлотни капацитет  $C_p$ , и мерење при константној запремини система, којим се дефинише топлотни капацитет  $C_v$ .

Специфични топлотни капацитет је топлотни капацитет по јединици масе  $m$

$$c = \frac{C}{m}. \quad (10)$$

Јединица за  $c$  је  $J/kg \cdot K$ . Специфични топлотни капацитет је константа материјала и завистан је од температуре.

Топлотна проводљивост је способност супстанце да преноси топлоту услед температурне разлике која може да се јави у појединим деловима материјала. Што је већа топлотна проводљивост, то значи да материјал може да пренесе већу количину топлоте у јединици времена кроз одређени попречни пресек. Закон који описује топлотну проводљивост (кондукцију) назива се Фурије-ов закон и има следећи облик:

$$q = -k \frac{dT}{dx}. \quad (11)$$

Фурије-ов закон нам каже да је топлотни флуks  $q$  (количина топлота по јединици времена и површине, која је дата у  $W/m^2$ ) кроз попречни пресек нормалан на правац кретања топлоте, пропорционалан негативном температурном градијенту. Константа пропорционалности  $k$  назива се коефицијент топлотне проводљивости и дата је у  $W/m \cdot K$ . Коефицијент топлотне проводљивости опада са повећавањем

температуре. Знак минус у горњој релацији одређује смер протицања топлоте, односно кретање од топлог ка хладном делу узорка.

Физичка величина која повезује специфични топлотни капацитет  $c$ , топлотну проводљивост  $k$ , и густину материјала  $\rho$  зове се топлотна дифузивност, и представљена је следећом релацијом:

$$D = \frac{k}{\rho c}. \quad (12)$$

Топлотна дифузивност представља топлотну инерцију материјала, односно одређује брзину којом ће материјал променити своју температуру услед загревања. Јединица за топлотну дифузивност је  $m^2/s$ .

Помоћу топлотне дифузивности можемо одредити дубину продирања топлоте у материјалу, у зависности од дужине трајања побуде (нпр. дужине трајања ласерског импулса). Дубина топлотног продирања је дата са

$$l \approx (Dt)^{1/2}, \quad (13)$$

где су  $D$  и  $t$  коефицијент топлотне дифузије и време побуде, респективно. Узмимо, на пример, интеракцију наносекундног ласерског импулса чије је време трајања  $t = 10 \text{ ns}$ , и алуминијума чији је коефицијент топлотне дифузије  $D = 1.03 \text{ (cm}^2/\text{s)}$  [34]. Применом релације (13), добијамо да је дубина топлотног продирања  $l \approx 1,015 \text{ }\mu\text{m}$ .

Ако упоредимо овај резултат са оптичком дужином продирања за исти материјал, а која износи свега  $8.1 \text{ nm}$  (поглавље 3.1.), можемо закључити да је у случају деловања наносекундног ласерског импулса на метале, сва енергија ласерског зрачења апсорбована у веома танком слоју на површини материјала. Апсорбована енергија се трансформише у топлоту, чија је дубина продирања значајно већа у односу на  $\sigma_p$ . Топлота се простире у свим правцима и одговорна

је за термички активирани процес у материјалу као што су: фазни прелазни (топљење и испаравање), дифузија, очвршћавање и сл.

### 3.3. Особине ласерског зрачења

Особине ласерског зрачења, које имају значајну улогу приликом интеракције са материјалима, су: интензитет, таласна дужина, време трајања ласерског импулса, дивергенција снопа, као и поларизација.

**Интензитет.** У поређењу са неким другим изворима светлости, предност ласера је у томе што могу да испоруче велику количину енергије у малу запремину материјала. На пример, типичне вредности интензитета ласерског зрачења, које смо користили у нашем експерименталном раду, су у интервалу од  $10^8 \text{ W/cm}^2$  до  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , што превазилази могућности других светлосних извора.

**Таласна дужина.** Утицај таласне дужине огледа се у расту апсорптивности већине материјала како се крећемо од инфра-црвеног ка ултра-љубичастом делу спектра. Што је краћа таласна дужина, фотони имају више енергије ( $E = h\nu = hc/\lambda$ ) која може бити апсорбована од стране везаних електрона, што доводи до опадања рефлективности материјала.

**Дужина трајања ласерског импулса.** Дужина трајања ласерског импулса је битан фактор који одређује да ли одређени процес на мети, који настаје услед деловања ласерског зрачења, спада у топлотни или фотохемијски. Предмет нашег истраживања и пример за термални процес је интеракција наносекундног ( $10^{-9} \text{ s}$ ) ласерског импулса са металима и полупроводницима, и о овој теми ће бити више речи у поглављу 3.5.

**Дивергенција снопа.** Дивергенција одређује колико се ласерски снап шири на растојањима далеко од струка снопа и дата је у милирадијанима (mrad). Уколико је дивергенција мала, то значи да ласерски снап може прећи веће растојање а да се пречник снопа не промени значајно. За ласере који се користе у обради материјала мала дивергенција је пожељна, јер се са таквим сноповима лакше манипулише, а истовремено, олакшано је фокусирање зрачења на мету. Ласерски

сноп може се фокусирати на малу величину фокалне области (спота). За Гаусовске снопове дијаметра  $D$  и таласне дужине  $\lambda$ , који се фокусирају сочивом жијне даљине  $f$ , минимална величина фокалне области је

$$d = 2.44 f \lambda / D. \quad (14)$$

Коначна величина спота је пропорционална таласној дужини  $\lambda$ . Ово значи да ласерско зрачење краће таласне дужине може се боље фокусирати у односу на ласерско зрачење које има већу таласну дужину. У случају мултимодних снопова (виших трансверзалних модова  $TEM_{plq}$ ), мора се извршити корекција релације (14), тако да је минимална величина спота [42]

$$d = 2.44(f \lambda / D)(2p + l + 1). \quad (15)$$

Из релације (15), јасно је да у случају основног Гаусовског мода  $TEM_{00}$ , може да се постигне мања величина спота у односу на више трансверзалне модове.

**Поларизација.** Рефлективност материјала је поред комплексног индекса преламања  $\tilde{n} = n + ik$ , зависна и од упадног угла зрака и равни поларизације. Ако је вектор поларизације у равни коју чине упадни зрак и нормала на површину, онда је рефлективност за дати зрак дата следећом релацијом [42]

$$R_p = \frac{[n - (1/\cos \alpha)]^2 + k^2}{[n + (1/\cos \alpha)]^2 + k^2}. \quad (16)$$

$\alpha$  је упадни угао, односно угао између упадног зрака и нормале на површину. У случају кад је вектор поларизације нормалан на раван коју чине упадни зрак и нормала, релација за рефлективност има следећи облик

$$R_s = \frac{[n - \cos \alpha]^2 + k^2}{[n + \cos \alpha]^2 + k^2}. \quad (17)$$

Ако анализирамо релације (16) и (17), видећемо да  $R_p$  опада са порастом упадног угла  $\alpha$ , за разлику од  $R_s$ , која се понаша супротно. На основу ове особине, могуће је мењати рефлексиивност (апсорпцију) материјала, променом упадног угла под којим се врши озрачивање материјала.

### 3.4. Утицај средине

Деловање ласерског зрачења на материјале је процес, који је зависан не само од особина материјала и ласерског снопа, него и средине (амбијенталних услова) у којој је извршено озрачивање мете. Интеракција импулсног ласерског зрачења и чврстог материјала у вакууму, ваздуху и срединама које су испуњене разређеним гасовима, предмет су истраживања дужи низ година [35-39]. На бази ових истраживања развијене су и неке конвенционалне методе које се користе у технологији, као што су: импулсна ласерска депозиција за наношење танких металних слојева [40, 41], затим, ласерско чишћење површина [42, 43] и сл.

За разлику од интеракција ласерског зрачења са материјалима у гасовитим срединама, процеси који настају деловањем ласерског зрачења на материјале урођене у течности (вода, алкохол и сл.), још увек нису довољно испитани. И поред непознавања основних механизма, методе које су базирани на интеракцији ласерског снопа и мете у течној средини, нашле су велики број примена као што су:

- површинска модификација метала стварањем оксида, специфичних комбинација оксида, нитрида, карбида и сл. [44, 45]
- површинско нагризање (etching) [46] и стварање периодичних структура (patterning) [47]
- стварање антикорозионих превлака [48]
- стварање наночестица ласерском аблацијом материјала у води и другим растворима [49-52]
- синтеза нанокристала [48, 53]

### 3.5. Термални и фотохемијски процеси

Феномени који се јављају на површини и унутар чврстог тела услед деловања ласерског зрачења, зависе, пре свега, од количине апсорбоване енергије и дужине трајања ласерског импулса. Основни процес током интеракције ласерског зрачења и материјала, је екситација електрона из основног у побуђена стања апсорпцијом фотона. Постоје разни типови екситације полупроводника, почев од линеарне екситације, која се јавља када је енергија фотона већа од енергетског процела између проводне и валентне зоне, до екситације фонона, поларитона, магнона и сл. Ако су интензитети ласерског зрачења довољно велики, могући су и нелинеарни оптички феномени као што су лавинска (сударна) и мултифотонска екситација.

У случају метала, упадни фотони су у потпуности апсорбовани од стране проводних електрона. Време између електрон-електрон судара је приближно  $10^{-14}$  s. Време трансфера енергије између побуђених електрона и фонона (решетке) а самим тим и време термализације система износи између  $10^{-12}$  s –  $10^{-10}$  s. Слично време термализације је и у случају полупроводника као што је силицијум. Ласерски индукован процес на материјалу је термални, ако је време термализације екситационе енергије  $\tau_T$ , значајно краће од времена трајања процеса који проучавамо  $\tau_R$ . Време  $\tau_R$  може бити дужина трајања ласерског импулса, време потребно за регруписавање атома и молекула унутар материјала, или време потребно за десорпцију атома са површине и сл. Феномени на површини мете, који настају деловањем наносекундног ( $10^{-9}$ s) ласерског импулса на метале и полупроводнике, добар су пример термалних процеса. Ако ласерски импулс траје пар десетина наносекунди ( $\sim 10^{-8}$ s), испуњен је услов  $\tau_T \ll \tau_R$ , што значи да ласерско зрачење можемо једноставно посматрати као топлотни извор. За разлику од наносекундних, код пико- и фемтосекундних ласерских импулса, топлотни процеси на материјалу су мање изражени. Ово се посебно односи на фемтосекундне ( $10^{-15}$  s) ласерске импулсе, где се дубина продирања топлоте за време трајања импулса, може готово у потпуности занемарити (релација (13)).



Код фотохемијских процеса, време термализације ексцитационе енергије је упоредиво са временом ласерски индуковане ексцитације, односно важи да је  $\tau_T \geq \tau_R$ . Код ових процеса, претпоставља се да апсорпција фотона од стране електрона доводи до директног раскидања веза (фото-декомпозиција), за разлику од термалних процеса где су апсорбовани фотони конвертовани у топлоту, што доводи до израженог локалног загревања узорка. Током чисто фотохемијског процеса температура материјала остаје готово не промењена [54]. Деловање фемтосекундних импулса на метале и полупроводнике, може да доведе до фотохемијских процеса на површини мете [37]. Уколико се термални и фотохемијски механизми јављају заједно, онда такве процесе називамо фотофизичким.

### 3.6. Топлотна једначина

Као што је разматрано у претходном поглављу, деловање наносекундног ласерског импулса на површину чврстог тела, доводи до структурних промена које су последица раста локалне температуре система. Промена температуре јавља се услед апсорпције ласерског зрачења, и може се израчунавати коришћењем топлотне једначине. У општем случају, температура  $T = T(x, y, z, t)$  је функција просторних координата и времена. Ако занемаримо проток топлоте конвекцијом и термалну радијацију, топлотна једначина која описује пренос топлоте кондукцијом у  $x$  правцу има следећи облик

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q. \quad (18)$$

Овде је  $\rho$  густина,  $c_p$  је специфична топлота на константном притиску,  $x$  је правац у којем посматрамо простирање топлоте у дубини материјала (нормално на површину мете),  $Q$  је снага топлотног извора ( $\text{W}/\text{cm}^3$ ) и  $k$  је коефицијент термалне проводљивости. Уколико се мета релативно креће у правцу паралелном у односу на топлотни извор, релација (18) поприма општији облик

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q, \quad (19)$$

где је  $v$  брзина којом се креће мета релативно у односу на топлотни извор. У многим применама ласера у обради материјала, неопходно је померати мету у односу на ласерски сноп или ласерски сноп у односу на мету. Такође, при већим интензитетима ласерског зрачења долази до испаравања (аблације) материјала, што доводи до померања граничне површине мете брзином  $v$  (слика 3.). Са слике 3. видимо да се ласерски сноп простире у  $x$ -правцу, док је координатни почетак ( $x=0$ ) везан за површину мете која се услед аблације креће брзином  $v$ . Према томе, релација (19) представља облик топлотне једначине који нам омогућава израчунавање топлотних профила у горе наведеним случајевима значајним за интеракцију ласерског зрачења са метом.

Снага топлотног извора током деловања ласерског импулса је описана следећим изразом [34, 56, 57]

$$Q = (1 - R)\alpha I(t)\exp(-\alpha x), \quad (20)$$

који урачунава енергију ласерског зрачења која је апсорбована у материјалу (са коефицијентом апсорпције  $A = 1 - R$ ) по јединици запремине и времена, и која се претвара у топлоту (преко израза  $\alpha I(t)\exp(-\alpha x)$ ).  $R$  и  $\alpha$  су рефлективност и коефицијент апсорпције материјала, респективно.  $I(t)$  је интензитет ласерског зрачења који има временски профил ласерског импулса.

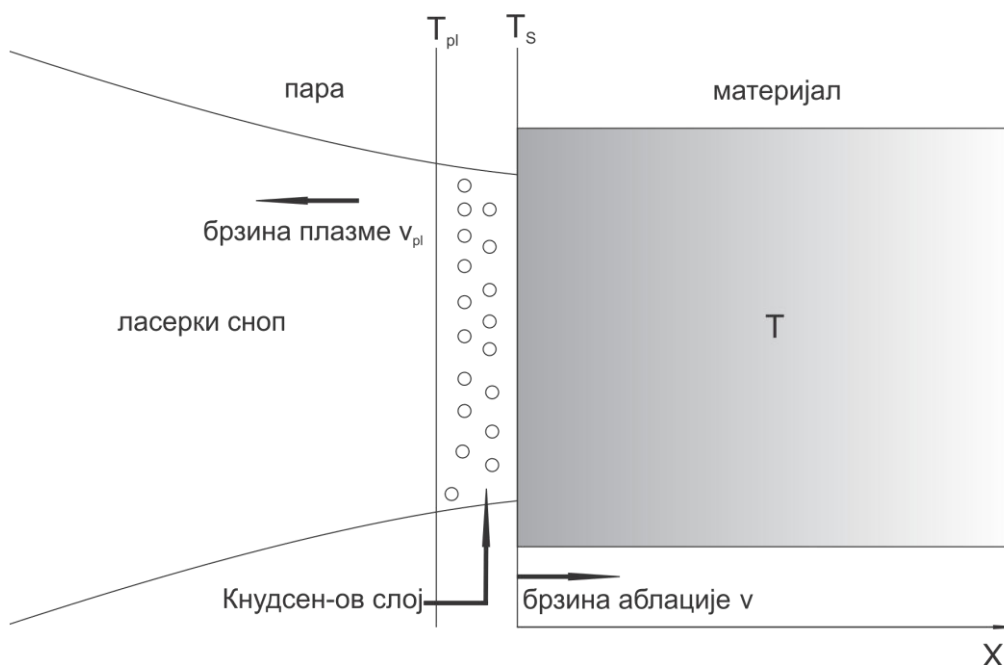
Када температура материјала, услед деловања ласерског зрачења, достигне тачку топљења, долази до фазног прелаза током којег материјал прими одређену количину енергије. Ова енергија се назива латентна топлота топљења  $L_m$ . Израз за латентну топлоту топљења може се укључити у топлотну једначину (релација (19)) на следећи начин [34, 56-58]

$$\rho [c_p + L_m \sigma(T - T_m)] \left( \frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q. \quad (21)$$

$\sigma(T - T_m)$  је гаусовска функција температуре која нам омогућава глатку транзицију између чврстог и течног стања унутар материјала на температури топљења  $T_m$  и може се представити следећом релацијом [56, 58]

$$\sigma(T - T_m, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\Delta^2}\right], \quad (22)$$

где  $\Delta$  има вредности у опсегу од 10-100 К, зависно од температурног градијента [55, 56, 58].



**Слика 3.** Аблација материјала, формирање плазме и ефекат Кнудсен-овог слоја

### 3.7. Испаравање материјала и формирање плазме

Када је интензитет ласерског зрачења довољно висок може доћи до испаравања материјала и као последица овог процеса, формирања густе паре изнад површине мете. Испаравање материјала може се апроксимирати Херц-Кнудсен-овом релацијом, која за максималну брзину испаравања има следећи облик [34]

$$J_{\max} = \frac{p_s(T)}{\sqrt{2\pi M k_b T_s}} \quad (23)$$

$J_{\max}$  је флуks, односно број честица које у јединици запремине и јединици времена, напуштају површину материјала услед испаравања.  $M$ ,  $k_b$ , и  $T_s$  су атомска маса, Болцманова константа и температура површине мете, респективно.  $p_s(T)$  је засићени притисак паре изнад површине мете који се описује Клаузијус-Клапејрон-овом једначином

$$p_s(T) = p_0 \exp \left[ \frac{ML_v}{k_b} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (24)$$

где је  $p_0$  нормални атмосферски притисак (1 atm),  $L_v$  је латентна топлота испаравања и  $T_b$  је температура кључања материјала. Максимална брзина испаравања, тј брзина померања граничне површине је

$$v = \frac{M}{\rho} J_{\max} = \left( \frac{M}{2\pi k_b T_s} \right)^{1/2} \frac{p_s}{\rho} = (1-s) \left( \frac{M}{2\pi k_b T_s} \right)^{1/2} \frac{p_s}{\rho}, \quad (25)$$

где је  $\rho$  густина материјала. Током испаравања материјала, део честица металне паре враћа се на површину мете (кондезује), стога се у релацију (25) уводи коефицијент  $s$  (sticking coefficient) који нам даје однос између броја честица које кондезују и укупног броја честица. Најчешће коришћена вредност за кефицијент  $s$  износи 0.18 [34, 55, 56].

Да би у потпуности описали деловање ласерског зрачења на материјале, неопходно је у разматрање укључити интеракцију ласерског снопа са паром која се формира изнад површине мете. Наиме, испарени атоми напуштају мету на температури  $T_s$ , која мора бити већа од тачке кључања материјала  $T_b$ . На почетку процеса, брзина којом се крећу честице испареног материјала, има не нулту средњу вредност у правцу нормалном на површину мете. После неког времена, као последица судара између испарених честица, пара почиње да се креће

брзином  $v_{pl}$ , при чему расподела брзине постаје добро дефинисана (Максвел-ова расподела). Ова брзина је једнака брзини звука унутар паре и дата је следећом релацијом [34, 55]

$$v_{pl} = \left( \frac{\gamma k_b T_{pl}}{M} \right)^{1/2}, \quad (26)$$

где коефицијент  $\gamma = c_p / c_v \approx 5/3$ , представља однос специфичне топлоте на константном притиску и на константној запремини, на температури плазме  $T_{pl}$ . Ова трансформација из неравнотежне у равнотежну Максвел-ову расподелу дешава се у веома танком слоју који називамо Кнудсен-ов и који износи неколико дужина средњег слободног пута честица (слика 3.). Услед ширења паре изнад Кнудсен-овог слоја, температура  $T_{pl}$  и густина честица у пари  $n_{pl}$  имају мање вредности од равнотежних [34, 55]

$$T_{pl} = 0.67T_s; n_{pl} = 0.31 \frac{p_s}{k_b T_s}. \quad (27)$$

Пара која се ствара на површини мете делимично апсорбује упадне фотоне што за последицу има смањен интензитет ласерског зрачења на површини материјала (plasma shielding effect). Апсорпција ласерског зрачења од стране паре, углавном је одређена инверзним заковним механизмом (inverse Bremsstrahlung), чији апсорпциони коефицијент има следећи облик [34, 55, 59]

$$\alpha_{pl} (cm^{-1}) = 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 n_e^2 \sqrt{T_{pl}} \left[ 1 - \exp(-hc / \lambda k_b T_{pl}) \right], \quad (28)$$

где  $n_e$  представља густину електрона. Густину електрона можемо одредити помоћу релације за  $n_{pl}$  и степена јонизације  $x_i$ , који добијамо из Саха једначине

$$\frac{x_i^2}{1-x_i} = \frac{2g_i}{g_a n_{pl}} \left( \frac{2\pi m_e k_b T_{pl}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_i}{k_b T_{pl}} \right). \quad (29)$$

Величине  $g_i$  и  $g_a$  представљају дегенерацију стања јона и атома, респективно, док је  $E_i$  енергија јонизације. Како је степен јонизације дат изразом  $x_i = n_e/n_{pl}$ , јасно је да из ове релације можемо једноставно одредити густину електрона која нам је потребна за израчунавање апсорпционог коефицијента  $\alpha_{pl}$ . Овде треба нагласити да је релација (31) примењива само у случају када је  $n_e = n_i$ , односно када је број електрона  $n_e$  и јона  $n_i$  у плазми једнак. Овај услов је задовољен за интензитета ласерског зрачења који су  $\leq 10^{-9} \text{ W/cm}^2$ .

Због апсорпције упадних фотона у плазми, ласерски импулс који стигне до површине мете има мању енергију, због чега је неопходно урадити корекцију израза за топлотни извор (релација(20)) на следећи начин

$$Q = (1-R)\alpha I(t)\exp(-\alpha x)\exp\left( -\int_0^t \alpha_{pl} v_{pl} dt \right). \quad (30)$$

Овде је  $t$  време интеграције које је упоредиво са дужином трајања ласерског импулса. Релације (21), (22), (24), (25) и (30) нам омогућавају да израчунавамо температурске профиле и брзину (или дубину) аблације. Ове једначине могуће је решавати нумерички, коришћењем методе коначних елемената [60] која је укратко описана у следећем поглављу.

### **3.8. Нумеричко израчунавање температурских профила методом коначних елемената**

Метод коначних елемената је нумеричка техника за решавање парцијалних диференцијалних једначина [60]. Наиме, већина физичких процеса описана веома сложеним парцијалним диференцијалним једначинама чије решење је тешко или немогуће добити у аналитичком облику. Уколико испитивани систем има сложен

геометријски облик, аналитичка решења нису могућа, због чега се користе нумеричке методе. Метод коначних елемената заснива се на подели структуре коју посматрамо на одређен коначан број подобласти (елемената), које су међусобно повезане чворовима (nodes). Предност поделе сложене структуре у већи број мањих елемената је у једноставнијој анализи система. Парцијалне диференцијалне једначине којима се описују физички процеси у случају сложених система, поделом система на мање елементе, могу се апроксимирати одређеним бројем алгебарских једначина за процесе који се не мењају током времена, или обичним диференцијалним једначинама за прелазне процесе. Ове једначине се даље решавају нумеричким техникама а добијена решења се односе на чворове (nodes) структуре. Вредности за тражену физичку величину унутар елемената, могу се одредити на основу вредности у чворовима структуре.

За успешно израчунавање температурских профила неопходно је поред успостављања одговарајућих математичких релација (релације (21), (22), (24), (25) и (30)) и поделе структуре на мање елементе, дефинисати почетне и граничне услове. На почетку озрачивања мете, претпоставља се да је материјал на собној температури, тако да је почетни услов дат следећом релацијом

$$T(x, t = 0) = T_0 = 293 \text{ K}, \quad (31)$$

где је  $T_0$  собна температура. Гранични услови на површини мете су [55]

$$T(x = 0, t) = T_s(t), \quad k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = L_v \rho v + \sigma \varepsilon (T_s^4 - T_0^4), \quad (32)$$

где су  $\sigma$  и  $\varepsilon$  Штефан-Болцманова константа и емисивност материјала, респективно. Израз  $L_v \rho v$  означава енергијски флуks ( $\text{J}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ) који одређује површинско испаравање материјала током ласерског импулса, док  $\sigma \varepsilon (T_s^4 - T_0^4)$  представља губитке услед термалне радијације.

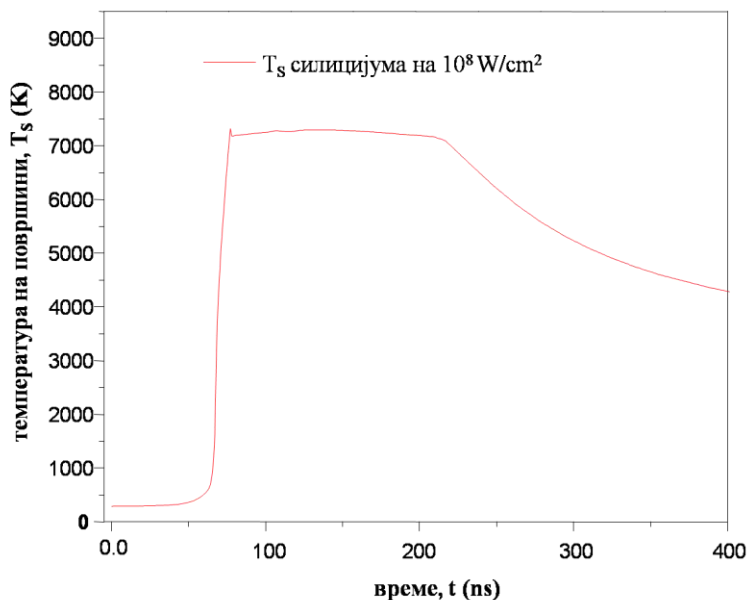
Једначине (21), (22), (24), (25) и (30), заједно са почетним (релација (31)) и граничним условима (релација (32)), су решаване у COMSOL Multiphysics

софтверу. Модел је креиран у *Heat transfer* и *Moving mesh* модулу. Унутар *Heat transfer* модула је изабран *Heat transfer in solids* интерфејс, који нам омогућава да систему доделимо основне математичке релације (релације (21), (25) и (30)). Помоћу *Moving mesh* модула можемо пратити померање граничне површине мете, која се услед аблације креће брзином  $v$ . Како је температура временски зависна величина, процес је анализиран као прелазни (временски зависан) у *Time Dependent* моду.

Модел је примењен на комадном узорку материјала (силицијум), на температурама блиским критичној тачки (поглавље 3.9., слика 4.). Детаљан приказ нумеричког модела за Al(Ni)/Ti вишеслојне системе дат је у поглављу 3.10.

### 3.9. Процеси на температурама блиским критичној тачки $T_c$

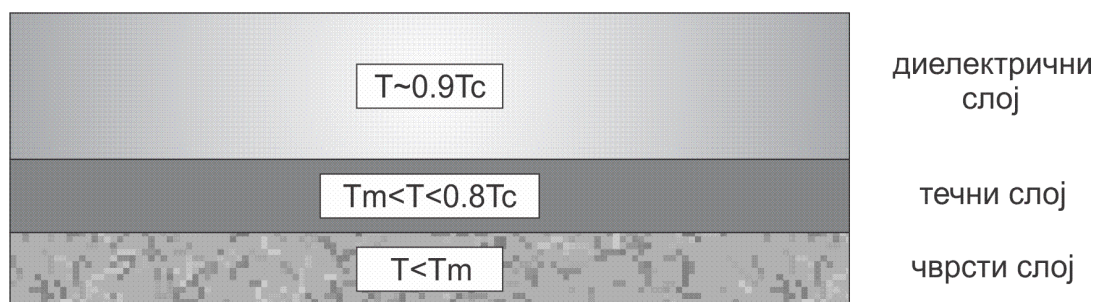
Загревање материјала од стране ласерског зрачења доводи до пораста температуре мете, као што је у случају силицијума приказано на слици 4.



Слика 4. Нумеричка симулација температуре на површини силицијума, услед деловања ласерског зрачења, која је урађена на основу модела објашњеног у поглављима 3.6, 3.7 и 3.8



Као што видимо са слике 4., раст температуре је константан све до вредности које су блиске термодинамичкој критичној температури  $T_c$  (за Si 7925 K) која представља максималну вредност температуре изнад које супстанца не може да постоји у течном стању, односно, налази се у гасовитом стању без обзира на вредност притиска. За нумеричко израчунавање температурних профила значајно је да се у опсегу од  $0.8T_c$  до  $0.9T_c$ , оптичке и термофизичке особине материјала драстично мењају. Рефлективност материјала  $R$  опада на 20% од вредности на собној температури [61, 62], док вредност апсорпционог коефицијента  $\alpha$  постаје занемарљиво мала [61, 63]. Такође, и коефицијент топлотне проводљивости  $k$  значајно опада [61], што све заједно доводи то тога да материјал постаје готово транспарентан и слабо апсорбујући за ласерско зрачење. Овај феномен први је уочио Ватанов [61], који је предвидео да пад у вредностима  $R$ ,  $\alpha$  и  $k$  код већег броја проучаваних метала потиче услед велике редукције густине електрона. Као последицу имамо да у близини критичне температуре, течни (истопљени) метал постаје полутранспарентан и има особине сличне диелектрику. Упадно ласерско зрачење може да продире дубље унутар материјала због повећане транспарентности и на тај начин формира додатни слој на површини истопљеног материјала (слика 5.).



**Слика 5.** *Формирање диелектричног полутранспарентног слоја на температурама блиским критичној тачки*

Ласерски индукована транспаренција одговорна је за сатурацију температуре мете која је приказана на слици 4. Када температура достигне вредност од  $0.9 T_c$ , нагле

промене у оптичким и термалним карактеристикама доводе до тога да је даљи раст температуре површине мете значајно успорен.

Брзина аблације која је дата Херц-Кнудсен-овом једначином је примењива при нижим интензитетима ласерског зрачења, односно у случајевима када је нормално испаравање доминантан механизам током аблације материјала. Под нормалним испаравањем подразумевамо прелаз из течног стања у гасовито на температурама испод критичне тачке  $T_c$ . У овом случају, релација (25) нам одређује брзину кретања граничне површине између течне и гасовите фазе, и помоћу ње можемо израчунати дубину аблације унутар материјала. Током ласерског загревања, површина материјала може достићи температуру значајно вишу од тачке кључања  $T_b$ , што води ка стварању суперзагрејаног, метастабилног течног слоја [64, 65]. Када температура достигне вредност блиску критичној, долази до стварања нуклеуса (сфера паре унутар течности) процесом хомогене нуклеације [64]. Ова појава се назива фазна експлозија (експлозивно кључање). На температури од  $0.9T_c$ , значајан број нуклеуса је већ формиран, што може да доведе до експлозивног прелазу из метастабилног течног слоја у мешавину паре и капљица течности [66]. Да би дошло до ове промене, поред температуре неопходно је и одређено време да нуклеуси достигну критичну величину [67, 68]. Фазна експлозија може постати кључни механизам током аблације [66, 69], а праћена је изненадним скоком дубине аблације на одређеним вредностима интензитета ласерског зрачења, тако да постоје бројне експерименталне потврде овог феномена у наносекундном [70-73] и пикосекундном [74, 75] временском интервалу. Постоје назнаке да се овај феномен јавља и у фемтосекундном временском интервалу [76]. Ако је током аблације материјала фазна експлозија доминантан процес, онда релација (25) више није важећа, а дубина аблације се одређује нумеричким симулацијама базираним на молекуларној динамици [77-84].

### 3.10. Нумерички модел за Al(Ni)/Ti вишеслојне системе

У претходна четири поглавља дат је приказ основних физичких процеса које је неопходно узети у разматрање током интеракције ласерског зрачења са металима и полупроводницима, где смо претпоставили да је у питању хомогени комадни узорак материјала. У случају сложених структура, као што су метални слојеви нанометарских дебљина, математичке релације које описују физичке процесе морају бити у одређеној мери кориговане. У овом поглављу, приказаћемо нумерички модел који смо користили за израчунавање температурних профила и дубине аблације на Al(Ni)/Ti системима [85, 86].

Модел је комплексан и укључује неколико међусобно повезаних процеса као што су: загревање материјала, фазни прелази (топљење и испаравање) и интеракција ласерског зрачења са паром која се формира изнад површине мете. У моделу се узимају у обзир особине материјала које су зависне од температуре, посебно на температурама блиским  $T_c$ . Главни физички процес којим се описује аблација материјала у моделу је нормално испаравање.

Полазна основа једнодимензионалног модела је топлотна једначина, која је у кординатном систему везаном за површину мете дата релацијом (21). Релацију (21) ћемо због прегледности још једном навести:

$$\rho [c_p + L_m \sigma (T - T_m)] \left( \frac{\partial T}{\partial t} - v_{rec} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q. \quad (33)$$

У нумеричком моделу, термичке особине Al(Ni)/Ti слојева су дате у зависности од температуре. Наиме, на вишим интензитетима ласерског зрачења, када температура материјала достиже вредност блиску критичној тачки, долази до брзе аблација танких слојева (поглавље 5.3.1.). У овом случају, утврђено је да термичке особине Al, Ni и Ti утичу у много мањој мери на резултате нумеричке симулације у поређењу са оптичким особинама. Због ове чињенице, термичке особине свих Al(Ni)/Ti слојева су усредњаване чиме је скраћено време потребно за израчунавање температурних профила и дубине аблације. Пошто су код наших

узорака дебљине појединачних слојева једнаке, то значи да су специфична топлота, топлотна проводљивост и густина Al(Ni)/Ti слоја једнаке средњој вредности ових величина за Al(Ni) и Ti:

$$\rho_{Al(Ni)/Ti} = \frac{\rho_{Al(Ni)} + \rho_{Ti}}{2}, \quad c_{p_{Al(Ni)/Ti}} = \frac{c_{p_{Al(Ni)}} + c_{p_{Ti}}}{2}, \quad k_{Al(Ni)/Ti} = \frac{k_{Al(Ni)} + k_{Ti}}{2}. \quad (34)$$

На нижим вредностима интензитета ласерског зрачења, када аблација материјала није доминантан процес, термичке особине материјала су дате за сваки слој засебно.

Топлотни извор дефинисан је релацијом (32), коју због прегледности још једном наводимо:

$$Q = (1 - R)\alpha I(t)\exp(-\alpha x)\exp\left(-\int_0^t \alpha_{pl} v_{pl} dt\right). \quad (35)$$

$R$  и  $\alpha$  су рефлективност и апсорбциони коефицијент алуминијума (никла), титана и силицијума зависно од положаја унутар мете. Рефлективност и апсорпциони коефицијент нису усредњавани и дати су за сваки слој засебно. Брзина аблације изражава се преко Херц-Кнудсен-ове релације (релација (25)) за флукс честица које напуштају површину током испаравања материјала. Херц-Кнудсен-ова релација заједно са Клаузијус-Клапејрон-овом једначином (релација (24)) за притисак засићене паре, у случају вишеслојних система има следећи облик [55]

$$v_{rec} = \sum_i C_i (1 - s) \sqrt{\frac{M_i}{2\pi k T_s}} \frac{p_0}{\rho_i} \exp\left[\frac{M_i L_{vi}}{k} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s}\right)\right] = v_{Al(Ni)} + v_{Ti} + v_{Si}. \quad (36)$$

$M_i, \rho_i, L_{vi}$  и  $T_{bi}$  су атомске масе, густине, латентне топлоте испаравања, температуре кључања за алуминијум (никл), титан и силицијум.  $v_{Al(Ni)}, v_{Ti}, v_{Si}$  су компоненте брзине аблације за Al(Ni), Ti и Si.  $C_i$  је удео појединачних

елемената (Al(Ni), Ti и Si) у флуксу металне паре изнад површине мете, за које важи релација

$$C_{Al(Ni)} + C_{Ti} + C_{Si} = 1. \quad (37)$$

У нумеричком моделу, претпоставили смо да током аблације Al(Ni)/Ti слојева вредности  $C_i$  остају константне:  $C_{Al(Ni)} = C_{Ti} = 1/2$  и  $C_{Si} = 0$ . Када почне аблација силицијума, вредности  $C_{Al(Ni)}$  и  $C_{Ti}$  линеарно опадају, док  $C_{Si}$  расте пропорционално дубини аблације. Почетни услов је дат релацијом (26)

$$T(x, t = 0) = T_0 = 293 \text{ K}, \quad (38)$$

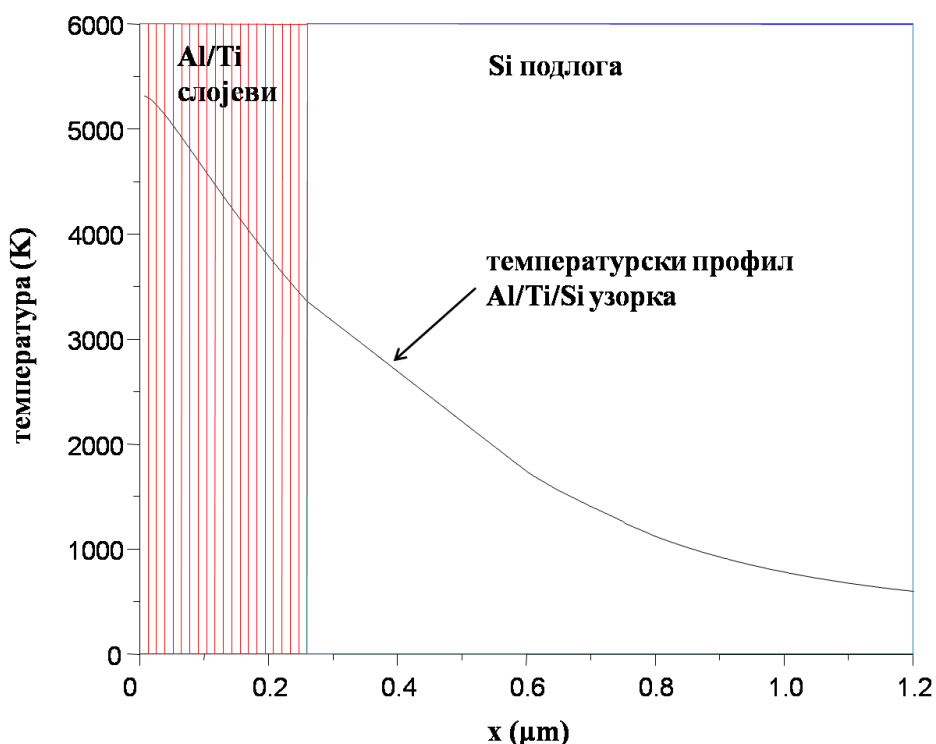
док код граничних услова мора се узети у обзир вишеслојност структуре, па је њихов облик следећи

$$T(x = 0, t) = T_s(t), \quad (39)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = L_{vAl(Ni)} \rho_{Al(Ni)} v_{Al(Ni)} + L_{vTi} \rho_{Ti} v_{Ti} + L_{vSi} \rho_{Si} v_{Si} + \sigma \varepsilon (T_s^4 - T_0^4).$$

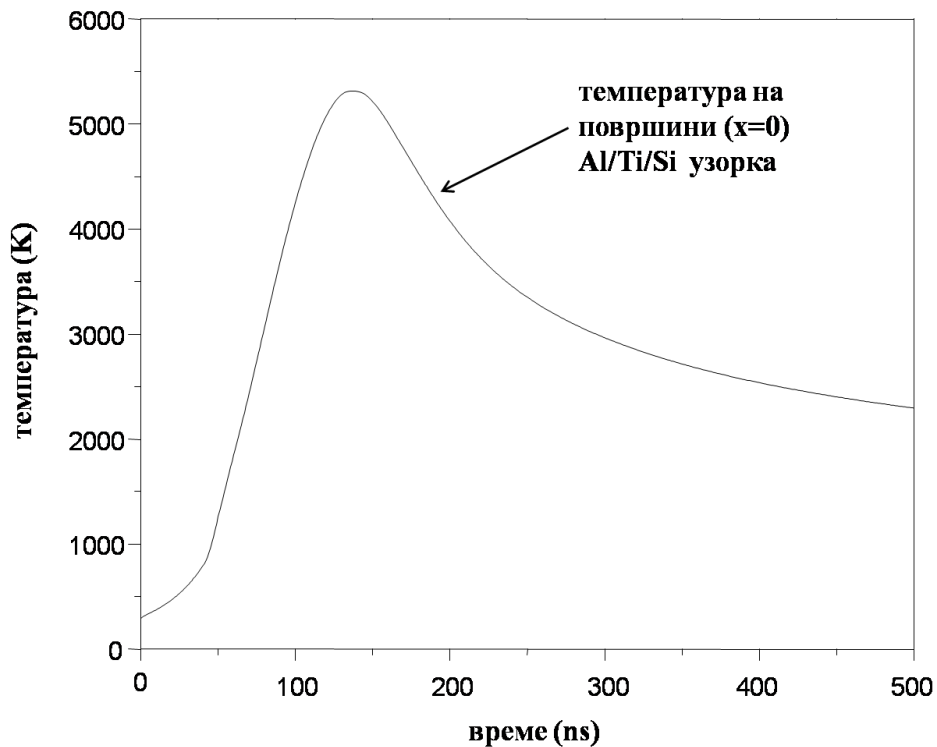
Парцијална диферцијална једначина (33), заједно са једначинама (35) и (36), је решена методом коначних елемената у COMSOL multyphysics софтверу. Геометрија структуре је изабрана тако да је вишеслојни систем (Al(Ni)/Ti)/Si подељен на два домена, металне танке слојеве (Al(Ni)/Ti) и Si подлогу. (Al(Ni)/Ti) слојеви се састоје од елемената чија дужина износи 1nm, док је Si подлога подељена на елементе дужине 10 nm. Временски оквир у коме је посматрана интеракција ласерског зрачења и материјала износио је ~500 ns са временским кораком од 1ns. У овом временском оквиру обухваћени су сви важни физички процеси који се јављају током интеракције. Време потребно рачунару (2GB RAM меморије и 2.20 GHz брзина процесора) за израчунавање температурског профила и дубине аблације износи ~ 15 min. Подаци неопходни за симулацију, као што су оптичке и термо-физичке особине материјала (Al, Ni, Ti и Si), преузети су из литературе [34, 55, 63, 75, 87-93] и представљени су у табелама I-IV. које се налазе у Прилогу А.

На једном примеру ћемо детаљније описати начин приказивања температурских профила  $T(x,t)$  у COMSOL multyphysics софтверу. Нумеричка симулација је урађена за вишеслојни систем који се састоји од десет наизменичних слојева Al и Ti. Дебљина појединачног слоја је 13 nm, док је интензитет ласерског зрачења износио  $2.4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$  а дужина трајања ласерског импулса 100 ns. Вредности за дебљину слоја и ласерски интензитет су исте као у експерименту. Како је температура материјала функција која је зависна од просторне координате и времена  $T(x,t)$ , решавањем парцијалне диферцијалне једначине (33), заједно са једначинама (35) и (36), добијају се температурски профили који су приказани на сликама 6. и 7. На слици 6. представљена је температура узорка  $T(x)$  у тренутку  $t=140 \text{ ns}$  од почетка ласерског импулса. Температуру материјала могуће је приказати и у било којем другом тренутку са задатим временским кораком који је у нашем случају износио 1 ns.



**Слика 6.** Температурски профил Al/Ti/Si узорка у зависности од позиције  $x$  у тренутку  $t=140 \text{ ns}$ .

Други начин приказивања температурских профила дат је на слици 7. У овом случају је приказана промена температуре током времена  $T(t)$  на површини Al/Ti/Si узорка ( $x=0$ ). Временску промену температуре  $T(t)$  могуће је пратити и у другим позицијама унутар материјала.



Слика 7. Временска промена температуре на површини ( $x=0$ ) Al/Ti/Si узорка.

### 3.11. Физички процеси у фемто- и пикосекундном временском интервалу

У поглављу 3.5 смо нагласили, да су током интеракције фемто- и пикосекундних ласерских импулса са металима, топлотни процеси мање изражени због тога што је дужина трајања импулса краћа од времена термализације екситационе енергије. Код фемтосекундних импулса топлотна проводљивост може да се занемари, док је дубина продирања топлоте упоредива са оптичком дужином продирања  $z = 1/\alpha$ . Због ове чињенице, ласерска аблација материјала може да се посматра као директан прелаз из чврстог у гасовито стање.

У случају пикосекундних импулса, процеси као што су топлотна проводљивост и апсорпција фотона од стране плазме (plasma shielding), значајно су смањени у поређењу са наносекундним импулсима. Ова особине омогућава примену фемто- и пикосекундних ласера у прецизној обради материјала [94-97].

Да би описали интеракције фемто- и пикосекундних ласерских импулса са материјалима користи се двотемпературски дифузни модел који су предложили М. И. Каганов и др. [98] и S. I. Anisimov [99]. Током деловања ласерског импулса, упадни фотони су апсорбовани од стране слободних електрона, што доводи до температурне неравнотеже између подсистема електрона који се брзо загревају, и решетке. Апсорбована енергија се прво преноси између електрона (време термализације од 10 fs до 1 ps), а затим између електрона и кристалне решетке чије је време термализације значајно спорије и износи од 1 ps до 100 ps. Услед преноса енергије са електрона на решетку, температура електрона ће да опада док температура решетке расте, све док не дођу у стање температурне равнотеже. Постајање два подсистема (електрони и решетка) који су описани температурама  $T_e$  и  $T_r$ , узима се у разматрање у двотемпературном моделу. У овом моделу једначине за проток топлоте имају следећи облик [98, 99]

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - \Gamma(T_e - T_r) + Q, \quad (40)$$

$$C_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = \Gamma(T_e - T_r). \quad (41)$$

где су  $C_e$  и  $C_r$  топлотни капацитети по јединици запремине ( $J/m^3K$ ) за подсистеме електрона и решетке, респективно.  $\Gamma$  је константа за електрон-фононску спрегу која одређује брзину трансфера енергије између електрона и решетке [100].

Ако је температура  $T_e$  знатно мања од Фермијеве температуре  $T_F = E_F / k_b$ , онда је топлотни капацитет подсистема електрона  $C_e$  једнак [100, 101]



$$C_e = \frac{\pi^2 n_e}{2} \left( \frac{k_b T_e}{E_F} \right) k_b, \quad (42)$$

док је константа топлотне проводљивости електрона  $k_e$  једнака

$$k_e = k \frac{T_e}{T_r}. \quad (43)$$

$k$  је нормална топлотна проводљивост метала. Једначине (40) и (41) могуће је решити само нумерички.

У случају наносекундних импулса температуре подсистема електрона и решетке су једнаке  $T_e = T_r = T$ , тако да се једначине (40) и (41) своде на израз

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q, \quad (44)$$

који је идентичан релацији (18), где је  $C = \rho c_p$ .

Двотемпературски дифузни модел представља општи модел којим се може описати интеракција ласерског зрачења са материјалима без обзира на дужину трајања ласерског импулса. Модели који описују деловање наносекундног ласерског импулса са метом (нпр. модел у поглављу 3.10.) су гранични случајеви двотемпературског модела, у којима се због дужине трајања импулса претпоставља да је дошло до топлотне равнотеже између подсистема електрона и решетке.

## 4. Експерименталне методе и технике

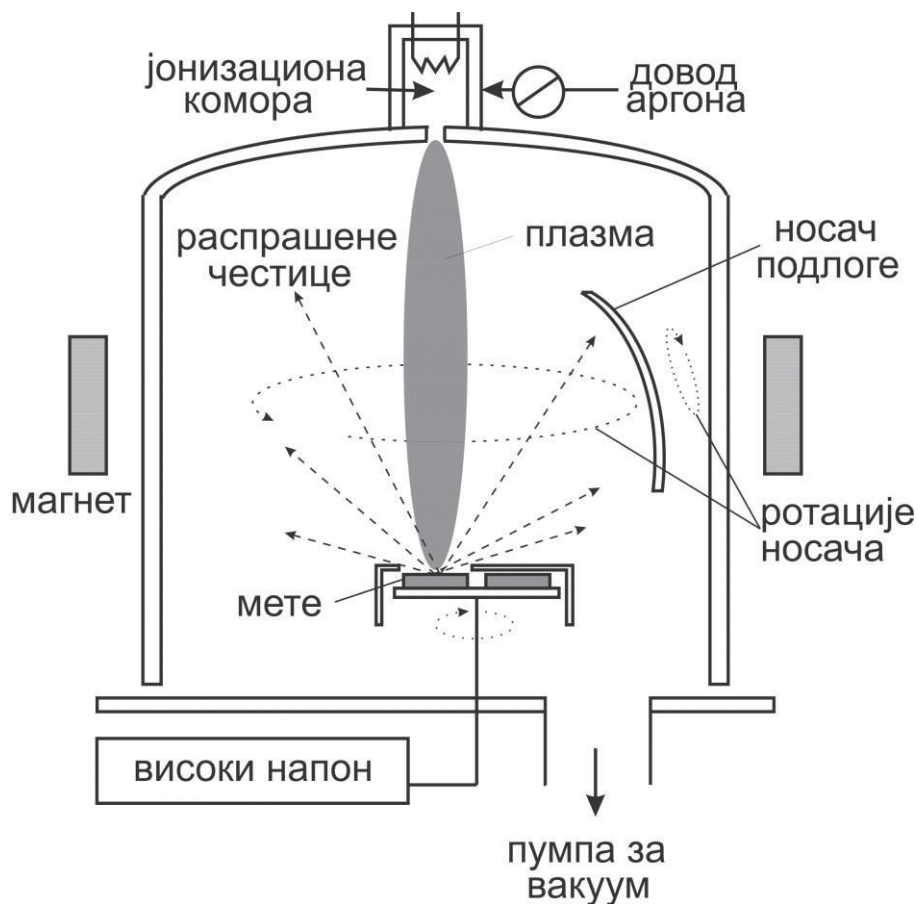
Током експерименталног рада коришћен је већи број метода и уређаја за припрему, озрачивање и анализу узорака. За депоновање металних танких слојева користили смо методу катодног распрашивања. Озрачивање узорака у различитим срединама (ваздух, вода и алкохол), урађено је Er:glass и Nd:YAG ласерима. За анализу морфолошких промена на површинама, које су настале услед дејства ласерског зрачења са Al/Ti и Ni/Ti вишеслојним системима, користили смо оптичку микроскопију и скенирајућу електронску микроскопију (FE-SEM, field emission-scanning electron microscopy). Структурне промене и анализа хемијског састава узорака после озрачивања, одређена је енергијски разлучивом (дисперзивном) спектроскопијом (EDS, energy dispersive spectroscopy), спектрометријом Радерфордовога повратног расејања (RBS, Rutherford backscattering spectrometry) и методом емисије рендгенских зрака који су индуковани честицама (PIXE, Particle Induced X-Ray Emission). Профилометар је коришћен за одређивање дубине и запремине модификованог подручја на узорку.

### 4.1. Депоновање Al(Ni)/Ti танких слојева

За депоновање Al/Ti и Ni/Ti танких слојева користи се уређај који ради на принципу распрашивања атома мете бомбардовањем енергетским честицама и депоновањем распршеног материјала на одговарајућу подлогу (Balzers Sputtron II). Шематски приказ уређаја дат је на слици 8.

Уређај се састоји од јонизационе коморе, у коју се упушта радни гас, и коморе за распрашивање. Као радни гас користи се аргон, који се прво јонизује, а затим се његови јони уз помоћ магнета који се налазе изван коморе усмеравају ка мети. У јонизационој комори налази се влакно које је направљено од танталске жице и кроз коју протиче струја од 70 до 90 А. Због загревања влакна долази до емисије електрона и јонизације радног гаса. Како се јонизациона комора налази на позитивном потенцијалу, позитивно наелектрисани јони аргона улазе у комору за распрашивање и помоћу спољашњих магнета се усмеравају ка носачу мете. На носач мете доводи се негативан потенцијал, чиме се јони из плазменог стуба убрзавају довољно да дође до распрашивања мете. Између материјала који се

распрашује и подлоге постоји разлика потенцијала тако да мета има улогу катоде, док аноду представља подлога која се хлади. Материјал избачен са мете депонује се на подлози и формира танак слој. Носач подлоге може да ротира око сопствене осе и око осе коморе, чиме се обезбеђује да дебљина депонованог слоја буде униформна.



Слика 8. Шема уређаја Balzers BA 510

Материјали за распрашивање су 99,9% чист Al, Ni и Ti, док се као подлога користила плочица монокристалног силицијума (Si (100)). Да би се уклониле нечистоће и оксиди са површине, силицијумске плочице се чисте у разблаженој флуороводоничној киселини и испирају у дестилованој води, пре уношења у комору за депоновање. У комору се истовремено уносе материјали за распрашивање (Al, Ni и Ti) тако да су услови при којима долази до депоновања слојева једнаки. Одабир материјала који ће да се депонује врши се шатером и

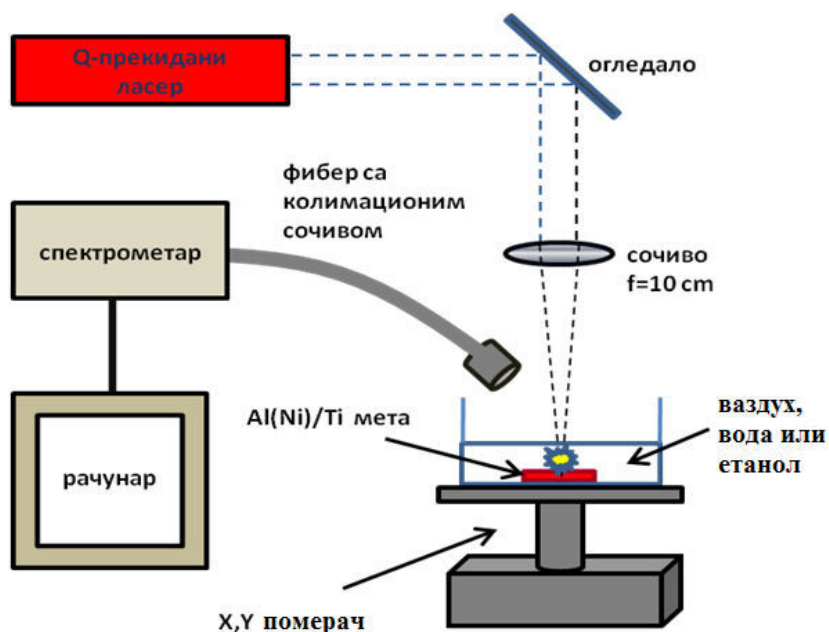
ротирацијом држача мете (слика 8.). На подлогу се наизменично депонује прво слој Ti, па затим Al или Ni (слика 9.). На овај начин се добијају комплексне вишеслојне структуре где је дебљина једног слоја од 10 nm до 22 nm, док је укупан број слојева у унтервалу од 10 до 20. Дебљина слојева се контролише временом депоновања.



Слика 9. Вишеслојни системи Al(Ni)/Ti добијени методом катодног распршивања.

#### 4.2. Експериментална поставка за ласерску модификацију танких слојева

Експериментална поставка (слика 10.) састоји се од наносекундног ласера, система за фокусирање ласерског снопа, X,Y померача мете и спектрометра.



Слика 10. Експериментална поставка за озрачивање узорка

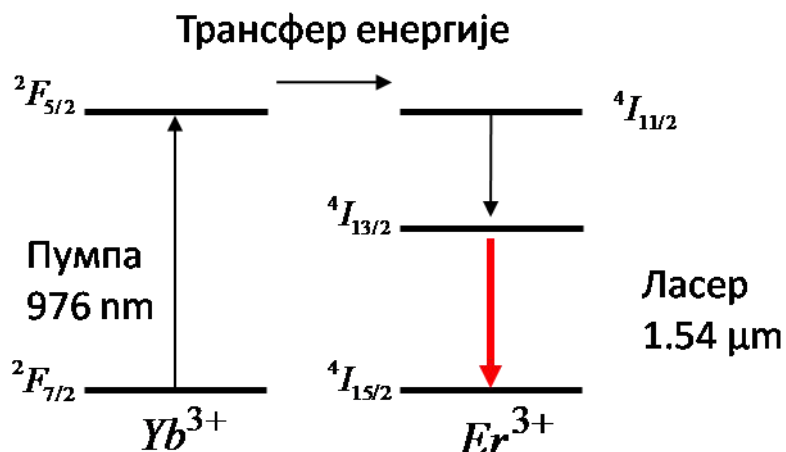
Озрачивање узорака извршено је ласерским зрачењем на више таласних дужина (1540 nm, 1064 nm, 532 nm и 1064/532 nm), у три средине (ваздух, вода и етанол), при различитим вредностима интензитета зрачења. Фокусирање ласерског снопа остварено је сочивом жичне даљине  $f=10\text{cm}$ , које се налази у држачима који омогућавају прецизно померање сочива дуж правца простирања снопа. Померањем сочива добија се различита величина спота, а самим тим, и различит интензитет ласерског зрачења на површини мете. Мета је смештена на X,Y померачу чиме је омогућен избор области на површини узорка. Циљ експеримента је одређивање утицаја различитих таласних дужина и средине на морфолошке и хемијске промене које су изазване на металним танким слојевима.

**Ласер на бази ербијумом допираног стакла (Er:glass).** Er:glass ласер емитује зрачење на 1540 nm у инфрацрвеној области електромагнетног спектра. Иако му ефикасност није импресивна у поређењу са неким другим чврстотелним ласерима (нпр. Nd:YAG ласер), Er:glass ласер се може успешно применити за модификацију танких металних слојева. Таласна дужина ласера је 1540 nm и спада у групу безбедних за очи, што га чини атрактивним за примене у медицини [102-104] и даљинарима [105].

Активна средина, ербијумом допирано фосфатно или силикатно стакло, може бити побуђивана бљескалицама или ласерским диодама. Због слабе апсорпције побудног зрачења од стране ербијумових јона, активна средина мора бити додатно допирана јонима итербијума ( $\text{Yb}^{3+}$ ) да би ласер радио на собној температури и имао задовољавајућу ефикасност [105, 106]. Предност стакла у односу на кристалне материјале који се користе као активна средина, је могућност израде ласерских штапића великих димензија чиме се повећава излазна снага ласера. Истовремено, стакло као активна средина је једноставано за производњу и оптичке карактеристике су му веома добре.

Релевантни енергетски нивои за рад ласера су приказани на слици 11. Побудно зрачење је апсорбовано од стране итербијумових јона, који имају апсорпционе линије између 900 nm и 1000 nm, а ексцитација се даље пренеси на ербијумове јоне. Зрачење бљескалице или ласерске диоде пумпа  ${}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$  прелаз итербијумових јона  $\text{Yb}^{3+}$ . Због доброг преклапања између горњег нивоа

итербијумових и ербијумових јона, побуђени  $\text{Yb}^{3+}$  јони врше трансфер енергије са  ${}^2F_{5/2}$  нивоа на  ${}^4I_{11/2}$  ниво. Затим, ербијумови јони  $\text{Er}^{3+}$  мултифононском релаксацијом прелазе на горњи ласерски ниво  ${}^4I_{13/2}$ , а ласерска емисија на 1540 nm одвија се између  ${}^4I_{13/2}$  -  ${}^4I_{15/2}$  прелаза.



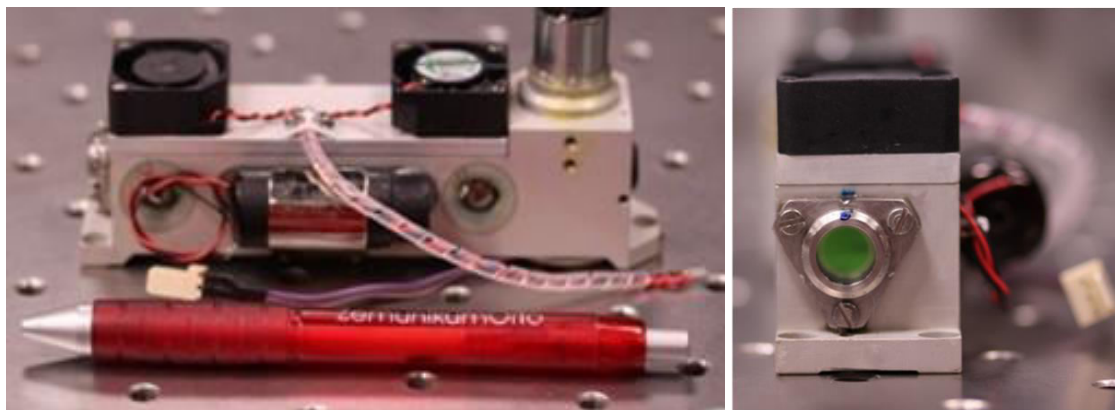
**Слика 11.** Шема релевантних енергетских нивоа у *Er:glass* ласеру

Време живота горњег ласерског нивоа износи око 8 ms, што га чини веома погодним за ласерску емисију а истовремено одређује и време побуде активне средине које мора бити истог реда величине (минимално 1 ms). Доњи ласерски ниво  ${}^4I_{15/2}$  је веома близу основном нивоу ербијумових јона, због чега *Er:glass* ласер има особине ласера са три нивоа. Системи са три нивоа имају висок праг за осциловање, јер већ на собној температури доњи ласерски ниво је у одређеној мери насељен. Приликом рада са *Er:glass* ласером на већим учестаностима, долази до загревања активне средине и повећане насељености доњег ласерског нивоа што негативно утиче на карактеристике ласера. Излазна енергија се смањује и неопходно је обезбедити адекватно хлађење система.

Уколико се *Er:glass* ласер побуђује бљескалицама, ефикасност система може бити побољшана допирањем активне средине јонима хрома  $\text{Cr}^{3+}$  заједно са итербијумом.  $\text{Cr}^{3+}$  јони апсорбују зрачење у видљивом делу спектра на 450 nm и 640 nm, а емитују на 760 nm, што омогућава пренос енергије са јона хрома на  ${}^4I_{11/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  нивое. Развојем *InGaAs* ласерских диода, које емитују између 900 nm и 1000 nm, омогућено је директно побуђивање  ${}^2F_{5/2}$  нивоа итербијумових јона. Овим

начином побуде активне средине, ефикасност Er:glass ласера може бити значајно побољшана [105, 107, 108].

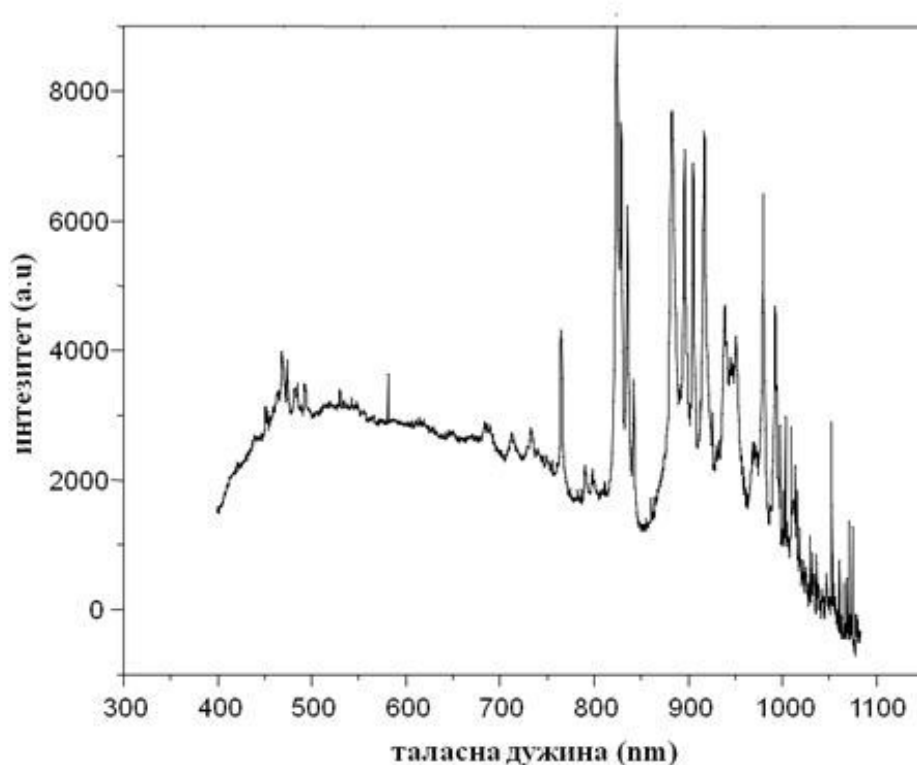
Er:glass ласер је развијен у нашој лабораторији у сарадњи са фирмом Сензор ИНФИЗ за потребе експеримента и приказан је на слици 12. Активна средина ласера је ербијумом, итербијумом и хромом допирано стакло (QE-7S), које је произведено од стране фирме KIGRE. Концентрације ербијумових, итербијумових и јона хрома износе  $1.3 \times 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ ,  $1.8 \times 10^{21} \text{ 1/cm}^3$  и  $1 \times 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ , респективно. Укупна дужина активне средине износи 40 mm, док је пречник 3 mm. Побуда ласера остварена је ксенонском бљескалицом бљескалицом домаће производње (Институт за физику), која има следеће карактеристике: укупна дужина износи 100 mm, међуелектродно растојање је 40 mm и притисак унутар бљескалице износи 450 Torr-а. Пошто се ербијумом допирано стакло одликује израженом апсорпцијом зрачења на таласној дужини од 1540 nm, а да би се избегли губици током оптичког пумпања, неопходно је да међуелектродно растојање бљескалице буде дужи од ласерског штапића чиме се обезбеђује побуда читаве запремине активне средине. Током израде ласера активна средина и бљескалица су смештене у комору (кружног облика) са рефлективним зидовима. Растојање између активне средине, бљескалице и коморе са рефлективним зидовима је веома мало и на тај начин је омогућена ефикасна побуда система.



**Слика 12.** Er:glass ласер развијен у Институту за физику

Јонизовање гаса унутар бљескалице је остварено методом спољашњег окидања [105, 109]. Овај метод је најчешће коришћен и заснива се на довођењу високог напона (5kV-20kV) на крајеве металне жице која је обмотана око

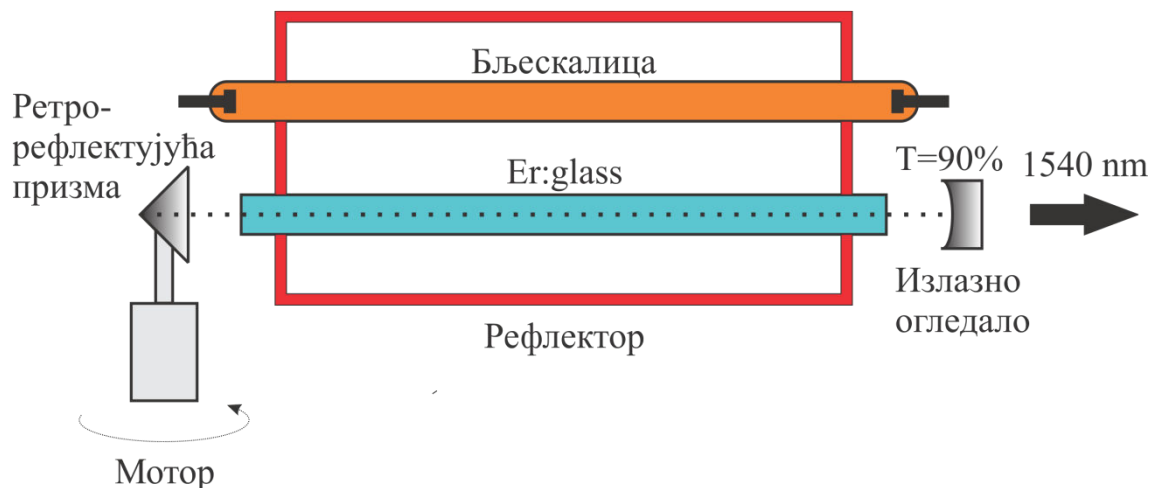
бљескалице. Напон од неколико киловолти доводи до почетног јонизовања гаса унутар лампе и стварања проводне зоне између електрода. Импеданса нагло опада чиме је омогућен пролаз струјног импулса кроз лампу помоћу кола за пражњење [105, 109]. Систем за пражњење се састоји од кондензатора и завојнице за формирање импулса, и сврха му је стварање струјног импулса који ће довести до интензивног јонизовања гаса унутар бљескалице. Капацитет и максимални напон кондензатора износе  $C=120 \mu\text{F}$  и  $U=800 \text{ V}$ , респективно, док је индуктивност завојнице  $L=300 \mu\text{H}$ . Вредности  $C$ ,  $U$  и  $L$  изабране тако да ширина струјног импулса кроз бљескалицу износи приближно  $1\text{ms}$ . Јонизовани гас емитује зрачење чије је спектар приказан на слици 13.



**Слика 13.** Емисиони спектар бљескалице која је корићена за побуду активне средине *Er:glass* ласера. Спектар је снимљен *Ocean optics* спектрометром.



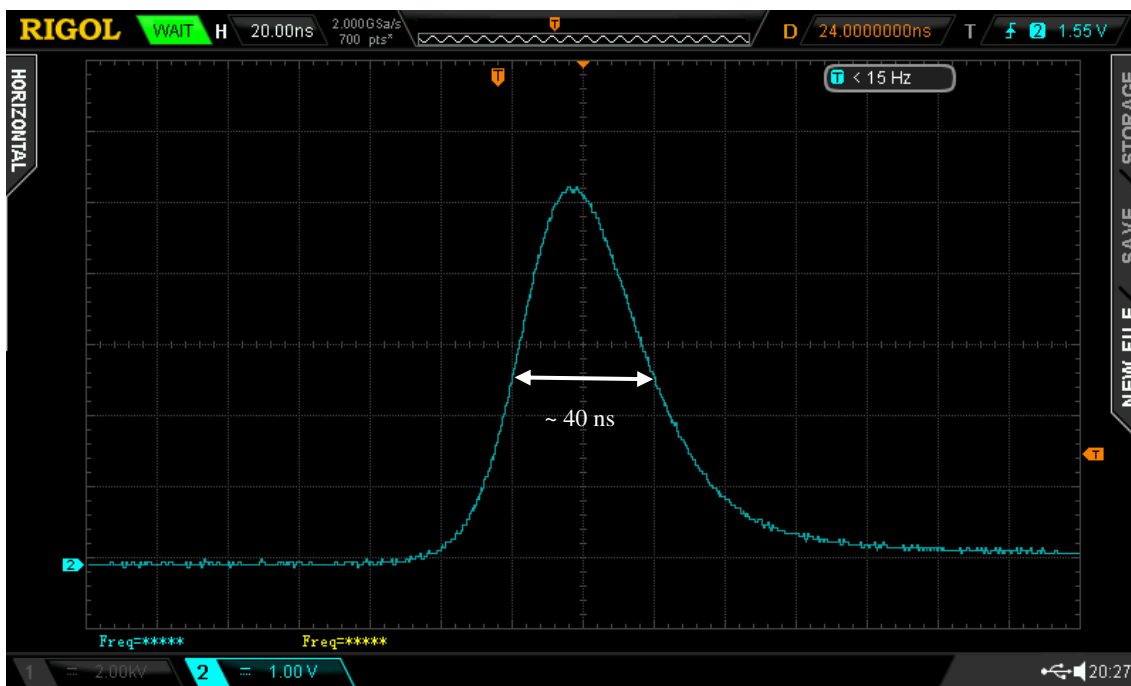
Er:glass ласер, који је развијен у нашој лабораторији, ради у наносекундном режиму и његов шематски приказ је дат на слици 14. Да би се ласерски импулс превео из милисекундног (free running mode) у наносекундни режим, примењује се техника Q-прекидача. У овој техници енергија се складишти у активној средини оптичким пумпањем, док се губици у резонатору одржавају на високом нивоу да би се спречила ласерска емисија. Током процеса оптичког пумпања активне средине, инверзна популација достиже вредности које су далеко веће од прага за ласерску емисију. Време складиштења енергије у активној средини је реда величине времена живота горњег ласерског нивоа, што у случају Er:glass ласера износи минимално 1 ms. Када се губици у резонатору брзо оборе на ниску вредност, ускладиштена енергија у активној средини се ослобађа у облику кратког импулса светлости.



**Слика 14.** Шематски приказ Er:glass ласера који је развијен у Институту за физику

Q-прекидач који је примењен у Er:glass ласеру спада у групу механичких, који су базирани на покретним оптичким компонентама које чине ласерски резонатор. У нашем случају, уместо високо рефлективног огледала налази се ретрорефлектујућа призма која је држачима везана за ротор мотора. Губици у резонатору су минимални у веома кратком тренутку времена када су ротирајућа призма и излазно огледало идеално паралелни. Тада се формира ласерски имулс у наносекундном временском интервалу. Подешавање паралелности између

ротирајуће призме и излазног огледала у одређеном временском тренутку је остварено мењањем брзине мотора, која је у синхронизацији са почетком емитовања зрачења од стране бљескалице. Код нашег ласера, дужина трајања ласерског импулса износи 40 ns и временски облик импулса приказан је на слици 15.



**Слика 15.** *Временски облик импулса код Er:glass ласера. Ширина импулса на половини максимума (full width at half maximum, FWHM) износи ~ 40 ns. Импулс је снимљен помоћу брзе InGaAs PIN оптичке диоде (Hamamatsu, G8376 series) и осцилоскопа.*

Приликом оптимизације ласера, поред подешавања брзине мотора, мењано је и излазно огледало ласера. Урађена су испитивања приликом којих је мерена енергија ласерског зрачења у зависности од рефлективности и полупречника кривине излазног огледала. Утврђено је да излазно огледало чија је рефлективност износи  $R=90\%$  и полупречник кривине  $r=1m$ , даје најбоље резултате за дату конфигурацију ласера.

Основне карактеристике Er:glass ласера који је коришћен у експерименталном раду дате су у табели 1.

**Табела 1.** Основне карактеристике Er:glass ласера

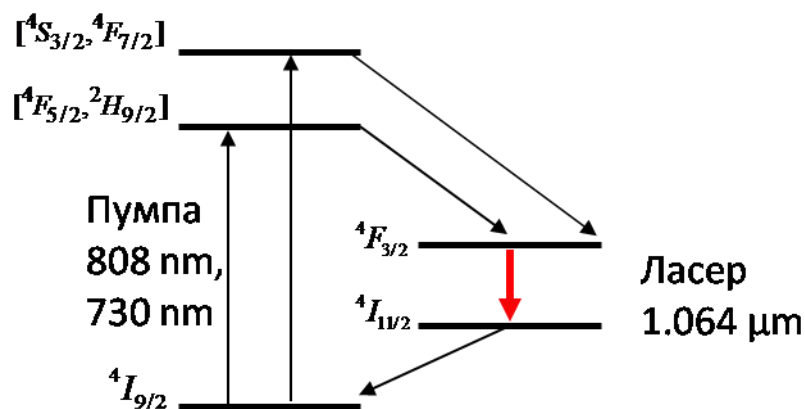
Активна средина	<i>Er, Yb, Cr: glass</i>
Таласна дужина	<i>1540 nm</i>
Излазна енергија импулса	1-10 mJ (подесиво)
Дужина трајања ласерског импулса (FWHM)	40 ns
Модна структура	TEM <sub>01</sub>
Учестаност понављања импулса	1 HZ
Хлађење система	ваздушно

**Nd:YAG ласер.** Nd:YAG ласер емитује зрачење на таласној дужини 1064 nm у инфрацрвеној области електромагнетног спектра. Највише је коришћен од свих чврстотелних ласера. Активна средина је неодијумом допиран итријум алуминијум гранат (YAG). YAG је, пре свега, квалитетан оптички материјал који има високу топлотну проводност, због чега се може применити и за рад у континуалном режиму.

Активна средина Nd:YAG ласера може се оптички пумпати бљескалицама и ласерским диодама. Апсорпција побудног зрачења одвија се на ~700 nm и ~800 nm, што има значајну улогу приликом побуде активне средине бљескалицама. Као побуда користи се криптонска бљескалица, за разлику од већине чврстотелних ласера, који користе ксенонску бљескалицу, јер има већу оптичку снагу. Ефикаснији рад ласера остварује се приликом побуде активне средине AlGaAs ласерским диодама, које емитују зрачење на 808 nm [105, 110, 111].

Упрошћена шема енергетских нивоа који су неопходни за рад Nd:YAG ласера је представљена на слици 16. Неодијумови јони Nd<sup>3+</sup>, апсорбују побудно зрачење на таласним дужинама блиским 730 nm и 800 nm. Побуђени Nd<sup>3+</sup> јони брзо

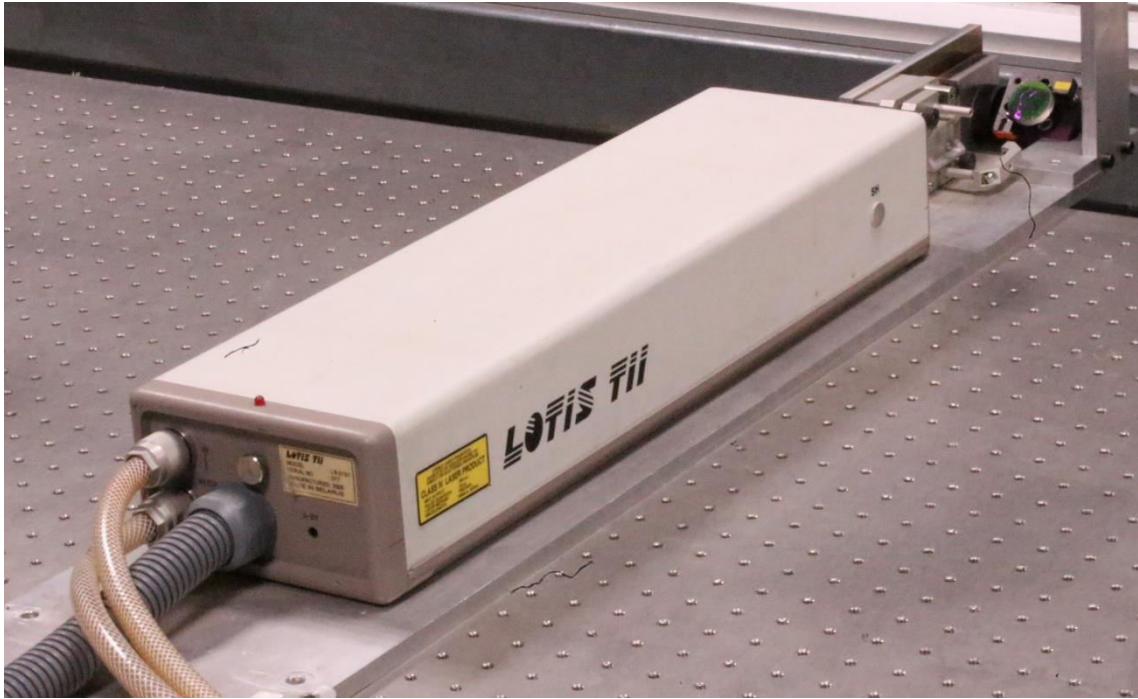
прелазе нерадијативним путем на  ${}^4F_{3/2}$  ниво. Ласерска емисија на 1064 nm, остварује се путем  ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{11/2}$  прелаза.



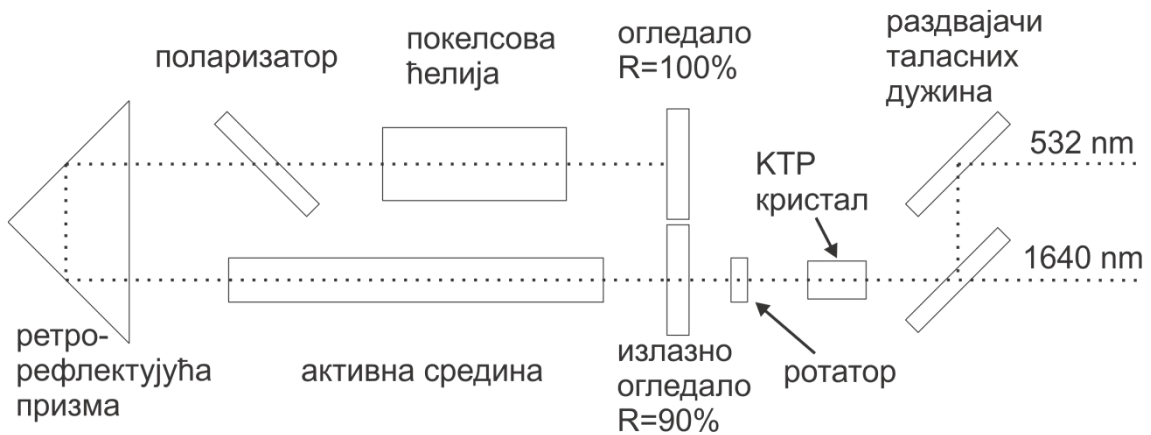
Слика 16. Упростићена шема релевантних енергетских нивоа у Nd:YAG ласеру

Време живота горњег ласерског нивоа износи приближно 230  $\mu\text{s}$ , што Nd:YAG ласер чини веома погодним за рад у Q-прекиданом режиму [105, 112]. Да би се постигла задовољавајућа инверзна популација између  ${}^4F_{3/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  нивоа, време побуде активне средине треба да износи око 100  $\mu\text{s}$ , што је значајно краће у односу на Er:glass ласер. Због великог енергијског размака између доњег ласерског нивоа ( ${}^4I_{11/2}$ ) и основног нивоа неодијумових јона ( ${}^4I_{9/2}$ ), Nd:YAG се понаша као типичан представник ласера са четири нивоа. Код ових система, доњи ласерски ниво остаје ненасељен и на повишеним температурама, тако да ласер лако постиже инверзну популацију и има низак праг за осциловање. Добре оптичке карактеристике YAG материјала, у комбинацији са повољним особинама система са четири нивоа, чине Nd:YAG ласер веома ефикасним системом, који је значајну примену нашао у обради материјала [112-116].

Наносекундни Nd:YAG ласер (LOTIS ТП, LS-2131) који је коришћен за модификацију Al/Ti и Ni/Ti танких слојева, приказан је на слици 17., док је на слици 18. дат шематски приказ ласерског резонатора.



Слика 17. LS-2131 импулсни Q-прекидани Nd:YAG ласер



Слика 18. Шематски приказ оптичких елемената од којих се састоји LS-2131 Nd:YAG ласер.

Ласер се састоји од активне средине, у облику штапића, и криптонске блескалице, које су смештене у елиптичну комору са рефлексивним зидовима. Систем може да емитује зрачење у слободноосцилујућем моду и наносекундном режиму. Као Q-прекидач користи се Покелсова ћелија у комбинацији са поларизатором. Ван ласерског резонатора смештени су калијум титанил фосфат

(KTP crystal,  $\text{KTiOPO}_4$ ) и сепаратор таласних дужина. KTP кристал је нелинеарни оптички материјал чија је главна функција да конвертује основну таласну дужину 1064 nm у други хармоник (532 nm), у размери 2:1. Раздвајач таласних дужина (wavelength separators) врши просторно раздвајање две таласне дужине, тако да ласерски систем има два излаза на 1064 nm и 532 nm. Уклањањем сепаратора добија се ласерски импулс на две таласне дужине (1064/532 nm), које нису временски развојене (један временски импулс).

LS-2131 импулсни Nd:YAG ласер има подесиве параметре, као што су излазна енергија и учестаност. У табели 2. дате су максималне вредности излазне енергије.

**Табела 2.** Основне карактеристике LS-2131 Nd:YAG ласера

Активна средина	Nd:YAG кристал
Таласна дужина	1064 nm, 532 nm, 1064/532 nm
Излазна енергија импулса	100 mJ @ 1064 nm, 50 mJ @ 532 nm
Дужина трајања ласерског импулса (FWHM)	100 ns
Модна структура	TEM <sub>00</sub>
Учестаност понављања импулса	1-20 Hz
Хлађење система	водено

Поред наносекундног ласера, за озрачивање узорака коришћен је и пикосекундни Nd:YAG ласер (EKSPLA SL212P). Код овог ласера, побуда активне средине је диодна, док се за превођење импулса из милисекундног у наносекундни режим користи пасивни Q-прекидач. Наносекундни ласерски импулс је даље временски сужен у посебним ћелијама методом стимулисаног

Брилуеновог расејања. Основне карактеристике SL212P Nd:YAG ласера су дате у табели 3.

**Табела 3.** Основне карактеристике SL212P Nd:YAG ласера

Активна средина	<i>Nd:YAG кристал</i>
Таласна дужина	1064 nm, 532 nm,
Изразна енергија импулса	250 mJ @ 1064 nm, 150 mJ @ 532 nm
Дужина трајања ласерског импулса (FWHM)	150 ps
Модна структура	TEM <sub>00</sub>
Учестаност понављања импулса	20 Hz
Хлађење система	водено

**Мерење површине ласерског спота на узорку.** Мерење површине ласерског спота на узорку је неопходно за одређивање густине енергије ласерског зрачења ( $J/cm^2$ ), која је кључан параметар за квантитативно описивање интеракције ласерског зрачења са материјалом. Метода за мерење величине ласерског спота која је коришћена у нашем експерименталном раду је детаљно описана у референци [121]. У овој методи претпоставља се да ласерски сноп има Гаусовску просторну и временску расподелу и дат је следећом релацијом [121, 122]:

$$I(r,t) = I_0 \exp\left(-2r^2/d^2\right) \exp\left(-t^2/\tau^2\right), \quad (45)$$

где је  $I_0$  интензитет ( $W/cm^2$ ) у центру ласерског снопа,  $r$  је радијална координата,  $d$  и  $\tau$  су полуширине (просторна и временска) на  $1/e$  нивоу интензитета  $I(r,t)$ , респективно.  $t$  је временска промењива. На основу интензитета, просторна расподела густине енергије ( $J/cm^2$ ) је

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} I(r,t) dt = F_0 \exp\left(-2r^2 / d^2\right), \quad (46)$$

где је  $F_0 = \sqrt{\pi} I_0$  [121, 122]. Енергија ласерског импулса је повезана са густином енергије преко релације  $E = F_0 / \pi d^2$ . Уколико густина енергије ласерског зрачења пређе праг  $F_a$  који је неопходан за оштећење/аблацију материјала, на површини узорка се формира спот чији је полупречник  $r_a$ . У овом случају важи да је [121, 122]

$$F_a = F_0 \exp\left(-2r_a^2 / d^2\right), \quad (47)$$

односно добијамо линеарну зависност величине ласерског спота и логаритма густине енергије (или енергије  $E$ ) преко релације

$$r^2 = \frac{d^2}{2} \ln\left(\frac{F_0}{F(r)}\right). \quad (48)$$

Током експерименталног мерења величине ласерског спота на место узорка је постављен фотографски папир. Енергија ласерског зрачења је мењана у одређеном интервалу и за сваку вредност енергије је оптичким микроскопом измерен полупречник кратера. На основу ових података се може нацртати график зависности  $r^2 \sim \ln(E)$ , где се из коефицијента правца праве, преко релације (48), одређује полупречник ласерског спота.

### 4.3. Ласерски индукована плазмена спектроскопија

У саставу експерименталне поставке за озрачивање узорака (слика 10.) налази се и систем за ласерски индуковану плазмену спектроскопију (LIBS; laser induced breakdown spectroscopy). Систем се састоји од: спектрометра (Blue wave, Stellarnet) који је осетљив у опсегу од 200-600 nm са резолуцијом од 0,2 nm или Ocean optics спектрометра који има опсег од 300-800 nm са резолуцијом од 1 nm, фибера са сочивом за фокусирање и рачунара за приказ података.

Ласерски индукована плазмена спектроскопија је једна од метода атомске емисионе спектроскопије (AES; atomic emission spectroscopy) која користи



ласерске имулсе као извор побуде. Намена свих AES метода је одређивање хемијског састава узорка. Фокусирањем ласерског зрака долази до отпаравања мале количине узорка и стварања плазме. Побуђени атоми и јони у плазми емитују зрачење чијом анализом можемо одредити присуство и концентрацију појединих хемијских елемената у отпареном материјалу. Ласерски сноп је микрометарских димензија и отпарава малу количину материјала, што ову методу сврстава у групу минимално деструктивних.

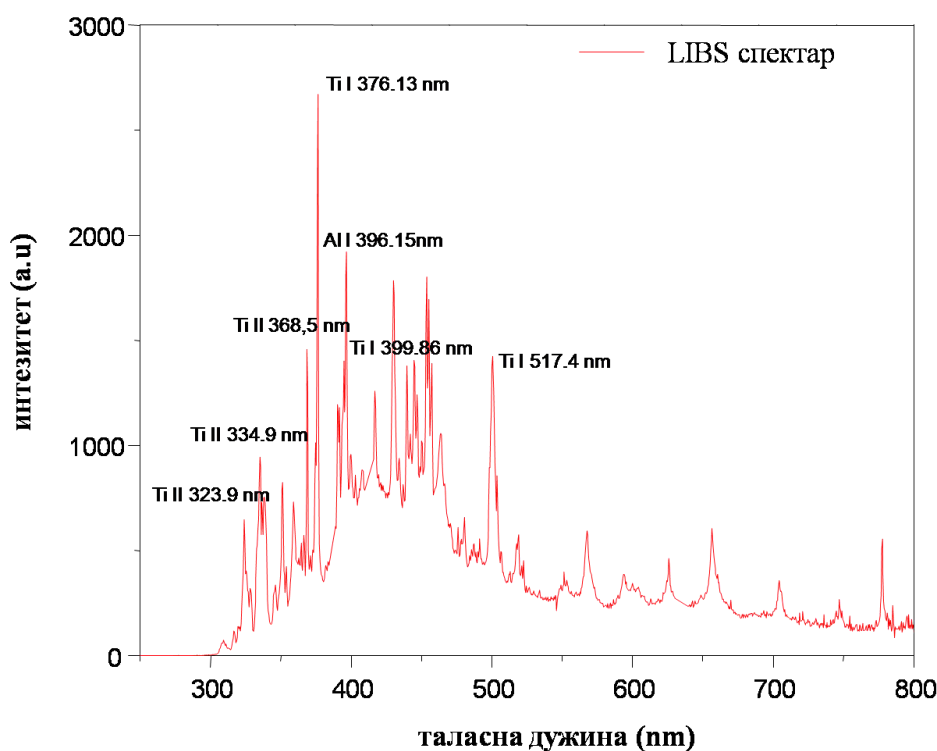
Систем за ласерски индуковану плазмену спектроскопију састоји се од: импулсног ласера, система за фокусирање ласерског снопа, спектрометра и рачунара. Импулсни ласер служи за отпаравање материјала и стварање плазме. Након стварања плазме, зрачење је фокусирано и усмерено ка спектрометру који врши просторно разлагање спектра у зависности од таласне дужине. Рачунар се користи за приказ података.

Како сваки хемијски елемент има јединствен емисиони спектар, помоћу таласне дужине може се извршити идентификација хемијских елемената у узорку, као што је у случају алуминијум- титанских танких слојева приказано на слици 19. Поред квалитативне анализе, односно, одређивања присуства одређених елемената, LIBS техника се користи и за одређивање концентрације датих елемената (квантитативна анализа). Уколико је спектрометар калибрисан, преко интезитета линија можемо добити информацију о уделу појединих елемената у узорку.

Ласерски индукована плазма је извор зрачења, који значајно мења своје карактеристике током времена. У тренутку настајања плазме, континуум зрачења је доминантан. Континуум зрачења стварају слободни електрони и јони унутар плазме, кроз процесе закочног зрачења и рекомбинације [117, 118]. Јасно дефинисани емисиони пикови јављају се после одређеног временског кашњења  $t_d$ , током процеса хлађења плазме. Због ове чињенице, у LIBS мерењима користи се временски разлучива детекција, где се детектор укључује након задатог времена  $t_d$ . На овај начин смањује се ниво шума који потиче од континуума зрачења и добијају се добро дефинисане емисионе линије. Време кашњења  $t_d$ , у случају

наносекундних ласера који су коришћени у експерименту, износи од једне до неколико  $\mu\text{s}$ , зависно од врсте материјала.

Ласерски индукована плазмена спектроскопија користи се за хемијску анализу разлитих узорака: метала, полупроводника, стакла, стена, биљака, биолошких материјала, костију, зуба, полимера итд. LIBS техника може се користити на атмосферском притиску, у вакууму или испод површине воде. Предност LIBS-а у односу на неке друге технике је што не захтева претходну припрему узорка. Довољан је један ласерски импулс који ће изазвати испаравање мале количине материјала да би се добио одговарајући емисиони спектар. Друга предност ласерски индуковане спектроскопије је могућност тренутног добијања података.



**Слика19.** LIBS спектар Al/Ti/Si узорка у ваздуху током деловања једног ласерског импулса на густини енергије од  $4.2 \text{ J/cm}^2$ . Спектар је снимљен Ocean optics спектрометром и показује карактеристичне емисионе линије алуминијума и титана.

У експерименталној поставци за озрачивање узорака (слика 10.), LIBS систем служи за контролу процеса. Помоћу ласерски индуковане пламене спектроскопије се одређује при којим вредностима ласерског интензитета долази до оштећења материјала, или потпуне аблације металних слојева.

#### **4.4. Методе за морфолошку анализу Al(Ni)/Ti слојева**

После третирања узорака ласерским зрачењем, морфолошке промене на површинама су анализирани оптичким микроскопом и скенирајућим електронским микроскопом.

**Скенирајућа електронска микроскопија.** Скенирајући електронски микроскоп је уређај који је намењен за проучавање топографије површине чврстих тела са нанометарском резолуцијом. У сваком SEM уређају генерише се сноп електрона, који се затим усмерава и фокусира у малу област нанометарских димензија. Електрони интерагују са површином узорка и делимично продиру кроз њу, при чему долази до емитовања електромагнетног зрачења и честица. Емитовано зрачење и честице се сакупљају и зависно од типа детектора који је присутан у уређају и формирају слику предмета. Постоје три основна типа детектора: детектор секундарних електрона (SE; Secondary Electrons), детектор повратно расејаних електрона (BSE; Back Scatter Electron) и енергијско разлучиви (дисперзивни) спектрометар (EDS; Energy Dispersive Spectrometer). О енергијски разлучивој спектроскопији биће више речи у поглављу 4.5.

Приликом судара електрона из снопа и материјала може доћи до избијања електрона из електронског омотача атома. Ови електрони се називају секундарни електрони. Слика која се формира помоћу SE детектора је велике резолуције и представља праву слику површине, због чега се овај детектор користи за проучавање површинске морфологије. Током интеракције електронског снопа са језгрима атома узорка, део електрона из снопа ће се рефлектовати назад. Ти електрони зову су повратно расејани електрони и детектују се помоћу BSE детектора. Слика са овог детектора зависи од атомских маса атома који граде узорак и служи за проучавање хемијског састава материјала.

Електронски сноп који је неопходан за рад сваког SEM уређаја, настаје на два начина: термоелектронском емисијом и емисијом електрона помоћу јаких електричних поља. Термоелектронски емитери користе електричну струју да би загрејали катоду и изазвали емисију електрона. Као катода најчешће се користи жица од волфрама или лантан хексаборида ( $\text{LaB}_6$ ). Основни недостатак ових емитера је нижи ниво енергије електрона и испаравање материјала од кога је направљена катода. Емисијом електрона помоћу јаких електричних поља могу се у великој мери превазићи ови проблеми. Код ових емитера, жица од волфрама је смештена у довољно јако електрично поље (неколико киловолти), које може да изазове емисију електрона са површине катоде без великог загревања. Наведени принцип рада емитера примењен је у скенирајућем електронском микроскопу са емисијом поља (FE-SEM ; Field Emission Scanning Electron Microscope). Предност FE-SEM-а у односу на SEM уређај је јаснија слика и већа просторна резолуција. За морфолошку анализу узорака користили смо FE-SEM фирме TESCAN који је приказан на слици 20.



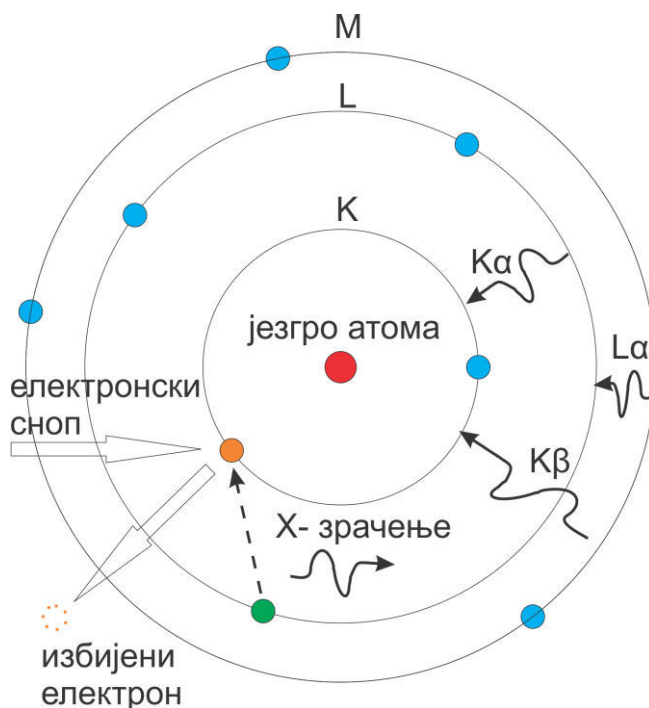
**Слика 20.** Скенирајући електронски микроскоп *TESCAN-MIRA3 LM*

#### **4.5. Методе за структурну и хемијску анализу Al(Ni)/Ti слојева**

Анализа структурних и хемијских промена које настају на узорцима услед деловања ласерског зрачења урађена је енергијски разлучивом (дисперзивном) спектроскопијом (EDS, energy dispersive spectroscopy), спектрометријом радефордовим повратним расејањем (RBS, Rutherford backscattering spectrometry),

методом емисије рендгенских зрака који су индуковани честицама (PIXE, Particle Induced X-Ray Emission) и дифракцијом х-зрака (XRD, X-ray diffraction).

**Енергијски разлучива спектроскопија (EDS).** У поглављу 4.4. смо нагласили да енергијски разлучива спектроскопија ради у склопу скенирајуће електронске микроскопије. За EDS анализу неопходно је да SEM уређај буде опремљен са енергијски разлучивим спектрометром. EDS детектор мери енергију х-зрака, на основу које се може одредити присуство одређеног хемијског елемента у узорку. Када х-зрак дође до полупроводничког детектора, он ствара слабу струју избијањем електрона из полупроводника. На основу броја електрона (јачине струје) одређује се енергија датог х-зрака.



**Слика21.** Процес током којег настаје карактеристично х-зрачење

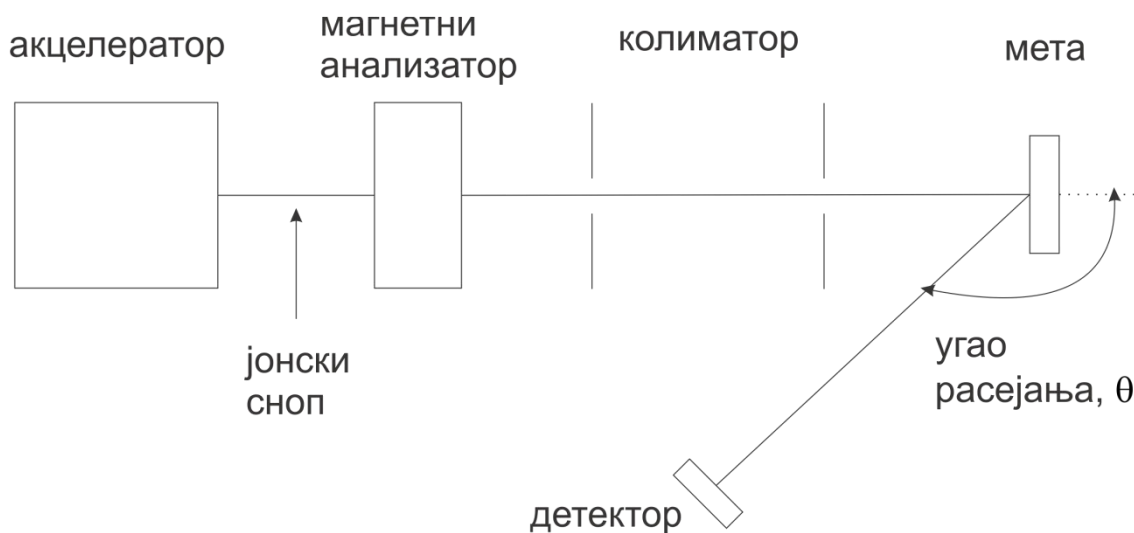
За EDS анализу користи се х-зрачење које настаје бомбардовањем узорка електронским снопом. Током интеракције упадног електрона са атомом узорка може доћи до избијања електрона из неке од унутрашњих љуски атома, као што је приказано на слици 21. На месту где је избијен електрон остаје шупљина, која се попуњава електроном са виших љуски. Током прелаза електрона са вишег на нижи енергетски ниво емитује се енергија у облику х-зрака. Енергија х-зрака

зависна је од атомског броја елемента ( $E \sim Z^2$ ), према Мозли-јевом закону. Зависност енергије од атомског броја чини основу хемијске анализе помоћу EDS методе.

Карактеристичне линије x-зрака су добиле име по љусци где је настала шупљина и љусци са које је електрон прешао да би је попунио. На слици 21., шупљина је настала у K љусци, а попуњава је електрон са L љуске, тако да ова линија има ознаку  $K_\alpha$ . Уколико се шупљина попуњава електроном са M љуске, ознака линије би била  $K_\beta$ . На сличан начин се формирају имена за L и M прелазе.

Током EDS анализе узорка, увек се јавља одређени ниво шума који потиче од интеракције електрона из снопа са електричним пољем језгра атома. Током ове интеракције електрони губе енергију коју детектујемо у облику континуума x-зрака. Интезитет континуума опада са повећањем енергије x-зрака и пропорционалан је атомском броју елемента.

**Спектрометрија Радефорд-овим повратним расејањем (RBS).** RBS је широко коришћена нуклеарна метода за структурну и хемијску анализу металних танких слојева. Принцип рада уређаја приказан је на слици 22.



**Слика 22.** Шематски приказ уређаја и методе за RBS анализу.

Узорак се бомбардује моноенергијским снопом јона ( $He^+$  или  $He^{2+}$ ), чије су енергије у MeV опсегу. Повратно расејани јони су детектовани, под одређеним углом, енергијски осетљивим детектором. Обично се користе силицијумски детектори са површинском баријером. Повратно расејани јони стварају електрон-

шупљина парове, а број ових парова је пропорционалан енергији јона. Детектори су постављени под углом расејања у односу на упадни сноп у опсегу од  $100^0$  до  $170^0$ , зависно од врсте анализе.

Помоћу RBS методе могуће је извршити раздвајање елемената из узорка по масама помоћу кинематичког фактора  $K$ , одредити концентрације елемената преко ефикасног пресека за повратно расејење  $d\sigma/d\Omega$  и одредити дебљину узорка помоћу ефикасног зауставног пресека  $\sigma_e$ .

Кинематички фактор је дефинисан следећом релацијом [143]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (49)$$

где је  $E_0$  енергија упадних честица, док је  $E_1$  енергија расејаних честица. Код RBS методе, интеракцију између пројектила и мете посматрамо као класичан еластични судар. На основу закона одржања импулса и енергије за судар две изоловане честице, релација за кинематички фактор за атом масе  $M_2$  добија следећи облик [143]

$$K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 / M_1^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (50)$$

$M_1$  је маса пројектила,  $M_2$  је маса атома мете и  $\theta$  је угао повратног расејања. На основу једначина (49) и (50), може се одредити маса атома мете, а самим тим и раздвајање елемената по масама, чиме је омогућена хемијска анализа узорка.

Ефикасни пресек за повратно расејање дат је следећом релацијом [143]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[ 1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta}{\left[ 1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2 \right]^{1/2}} \quad (51)$$

где је  $e$  наелектрисање електрона,  $\varepsilon_0$  диелектрична константа вакуума и  $\Omega$  просторни угао детектора. Релација на основу које одређујемо укупан број детектованих честица има следећи облик [119]

$$A = \sigma \Omega N_0 q d. \quad (52)$$

$N_0$  је укупан број упадних честица,  $q$  је концентрација атома мете и  $d$  је дебљина узорка. Помоћу релација (51) и (52) можемо одредити концентрацију елемената у узорку.

Током продора јонског снопа унутар материјала, долази до губитка енергије услед интеракције са електронима и јонима атома мете. Губитак енергије по пређеном путу дат је следећим изразом [119]

$$\frac{dE}{dx} = q \sigma_e, \quad (53)$$

где је  $\sigma_e$  ефикасни зауставни пресек. Ефикасни зауставни пресек можемо представити следећом релацијом [119]

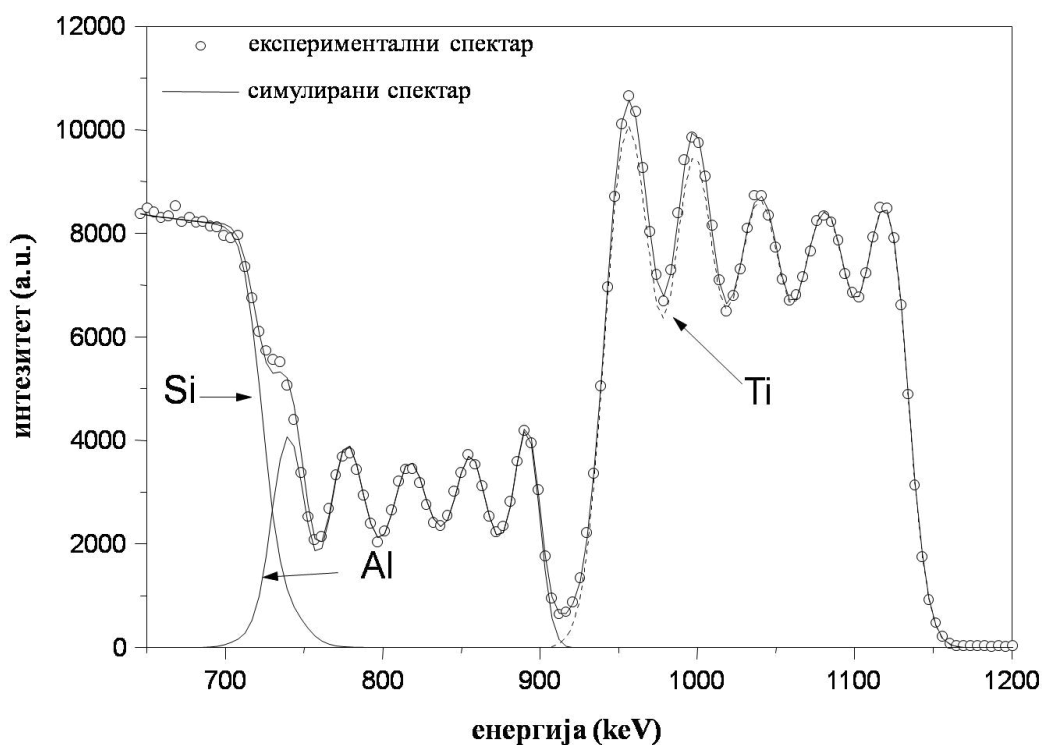
$$\sigma_e = \frac{4\pi e_1^2 Z_2 e^2}{mv^2} \left( \log \frac{2mv}{I} \right). \quad (54)$$

$e_1$  је наелектрисање пројектила,  $e$  је наелектрисање електрона,  $m$  је маса пројектила,  $v$  је брзина пројектила и  $I$  је средњи потенцијал свих екситација и јонизација електрона мете који се обично одређује емпиријски [119]. Релације (53) и (54) користи се за одређивање дебљине танког слоја  $\Delta x$ .

На једном примеру ћемо детаљније описати изглед RBS спектра за вишеслојни систем. RBS спектар за Al/Ti/Si узорак који се састоји од десет наизменичних слојева Al и Ti приказан је на слици 23. Са слике 23. видимо сигнале који потичу од свих 10 Al /Ti слојева и Si подлоге. Сваки елемент (Al, Ti и Si) у RBS спектру има свој почетни положај који је одређен енергијом расејених честица  $E_1$  и представљен је релацијом (49). Како се унутар узорка налази већи број слојева (5 Al и 5 Ti) који се састоје од истог хемијског елемента, сигнали који потичу од



различитих слојева су међусобно раздвојени услед различите дубине на којој се налазе. Наиме, јони који прелазе неко растојање  $x$  унутар мете, губе део енергије због интеракције са електронима, тако да је детектована енергија мања. Овај губитак енергије јона по растојању  $x$  је дат релацијама (53) и (54). Интезитет сигнала у RBS спектру је дефинисан ефикасним пресеком за повратно расејање  $\sigma$  (релације (51) и (52)).



**Слика 23.** RBS спектар ласерски немодификованог Al/Ti/Si узорка. Укупна дебљина Al/Ti слојева износила је 270 нм. График је преузет из референце [119] уз одобрење аутора.

**Емисија рендгенских зрака који су индуковани честицама (PIXE).** Слично као и RBS метода, PIXE аналитичка техника користи високоенергијски сноп јона (у MeV опсегу) за бомбардовање узорка. Током продора унутар материјала, протони интерагују са атомима мете и предају део кинетичке енергије. У RBS

техници детектују се јони који су еластично расејани на језгрима атома узорка. Уколико је енергија протона довољно велика да изазове избијање електрона из унутрашњих љуски атома, доћи ће до емисије х-зрака. Детектовањем енергије х-зрака, може се урадити хемијска анализа узорка, што чини основу PIXE технике.

На слици 21. је приказан процес настајања х-зрака бомбардовањем узорка електронским снопом који се користи у EDS техници. Основни физички процеси су идентични и у случају бомбардовања мете снопом протона. Наиме, уколико протони имају довољно енергије изазваће јонизовање атома. Шупљине које настају попуњавају се електронима са енергетски виших љуски, при чему настаје карактеристично х-зрачење. Енергија х-зрака је зависна од атомског броја ( $\sim Z^2$ ) и представља јединствену карактеристику сваког хемијског елемента. На основу интензитета емисионе линије, који је пропорционалан количини одређеног елемента у узорку, ради се квантитативна анализа помоћу PIXE технике.

Иако су базиране на истим физичким процесима, EDS и PIXE метода имају значајне аналитичке разлике. Електрони су 2000 пута лакши од протона, што значајно утиче на ниво шума у добијеном спектру. Шум потиче од закочног зрачења које се јавља услед губитка енергије наелектрисане честице током интеракције са језгром атома. Због велике масе протона шум је занемарљив, а детекциони лимит PIXE технике је за ред величине бољи у односу на EDS.

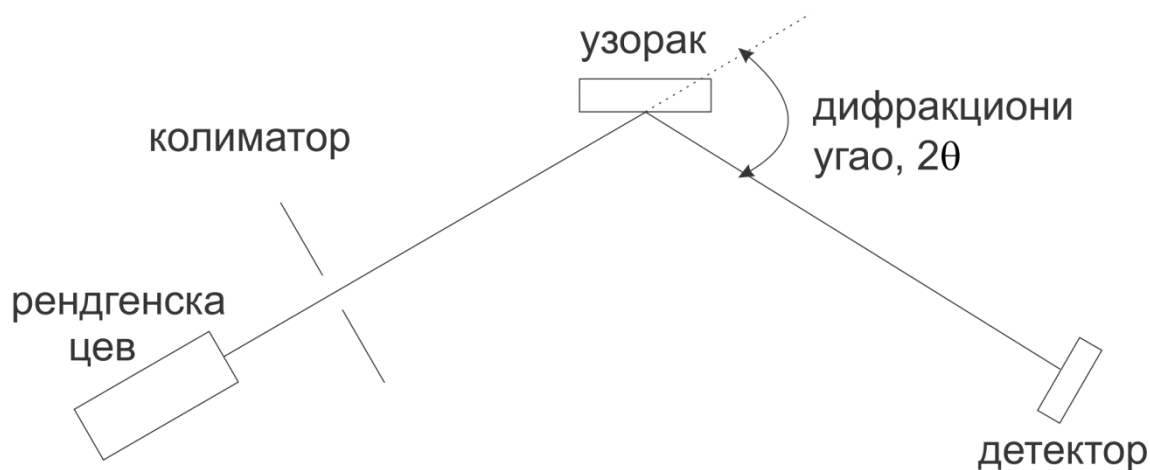
PIXE се може користити и за одређивање расподеле хемијских елемената на већој површини узорка. Ова техника се назива микро PIXE и заснива се на скенирању површине узорка фокусираним протонским снопом, чији је дијаметар реда величине  $1\mu\text{m}$  [120].

**Дифракција х-зрака (XRD).** XRD је недеструктивна аналитичка техника која нам даје информације о кристалној структури материјала. Метода се заснива на усмеравању монохроматског снопа х-зрака на узорак при чему се посматра на којим карактеристичним угловима долази до расејања х-зрачења (слика 24.). Наиме, током проласка кроз материјал рендгенско зрачење се расејава услед интеракције са електронским облаком атома, тако да у одређеним смеровима долази до конструктивне интерференције расејаних зрака. Позиција

дифракционих максимума је одређена растојањем између равни кристала  $d$  и дата је Браговим законом:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (55)$$

где је  $\lambda$  таласна дужина x- зрачења,  $\theta$  угао рајеног зрачења и  $n$  је целобројни умножак. Дифрактограм који настаје представља расподелу расејаног рендгенског зрачења у односу на угао које упадно зрачење заклапа са узорком, на основу кога може да се израчуна међураванско растојање а самим тим и константа решетке. Дифрактометар који смо користили за XRD анализу металних танких слојева је Bruker D8.

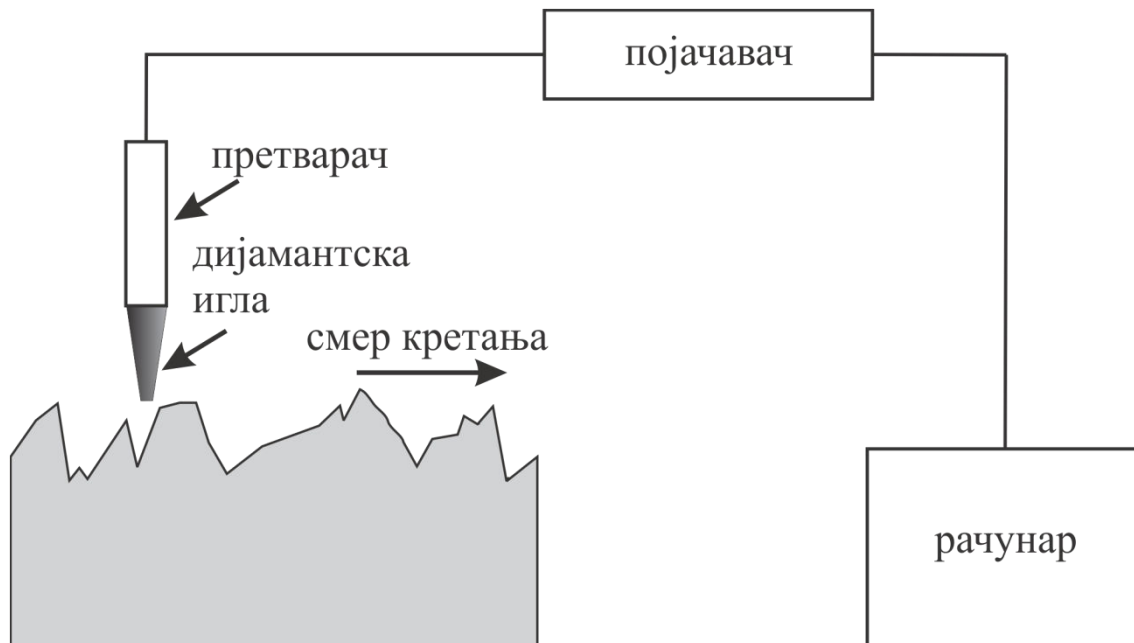


Слика 24. Шематски приказ уређаја и методе за XRD анализу.

#### 4.6. Мерење топографије површине Al(Ni)/Ti слојева

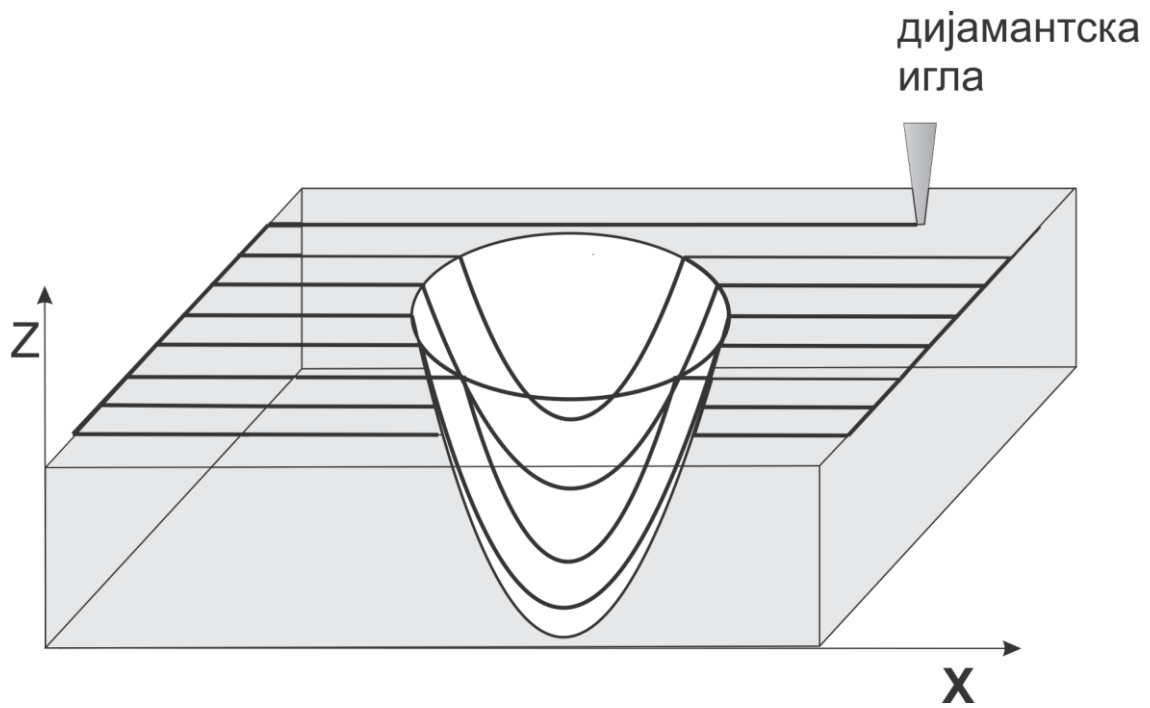
Након озрачивања узорка, топографија површине или храпавост је мерена помоћу профилометра. Дубина и запремина аблације, као и морфолошке промене на Al(Ni)/Ti слојевима су анализирани профилометром типа Talysurf Series2.

Принцип рада контанктног профилометра је приказан на слици 25. Уређај се састоји од дијамантске игле која скенира површину узорка и која је у контакту са пиезоелектричним кристалом. Неравнине на површини узрокују притискање кристала од стране игле и стварање електричног сигнала који је пропорционалан висини неравнине.



**Слика 25.** Принцип рада контактног профилометра

Додатним софтверским решењима [123], уређај има могућност 3D приказа топографије површине која се добија скенирањем узорка као што је то приказано на слици 26. Сваки појединачни прелаз дијамантске игле дуж  $x$ -правца резултује одговарајућим профилем  $z(x)$ , са резолуцијом  $\sim 0.1\mu\text{m}$ . Након прелаза дуж  $x$ -правца врши се померање дијамантске игле у задатом кораку ( $0.5\mu\text{m}$ ) дуж  $y$ -правца после чега се поступак скенирања површине понавља. Серијом мерења у паралелним правцима који за резултат имају већи број профила  $z(x)$  и њиховим слагањем, добија се топографија површине узорка. Ова метода је коришћена и за израчунавање запремине кратера на  $\text{Al}(\text{Ni})/\text{Ti}$  танким слојевима после деловања ласерског зрачења. Наиме, осим 3D приказа топографије површине софтвер аутоматски прорачунава и запремину коју формирају  $z(x)$  профили (слика 26.).



**Слика 26.** *Поступак скенирања површине профилометром и мерење запремине кратера на основу  $z(x)$  профила.*

## 5. Резултати

### 5.1. Модификација танких слојева Er:glass ласером у ваздуху, води и етанолу

Унапређене механичке особине (тврдоћа и жилавост) металних танких слојева у односу на комадни узорак материјала, имају пресудну улогу у њиховој примени у индустрији и техници. Такође, због добрих хемијских особина као што су отпорност на корозију, хабање и високу температуру, метални танки слојеви се употребљавају као заштитни материјали. Алуминијум-титански и никл-титански танки слојеви употребљавају се у индустрији, медицини и за синтезу интерметалних једињења (поглавља 1. и 2.4.). Ласерском модификацијом Al/Ti и Ni/Ti вишеслојних система на површини узорка могу да се формирају специфичне површинске структуре (периодичне површинске структуре, нано- и микроструктуре) које мењају особине материјала, тако да се ови материјали могу користити као хемијски сензори, анти-рефлексионе превлаке и у фото-катализи. Истовремено, деловањем ласерског зрачења повећава се храпавост површине узорка, чиме се побољшава биофункционалност материјала [124].

У нашем истраживању, узорци се састоје од шеснаест (Al/Ti/Si) и десет (Ni/Ti/Si) наизменичних слојева алуминијума, односно никла, и титана депонованих на силицијумску подлогу. Дебљине појединачних слојева у оба случаја износиле су између 18 nm и 19 nm. Подлога за слојеве је монокристална (100) силицијумска плочица, чија је дебљина 0.5 mm. Танки слојеви су депоновани методом катодног распршивања у Balzers Sputron II уређају. Током депоновања коришћени су јони аргона (1.3keV) и 99.9% чисте Al, Ni и Ti мете. Пре депоновања, силицијумске плочице су очишћене у флуороводоничној киселини и испране у дејонизованој води. Брзина депоновања Al и Ti слојева износи 0.17 nm/s, без загревања подлоге.

Током експерименталног рада, Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорци су озрачени фокусираним ласерским снопом. За озрачивање узорака коришћен је Er:glass ласер, чији је начин рада детаљније описан у поглављу 4.2. Енергија ласерског снопа била је у опсегу 2–10 mJ по импулсу. Озрачивање узорка урађено је у

ваздуху, води и етанолу са 1, 2, 3, 5, 10 и 20 узастопних ласерских импулса, при чему је енергија по импулсу била константна. Приликом озрачивања вишеслојних система већим бројем ласерских импулса, временски размак између импулса је износио 5 s, да би се одржала стабилност излазне енергије ласерског зрачења. Величина спота на површини узорка мерена је методом која је описана у поглављу 4.2. Пречник спота износио је 220  $\mu\text{m}$  у случају Al/Ti/Si узорка и 150  $\mu\text{m}$  за Ni/Ti/Si узорак. Густине енергије ласерског зрачења износиле су од 2.6 J/cm<sup>2</sup> до 8.8 J/cm<sup>2</sup>. Упадни угао ласерског снопа био је 90<sup>0</sup> у односу на површину узорка. За озрачивање Al/Ti и Ni/Ti слојева у течной средини коришћени су вода и етанол, који су нанесени на површину узорка (дебљина око 1mm) непосредно пре деловања ласерског зрачења.

Промене у површинској морфологији узорака, које су настале деловањем ласерског зрачења, биле су добро уочљиве и испитане су оптичким микроскопом, као и сканирајућим електронским микроскопом (SEM). Такође, профилометар који ради у контактном моду (поглавље 4.6.), коришћен је за одређивање геометрије и површине модификованог подручја. Хемијска анализа узорака урађена је микро PIXE и RBS техником.

Циљ експерименталног рада био је испитивање утицаја интензитета ласерског зрачења, броја ласерских импулса и средине (ваздух, вода и етанол), на настајање специфичних морфолошких структура (периодичне површинске структуре, нано- и микроструктуре) и на хемијске промене (стварање интерметалних једињења) које настају на узорцима деловањем наносекундног ласерског зрачења.

Утврђено је да деловањем ласерског зрачења на густинама енергије у опсегу 2.6–4.2 J/cm<sup>2</sup> (поглавље 5.1.1), на површини Al/Ti/Si узорка настају периодичне структуре током озрачивања у ваздуху и етанолу. Такође, деловањем ласерског зрачења (густина енергије 6.4 J/cm<sup>2</sup>; поглавље 5.1.1.), на Ni/Ti/Si узорку формирају се периодичне површинске структуре дуж читаве озрачене зоне у ваздуху и етанолу, као и на периферији озрачене зоне у воденој средини. Експерименталном и теоријском анализом утврђено је да периодичне површинске структуре које настају на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорцима у све три средине (ваздух,

вода и етанол) представљају замрзнуте капиларне таласе (поглавље 5.1.1). У зависности од средине у којој су настале, периодичне површинске структуре немају једнаке константе решетке (поглавље 5.1.1). Течност смањује аблацију танких слојева (Al(Ni) и Ti) због апсорпције електромагнетног зрачења у воденој средини. Истовремено, деловање ласерског зрачења доводи до топљења материјала и стварања течног слоја на површини узорка. Притисак који врши плазма у воденој средини (вода и етанол) на површину мете, утиче на прерасподелу материјала и облик површинских структура које настају током хлађења узорка. Утицај воде на интеракцију ласерског зрачења и материјала, огледа се и у нехомогеној расподели истопљеног материјала (поглавље 5.1.2). У све три средине (ваздух, вода и етанол), долази до међусобног мешања слојева које ствара услове за настајање интерметалних једињења (поглавље 5.1.2).

### **5.1.1. Ласерски индуковане периодичне површинске структуре на вишеслојним системима Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si**

Ласерски индуковане периодичне структуре (LIPSS; laser induced periodic surface structures) се јављују на површини полупроводника, метала и изолатора, услед деловања импулсног ласерског зрачења у наносекундном [125], пикосекундном [126] и фемтосекундном [127] временском оквиру. Сличне површинске структуре настају и током деловања плазме на силицијум [145]. Настајање површинских структура је процес, који је зависан од особина материјала, карактеристика ласерског зрачења (интензитета, таласне дужине и поларизације) и средине у којој је урађено озрачивање узорка. У литератури, порекло ласерски индукованих периодичних структура обично је објашњено интерференцијом упадног ласерског снопа и расејаног зрачења на површини мете, при чему је растојање између брегова блиско таласној дужини упадног зрачења [128, 129]. Расејано зрачење потиче од микроскопских неравнина и дефеката на површини материјала. Растојање између брегова код периодичне површинске структуре зависи од таласне дужине ласерског зрачења, поларизације и упадног угла. Оријентација периодичне површинске структуре је под правим углом у односу на раван поларизације ласерског зрачења, а константа решетке је дата следећом релацијом [125, 129]



$$\Lambda \approx \lambda / (1 \pm \sin \theta), \quad (56)$$

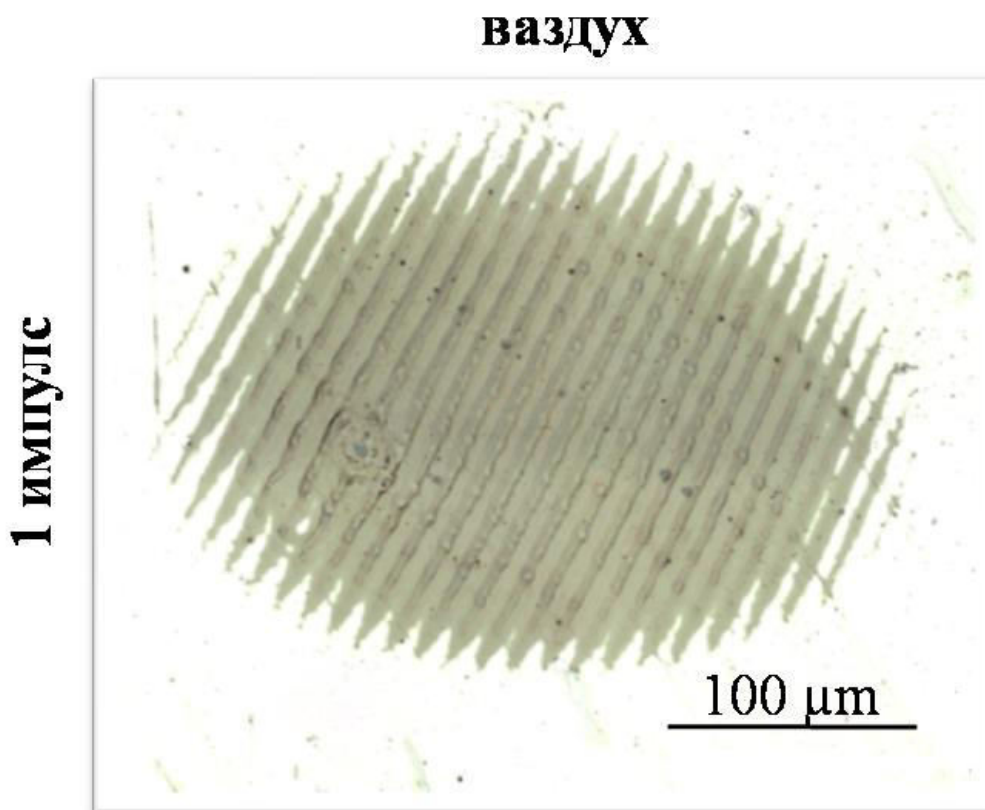
где је  $\lambda$  таласна дужина ласерског зрачења, док је  $\theta$  упадни угао.

Иако је интерференција упадног ласерског снопа и расејаног зрачења најчешће објашњење за настајање периодичних структура, овај механизам не може да обухвати све случајеве. Интерференција је оптички феномен док су периодичне површинске структуре примећене и приликом деловања плазме на силицијум [145]. Током интеракције плазме са материјалима, процеси који се јављају на површини чврстог тела спадају у групу термалних. У нашем случају, као што ћемо видети из експерименталне и теоријске анализе површинских структура које настају на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорцима, помоћу интерференције се не може објаснити ни растојање између брегова које је веће од таласне дужине упадног зрачења.

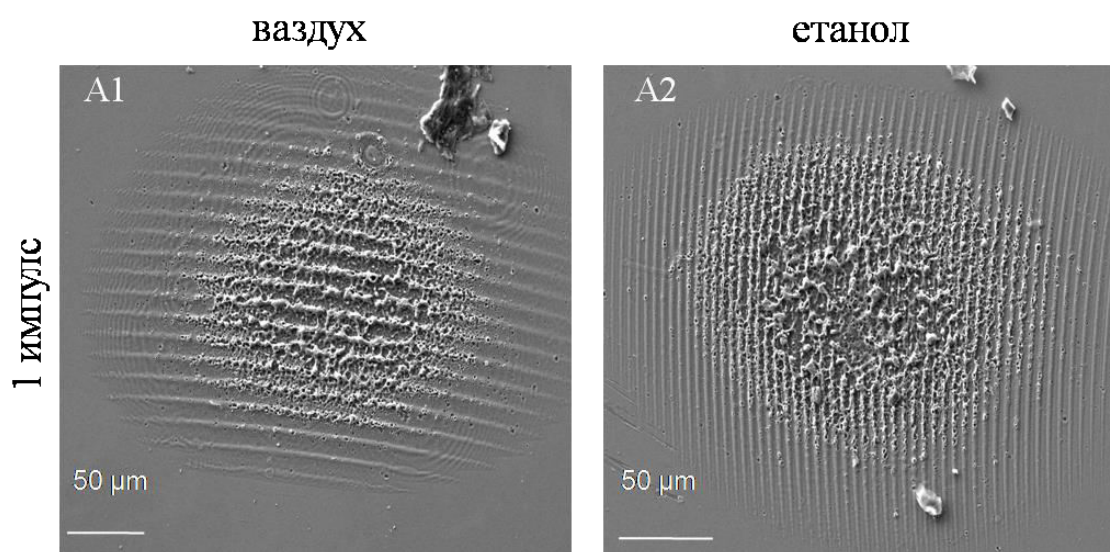
**Ласерски индуковане периодичне површинске структуре у ваздуху и етанолу.** Експериментално је утврђено да након озрачивања Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорака једним ласерским импулсом (густина енергије ласерског зрачења износила је  $2.6 \text{ J/cm}^2$  и  $6.4 \text{ J/cm}^2$ , респективно) на готово целој озраченој површини настају ласерски индуковане периодичне структуре (слика 27. и слика 28.). Растојање између брегова периодичне структуре (константа решетке) за Al/Ti/Si узорак износило је  $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ , што је значајно више од таласне дужине ласерског зрачења ( $1.54 \text{ }\mu\text{m}$ ). Након озрачивања Ni/Ti/Si узорка у ваздуху и етанолу, у центру озрачене зоне (слика 28. (A1) и (A2)), структуре су видљиве али су мање изражене у односу на периферију озрачене зоне, због топљења материјала и других ласерски индукованих ефеката. Периодичне површинске структуре на Ni/Ti/Si узорку имају константу решетке између  $10 \text{ }\mu\text{m}$  и  $14 \text{ }\mu\text{m}$ .

У нашем случају, када је растојање између брегова ( $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$  за Al/Ti/Si узорак и  $10\text{-}14 \text{ }\mu\text{m}$  за Ni/Ti/Si узорак) значајно веће него што то предвиђа релација (56), предложен је модел којим се периодичне површинске структуре описују као замрзнути капиларни таласи [130, 131]. Наиме, током деловања ласерског зрачења долази до пораста температуре материјала. Када

температура пређе тачку топљења на површини материјала се формира течна фаза. Ако је површина течности изведена из равнотежног стања, настају капиларни таласи под утицајем површинског напона [132]. Током хлађења материјала, капиларни таласи остају замрзнути и на тај начин се формира периодична површинска структура. Периодична структура, која настаје на овај начин, константу решетке једнаку таласној дужини капиларних таласа. У даљој анализи, таласну дужину капиларних таласа смо теоријски израчунали и упоредили са константама решетке експериментално добијених површинских структура (слике 27. и 28.)



**Слика 27.** Слика (оптичким микроскопом)  $Al/Ti/Si$  узорка након деловања једног ласерског импулса у ваздуху на густини енергије од  $2.6 J/cm^2$ . Периодична структуре која се формира има константу решетке  $\sim 10 \mu m$ .



**Слика 28.** SEM анализа Ni/Ti/Si узорка после озрачивања једним ласерским импулсом ( $6.4 \text{ J/cm}^2$ ) у ваздуху (A1) и етанолу (A2). Периодичне структуре које се формирају имају константу решетке у опсегу 10-14  $\mu\text{m}$ .

Дисперзиона релација за капиларне таласе у танком течном слоју дата је следећом релацијом [132, 133]

$$\Lambda = (\sigma d / \rho)^{1/4} (2\pi\tau)^{1/2}, \quad (57)$$

где су  $\Lambda$  и  $\tau$ , таласна дужина и време трајања капиларног таласа, респективно. Време трајања капиларног таласа  $\tau$  представља време које материјал проведе у течној фази.  $\sigma$ ,  $d$  и  $\rho$  су коефицијент површинског напона, дубина течног слоја и густина истопљеног материјала, респективно. Коефицијенти површинског напона на температури топљења су преузети из литературе [134] и износе 1050 (mN/m) за алуминијум, 1850 (mN/m) за никл, 1650 (mN/m) за титан и 850 (mN/m) за силицијум. Густине алуминијума, никла, титана и силицијума у течној фази, такође су преузете из литературе и налазе се у табелама у Прилогу А.

Време трајања капиларног таласа  $\tau$  и дубина течног слоја  $d$ , одређени су нумеричким прорачуном. Полазна основа прорачуна је нумерички модел за

вишеслојне системе који је представљен у поглављу 3.10. Нумерички прорачун је примењен за Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорак. Густина енергије ласерског зрачења која је коришћена у нумеричкој симулацији за Al/Ti/Si узорак иста је као у експерименту и износила је  $2.6 \text{ J/cm}^2$ , док је дужина трајања импулса износила 40 ns.

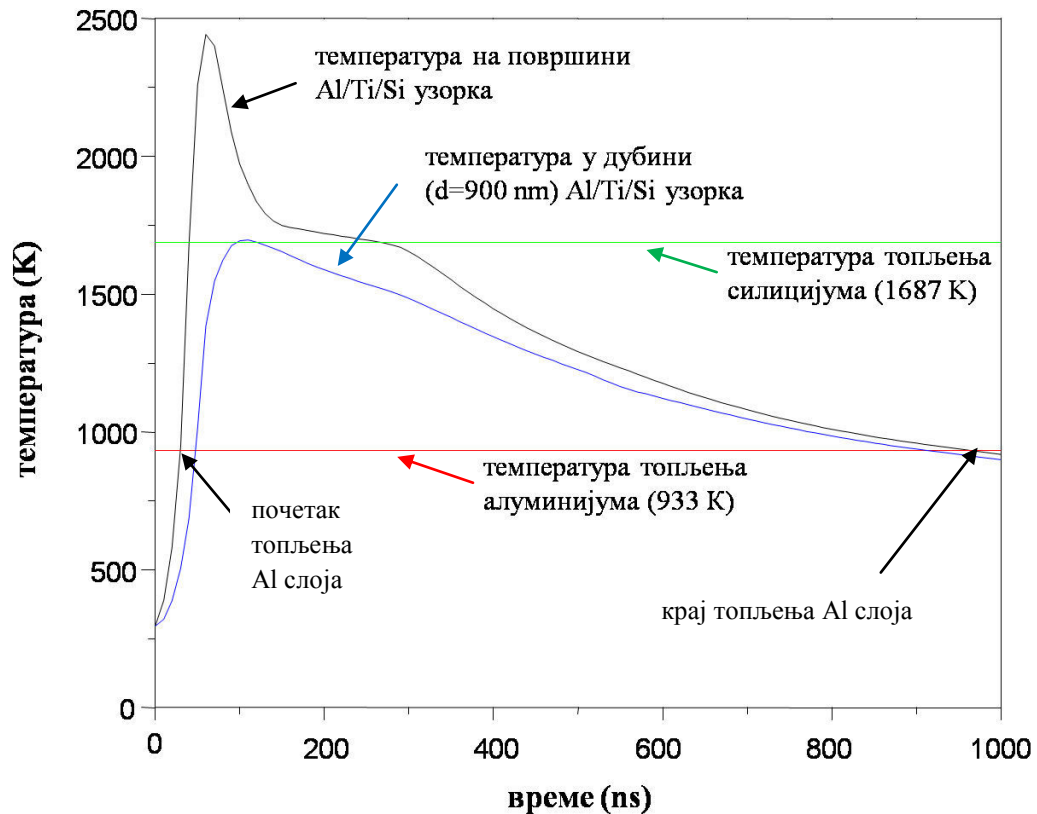
Максимално време трајања капиларног таласа  $\tau$  за Al/Ti/Si узорак је одређено на основу промене температуре на површини узорка која је представљена црном линијом на слици 29. Почетак топљења Al/Ti/Si узорка се дешава на температури од 933 K, што представља температуру топљења алуминијума (први слој на Al/Ti/Si узорку у односу на ласерско зрачење). Са слике 29. се види да се температура од 933 K постиже након 30 ns од почетка деловања ласерског импулса. Максимална температура која се постиже на површини узорка износи 2440 K. Након достизања максималне температуре долази до хлађења узорка, који је значајно спорији процес у односу на ласерско загревање. Хлађење материјала одвија се преносом топлоте кондуктивним путем (релације (21) и (33)). Такође, материјал се хлади и радијативним путем, који је у нумеричком моделу представљен следећом релацијом

$$\sigma \varepsilon (T_s^4 - T_0^4) \quad (58)$$

$\sigma$  и  $\varepsilon$  су Штефан-Болцманова константа и емисивност материјала, респективно.  $T_s$  је температура на површини узорка, док је  $T_0$  собна температура (273 K). Након 960 ns од почетка ласерског импулса, површина узорка се охладила до температуре од 933 K (слика 29.). На основу ових података, израчунато време које материјал проводи у течној фази (време трајања капиларног таласа) износи  $\tau = 930 \text{ ns}$ .

Следећи корак био је одређивање дубине течног слоја  $d$ . Помоћу нумеричког модела пратили смо еволуцију температуре током времена у дубини материјала на исти начин како је то урађено на површини (слика 29.). Када температура пређе тачку топљења, материјал из чврстог стања прелази у течну фазу. Утврђено је да долази до топљења свих 16 Al и Ti слојева, као и делимичног топљења Si подлоге.

Укупна дубина течног слоја износила је 900 nm, јер је то крајња позиција унутар материјала где температура има вредност 1687 K (температура топљења силицијума). Еволуција температуре током времена у дубини материјала ( $d = 900$  nm), приказана је плавом линијом на слици 29.



**Слика 29.** Нумеричко израчунавање температуре на површини и у дубини Al/Ti/Si узорка током озрачивања једним ласерским импулсом ( $2.6 \text{ J/cm}^2$ ) у ваздуху. Црна линија означава промену температуре на површини Al/Ti/Si узорка. Плава линија представља промену температуре у дубини ( $d=900 \text{ nm}$ ) Al/Ti/Si узорка. Зелена и црвена линија означавају температуре топљења силицијума и првог слоја (алуминијума) на површини узорка, респективно. На графику су стрелицама означени временски тренуци када почиње и завршава се топљење првог слоја алуминијума.

Нумеричком анализом је утврђено да долази до топљења Al/Ti слојева и Si подлоге и стварања течне фазе која се састоји од три различита хемијска елемента. Због ове чињенице, било је неопходно усредњити изразе за коефицијент површинског напона  $\sigma$  и густину течне фазе  $\rho$  у односу на удео Al, Ti и Si у течној фази. Изрази за  $\sigma$  и  $\rho$  су представљени следећим релацијама

$$\sigma = C_{Al}\sigma_{Al} + C_{Ti}\sigma_{Ti} + C_{Si}\sigma_{Si} \quad (59)$$

$$\rho = C_{Al}\rho_{Al} + C_{Ti}\rho_{Ti} + C_{Si}\rho_{Si} \quad (60)$$

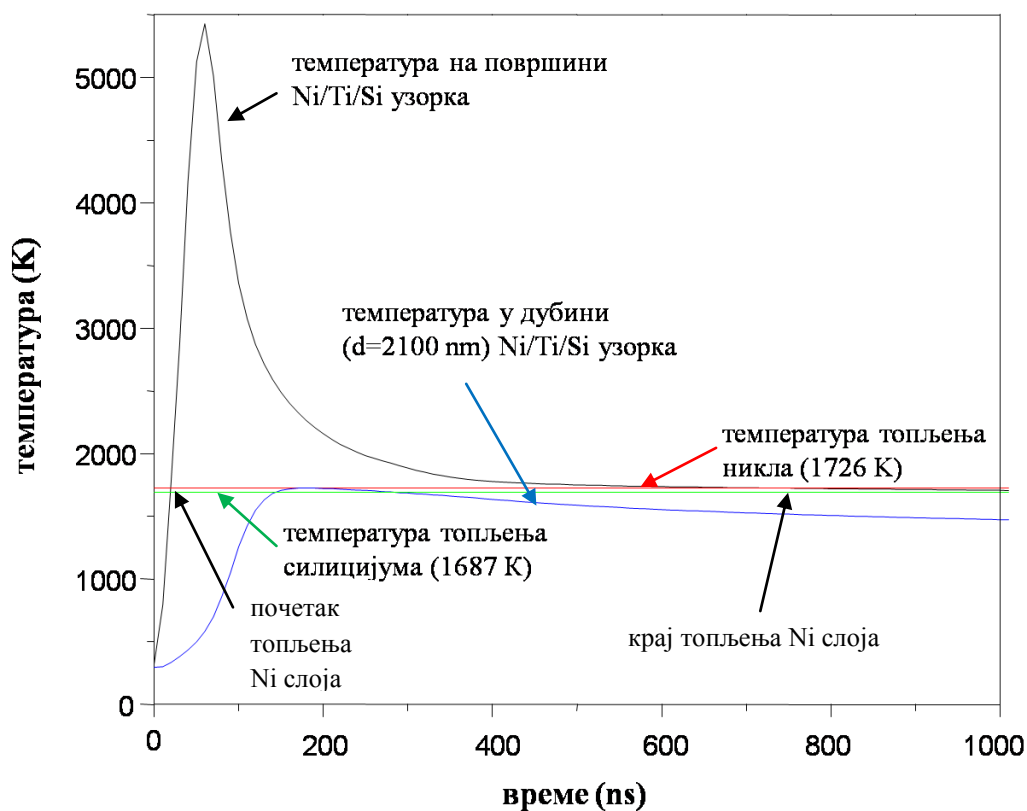
$\sigma_{Al}$ ,  $\sigma_{Ti}$ ,  $\sigma_{Si}$ ,  $\rho_{Al}$ ,  $\rho_{Ti}$ ,  $\rho_{Si}$  су површински напони и густине течне фазе за алуминијум, титан и силицијум, респективно.  $C_{Al}$ ,  $C_{Ti}$  и  $C_{Si}$  представљају удео појединачних хемијских елемената (алуминијума, титана и силицијума) у течној фази материјала, за које важи релација

$$C_{Al} + C_{Ti} + C_{Si} = 1. \quad (61)$$

У нашем случају, пошто дебљина течне фазе износи  $d = 900$  nm, а укупна дебљина Al/Ti слојева 300 nm,  $C_{Al}$  и  $C_{Ti}$  имају вредност 0.17, док је  $C_{Si} = 0.64$ .

Када се нумерички израчунате вредности за дубину топљења материјала ( $d = 900$  nm) и за време трајања капиларног таласа ( $\tau = 930$  ns), заједно са вредностима за  $\sigma$  и  $\rho$  (релације (59), (60) и (61)), уврсте у релацију (57), добија се да је таласна дужина капиларног таласа  $\Lambda = 10.3$   $\mu\text{m}$ . Ова вредност се добро поклапа са експериментално измереном константом решетке периодичне површинске структуре која износи 10  $\mu\text{m}$ .

Да би потврдили да су површинске структуре заиста замрзнути капиларни таласи, теоријска анализа је урађена и за Ni/Ti/Si узорак. Густина енергије ласерског зрачења износила је 6.4 J/cm<sup>2</sup> а дужина трајања ласерског импулса 40 ns. Константа решетке површинске структуре била је у опсегу 10-14  $\mu\text{m}$  (слика 28.).



**Слика 30.** Нумеричко израчунавање температуре на површини и у дубини Ni/Ti/Si узорка током озрачивања једним ласерским импулсом ( $6.4 \text{ J/cm}^2$ ) у ваздуху. Црна линија означава промену температуре на површини Ni/Ti/Si узорка. Плава линија представља промену температуре у дубини ( $d=2100 \text{ nm}$ ) Ni/Ti/Si узорка. Зелена и црвена линија означавају температуре топљења силицијума и првог слоја (никла) на површини узорка, респективно. На графику су стрелицама означени временски тренуци када почиње и завршава се топљење првог слоја никла.

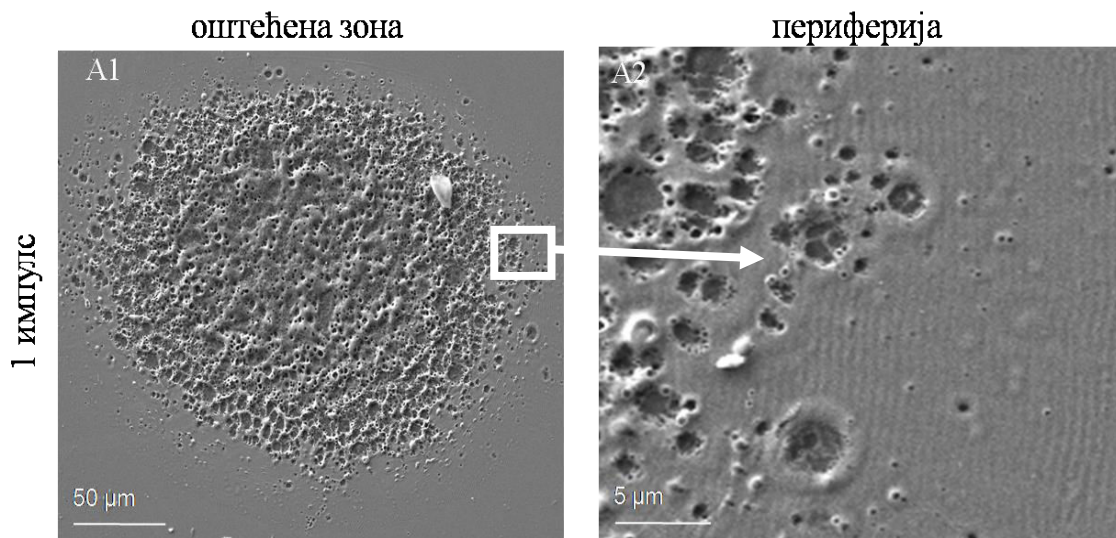
Нумеричко израчунавање времена  $\tau$  и дубине топљења материјала  $d$  за Ni/Ti/Si узорак, приказано је на слици 30. Са слике 30. видимо да дубина топљења материјала износи  $d = 2100 \text{ nm}$  (крајња позиција у којој температура има вредност  $1687 \text{ K}$ ). Ова вредност значајно је већа у поређењу са Al/Ti/Si узорком ( $d = 900 \text{ nm}$ ) због тога што је густина енергије ласерског зрачења 2.5 пута већа ( $6.4 \text{ J/cm}^2$  за Ni/Ti/Si узорак и  $2.6 \text{ J/cm}^2$  за Al/Ti/Si узорак). Са друге стране, време које Ni/Ti/Si



узорак проводи у течној фази износи  $\tau = 720$  ns, што је краће него за Al/Ti/Si узорак ( $\tau = 930$  ns). Овај резултат је последица више температуре топљења никла (први слој на Ni/Ti/Si узорку у односу на ласерско зрачење) у поређењу са алуминијумом (933 K). Температура топљења никла износи 1726 K, тако да се материјал брже охлади кондуктивним и радијативним путем (релације (33) и (58)) до ове вредности температуре него што је то био случај код алуминијума.

Помоћу нумеричког прорачуна за  $d$  и  $\tau$  (слика 30.) а користећи релације (57), (59), (60) и (61), добијамо да је таласна дужина капиларног таласа  $\Lambda = 11.2$   $\mu\text{m}$ . Ова вредност има добро поклапање са експериментално измереном константе решетке за Ni/Ti/Si узорак у ваздуху и етанолу (10-14  $\mu\text{m}$ ).

**Ласерски индуковане периодичне површинске структуре у води.** Деловањем ласерског зрачења на Ni/Ti/Si узорак у води, настају периодичне површинске структуре али изван оштећене зоне (слика 31.). Константа решетке ове периодичне структуре је  $\sim 1.6$   $\mu\text{m}$ .



**Слика 31.** SEM анализа Ni/Ti/Si узорка после озрачивања ласерским зрачењем (6.4 J/cm<sup>2</sup>) у води. (A1) је слика целе оштећене зоне. (A2) је слика периферије оштећене зоне где се јављају периодичне површинске структуре. Квадрат показује који део слике је увећан.



Озрачивање узорка је урађено једним ласерским импулсом чија је густина енергије износила  $6.4 \text{ J/cm}^2$ , док је дужина трајања импулса износила  $40 \text{ ns}$ . Вода је нанесена на површину узорка непосредно пре деловања ласерског зрачења (дебљина око  $1 \text{ mm}$ ).

Као у случају озрачивања  $\text{Al/Ti/Si}$  и  $\text{Ni/Ti/Si}$  узорака у ваздуху, претпостављено је да периодичне површинске структуре које настају на периферији модификоване зоне (слика 31. (A1) и (A2)) у води, представљају замрзнуте капиларне таласе. Константа решетке површинске структуре је експериментално измерена и упређена са теоријски израчуната вредношћу.

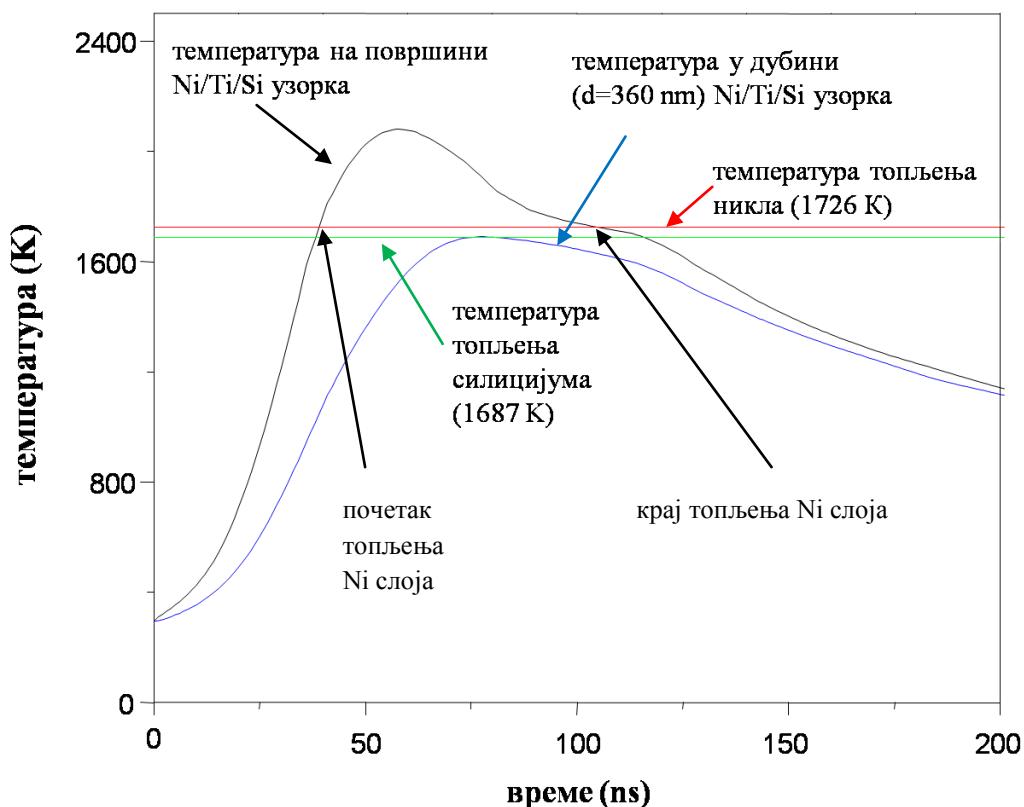
Време трајања капиларног таласа  $\tau$  и дубина течног слоја  $d$ , одређени су нумеричком симулацијом. У нумеричкој симулацији је урачуната апсорпција ласерског зрачења од стране воде преко корекције израза за снагу топлотног извора (релација (35)) на површини чврстог узорка. Нови израз за топлотни извор има следећи облик

$$Q = (1 - R_v) \exp(-\alpha_v d_v) (1 - R) \alpha I(t) \exp(-\alpha x) \exp\left(-\int_0^t \alpha_{pl} v_{pl} dt\right). \quad (62)$$

$R_v$  и  $\alpha_v$  су рефлективност и коефицијент апсорпције воде чије вредности за таласну дужину  $1540 \text{ nm}$  износе  $0.002$  и  $12.1 \text{ (1/cm)}$  [135], респективно.  $d_v$  је дебљина танког слоја воде која у нашем случају износи  $1 \text{ mm}$ . Остале величине које се налазе у релацији (62) већ су дефинисане у поглављу 3.10. и њихове вредности се налазе у табелама у прилогу А.

Нумеричко израчунавање времена  $\tau$  и дубине истопљеног материјала  $d$  за  $\text{Ni/Ti/Si}$  узорак у води, приказано је на слици 32. Са слике 32. је одређено време које материјал проводи у течној фази и његова вредност је  $\tau = 66 \text{ ns}$ . Дубина топљења материјала износи  $d = 360 \text{ nm}$ . На основу прорачуна за  $d$  и  $\tau$  (слика 32.), добијамо да је таласна дужина капиларног таласа  $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ . Ова вредност је

упоредива са константом решетке периодичне структуре добијене у експерименту, а која износи  $1.6 \mu\text{m}$ .



**Слика 32.** Нумеричко израчунавање температуре на површини и у дубини Ni/Ti/Si узорка током озрачивања једним ласерским импулсом ( $2.6 \text{ J/cm}^2$ ) у води. Црна линија означава промену температуре на површини Ni/Ti/Si узорка. Плава линија представља промену температуре у дубини ( $d=900 \text{ nm}$ ) Ni/Ti/Si узорка. Зелена и црвена линија означавају температуре топљења силицијума и првог слоја (никла) на површини узорка, респективно. На графику су стрелицама означени временски тренутци када почиње и завршава се топљење првог слоја никла.

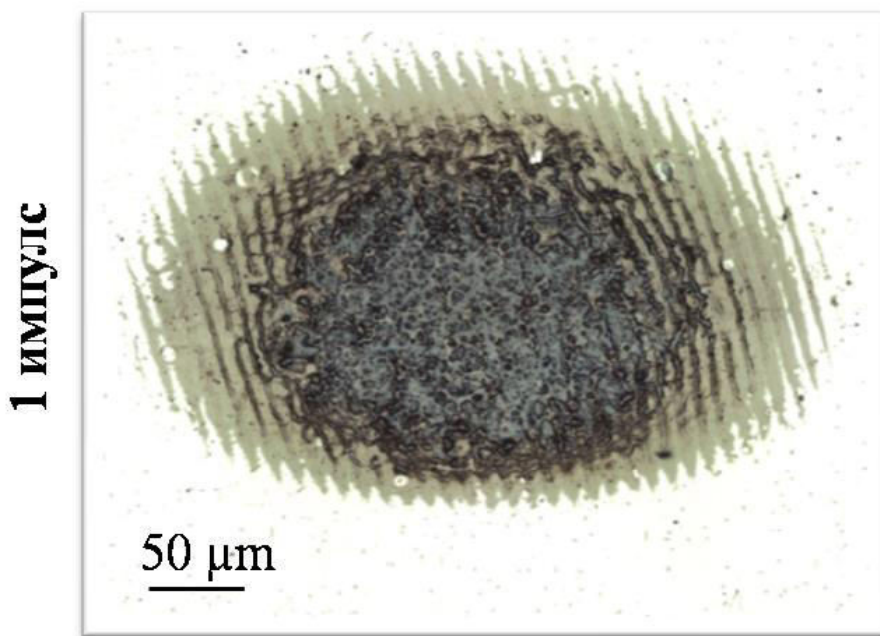
На основу анализе која је урађена можемо закључити да водена средина утиче на облик и позицију унутар озрачене зоне где се формирају периодичне површинске структуре. Апсорпција ласерског зрачења од стране воде смањује

дубину топљења материјала  $d$  и самим тим константа решетке периодичне структуре је мања у поређењу са истим структурама које настају током интеракције у ваздуху. Периодичне структуре у води формирају се на периферији озрачене зоне, а главни разлог за ову појаву је притисак који врши водена пара на површину истопљеног материјала. Водена пара потиче од танког слоја воде који је у директном контакту са површином материјала [52]. Температура слоја воде је блиска температури истопљеног материјала услед преноса топлоте са загрејаног узорка [52]. Са слике 32. видимо да је температура површине узорка мања од тачке кључања Ni, Ti и Si, али и значајно већа од температуре на којој долази до испаравања воде. Водена пара која настаје на овај начин врши притисак на течну фазу материјала и условљава њен облик, што неповољно утиче на формирање периодичних структура. Ефекат је мање изражен на периферији озрачене зоне због нижих вредности температура које се постижу током интеракције ласерског зрачења са материјалом. Поређењем слика 28. (A2) и 31., видимо да овај ефекат није доминантан ни приликом озрачивања узорака у етанолу. У случају воде, водена пара је окружена околном течном фазом и шири се, а самим тим и дужу делује на површину материјала. Када се нанесе у танком слоју, етанол брзо и у потпуности испарава током деловања ласерског снопа. Пара која настаје слободно се шири јер није заробљена околном течном фазом, и тиме омогућава да се периодичне структуре формирају дуж читаве озрачене зоне.

**Утицај интензитета ласерског зрачења и броја импулса на формирање периодичних површинских структура.** Повећавањем интензитета ласерског зрачења ( $4.2 \text{ J/cm}^2$ ), периодичне површинске структуре које настају после деловања једног ласерског импулса на Al/Ti/Si узорак у ваздуху и етанолу формирају се по ободу модификоване зоне (слика 33.). Из досадашње анализе јасно је да периодичне површинске структуре које настају на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорцима представљају замрзнуте капиларне таласе и последица су ласерски индикованог топљења материјала. Повећање интензитета ласерског зрачења доводи до додатног раста температуре и када је интензитет довољно висок може доћи до испаравања материјала. Испаравање материјала негативно утиче на формирање периодичне структуре и овај ефекат је нарочито изражен у центру озрачене зоне

због гаусовског профила ласерског снопа. Периодичне структуре остају очуване на периферији озрачене зоне где је интензитет ласерског зрачења најмањи.

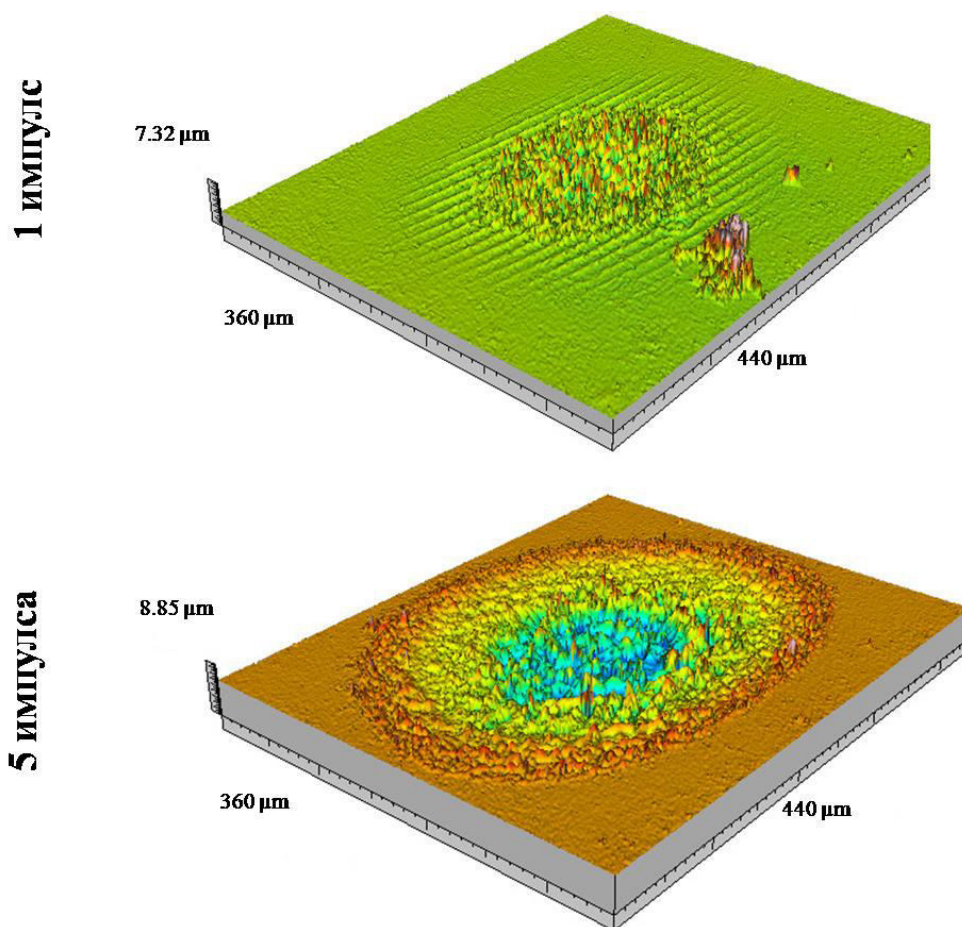
## етанол



**Слика 33.** Слика (оптичким микроскопом) Al/Ti/Si узорка након деловања једног ласерског импулса у етанолу на густини енергије од  $4.2 \text{ J/cm}^2$ . Слика указује на урушавање периодичне структуре у централном делу озрачене зоне услед аблације материјала.

Топографија површине Ni/Ti/Si узорка после деловања једног и пет узастопних ласерских импулса ( $6.4 \text{ J/cm}^2$ ) у ваздуху и етанолу, је приказана на слици 34. и 35. После деловања једног ласерског импулса у ваздуху и етанолу, долази до формирања периодичних површинских структура које су посебно видљиве на периферији озрачене зоне. Озрачивање узорка серијом узастопних импулса доводи до нестајања периодичних структура које се формирају деловањем једног ласерског импулса (слика 34. и слика 35.). Нестајање периодичних структура услед деловања већег броја ласерских импулса последица је раста храпавости површине и аблације материјала, због чега ћемо ова два процеса детаљније објаснити.

## ВАЗДУХ

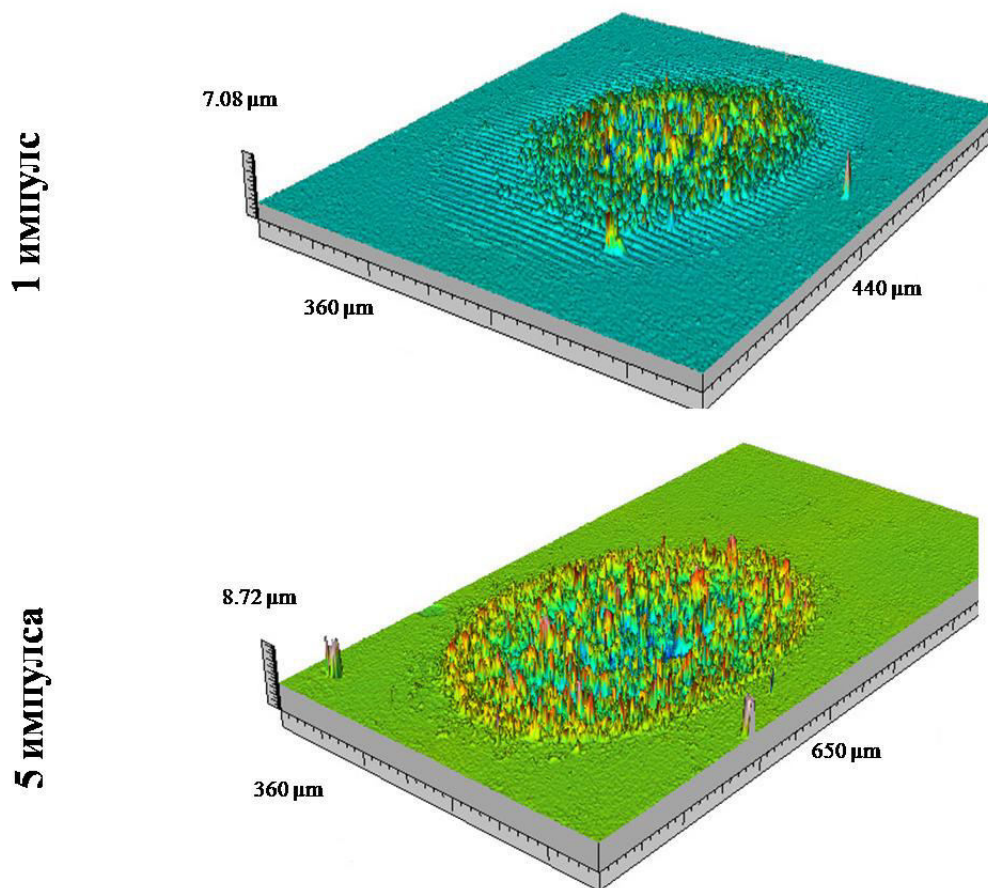


**Слика 34.** 3D слика Ni/Ti/Si узорка која је добијена профилометром, после деловања једног и пет ласерских импулса у ваздуху на густини енергије од  $6.4\text{J}/\text{cm}^2$ . Након пет ласерских импулса периодичне структуре нестају услед формирања кратера.

Деловање једног ласерског импулса узрокује прегруписавање материјала које је праћено порастом храпавости површине (слика 34. и слика 35.). Површинска храпавост расте са повећањем броја ласерских импулса. Како је учестаност понављања импулса мала (1импулс на 5 s) и узорак има довољно времена да се охлади до собне температуре пре деловања следећег импулса, кумулативни ефекат приликом деловања серије импулса није повезан са повећаном апсорпцијом материјала услед раста температуре, већ са морфолошким променама на површини узорка. Сваки следећи импулс долази на већ

модификовану површину, тако да су услови при којима долази до интеракције промењени. Првих неколико импулса мењају храпавост површине због чега наредни импулси интерагују са метом чија је рефлективност смањена.

### етанол

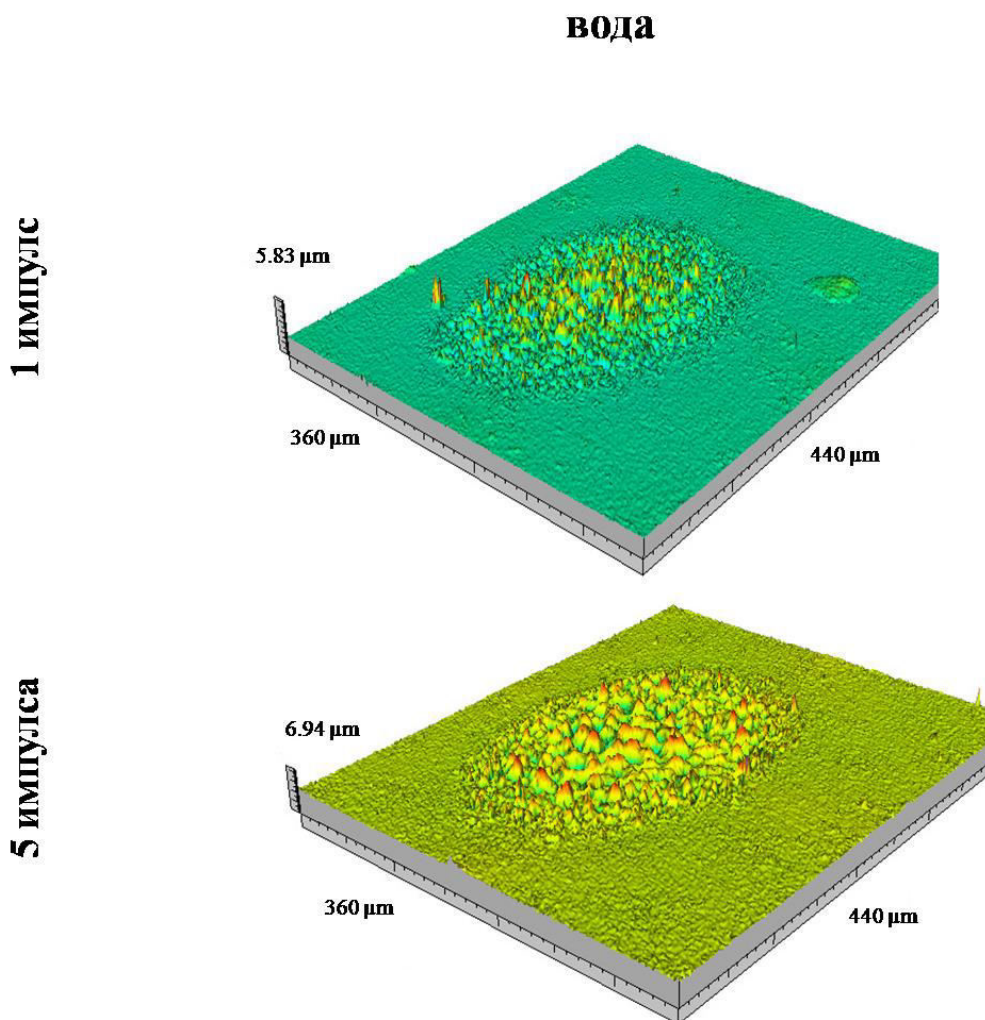


**Слика 35.** 3D слика Ni/Ti/Si узорка која је добијена профилометром, после деловања једног и пет ласерских импулса у етанолу на густини енергије од  $6.4 \text{ J/cm}^2$ . После пет ласерских импулса периодичне структуре нестају услед аблације материјала.

Након серије од пет ласерских импулса у ваздуху, услед смањене рефлективности материјала долази до формирања кратера (слика 34.). У случају већег броја ласерских импулса, дубина кратера расте као последица аблације док прерасподела материјала има мањи значај [34]. Разлика у дубини кратера између



ваздушне средине и етанола потиче од тога што се део енергије ласерског импулса губи на загревање и испаравање етанола. Директна последица је формирање плићких кратера као што можемо закључити поређењем слика 34. и 35.



**Слика 36.** 3D слика Ni/Ti/Si узорка која је добијена профилометром, после деловања једног и пет ласерских импулса у води на густини енергије од  $6.4 \text{ J/cm}^2$ .

*Повећањем броја импулса расте храпавост површине узорка.*

Основна карактеристика интеракције ласерског зрачења и материјала у води је стварање неуређене расподеле истопљеног материјала у кратеру, где се са порастом броја импулса повећава површинска храпавост узорка (слика 36.). Утицај воде на ласерску модификацију материјала заснива се на следећим

физичким процесима: апсорпција светлости од стране воде, испаравање воде, формирање и ширење плазме у воденој средини. Вода на собној температури добро апсорбује ласерско зрачење на таласној дужини 1540 nm [135, 136] што директно утиче на дубину кратера који се формира током деловања ласерског зрачења. Такође, вода ефикасније хлади материјал од ваздуха, што се одражава на морфолошке промене које настају на површини узорка. На пример, време које материјал проводи у течной фази је краће него у ваздуху, а самим тим и константа решетке периодичне површинске структуре је мања. Вода у неким случајевима реагује и хемијски са материјалом [46].

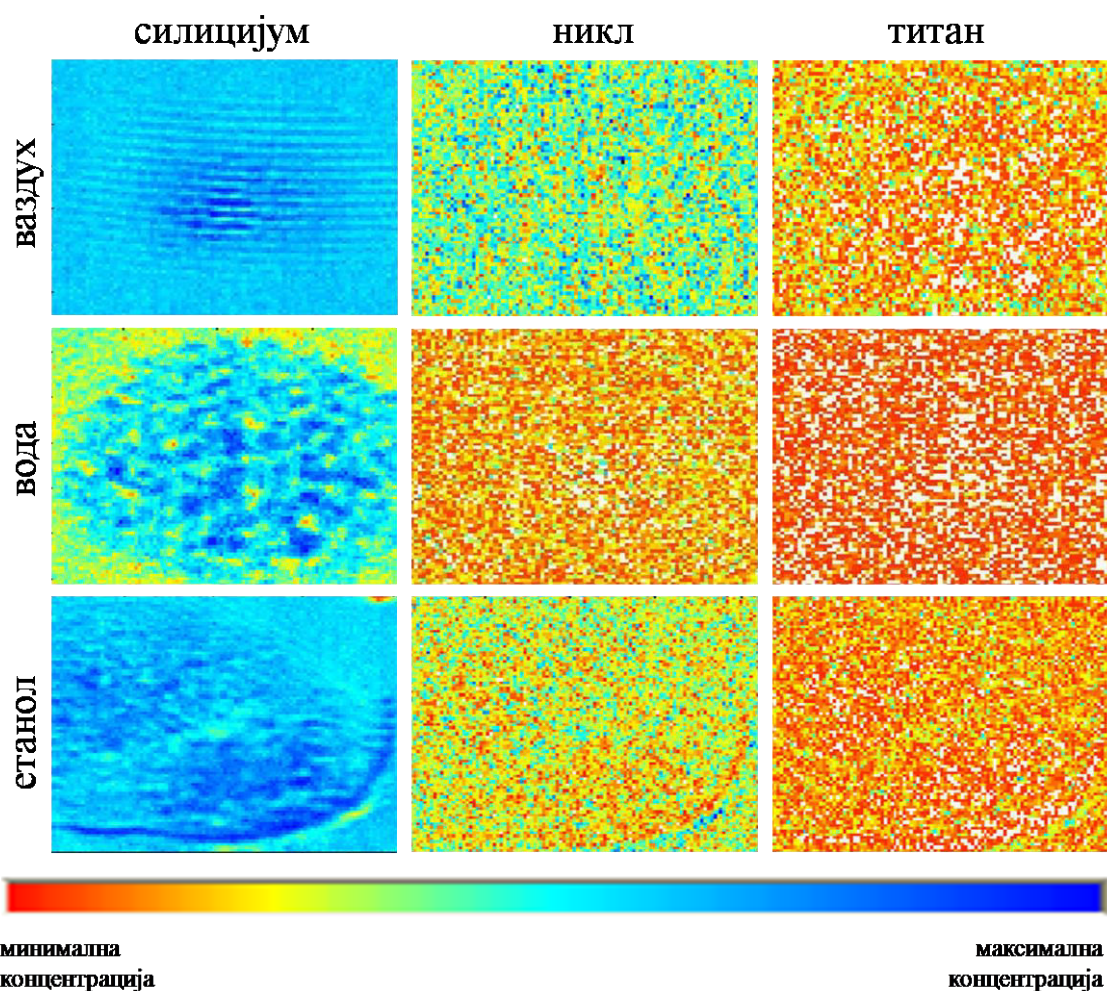
На крају поглавља, можемо закључити да се најизраженије морфолошке промене јављају током озрачивања узорка у ваздуху, а доминантна карактеристика је формирање периодичних површинских структура које представљају замрзнуте капиларне таласе. Утврђено је да константа решетке периодичне површинске структуре зависна од дубине топљења материјала и времена које материјал проводи у течной фази. На време  $\tau$  утиче интензитет ласерског зрачења и температура топљења материјала што се добро види поређењем слика 29. и 30. за Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорак. Ласерска модификација узорака у води праћена је неуређеном расподелом материјала. Периодичне површинске структуре које настају озрачивањем узорка у води јављају се на периферији озрачене зоне и имају мању константу решетке у поређењу са истим узорцима који су озрачени у ваздуху и етанолу. Мања константа решетке је последица апсорпције ласерског зрачења од стране воде и ефикаснијег хлађења материјала у односу на ваздух (мање  $\tau$ ). Истовремено, танак слој воде смањује зону топлотног утицаја (HAZ) и спречава нагомилавање материјала око кратера, што можемо закључити поређењем слике 34. и слике 36. Морфолошке промене у етанолу, по својим карактеристикама представљају комбинацију морфолошких промена које настају озрачивањем узорка у ваздуху и води. У овој средини, долази до формирања периодичних површинских структура које су слабије изражене него у ваздуху, а боље него у води. У етанолу, јавља се и неуређена расподела истопљеног материјала што је доминантна карактеристика ласерске модификације у води. На вишим интензитетима ласерског зрачења или деловањем



већег броја ласерских импулса, периодичне површинске структуре нестају услед аблације материјала.

### 5.1.2. Анализа хемијских промена на танким слојевима изазваних Er:glass ласером у ваздуху, води и етанолу

Хемијска анализа Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорака после озрачивања у три различите средине је урађена микро PIXE и RBS техником.



Слика 37. PIXE мапа расподеле силицијума, никла и титана Ni/Ti/Si узорку после деловања једног ласерског импулса ( $6.4 \text{ J/cm}^2$ ) у ваздуху, води и етанолу.

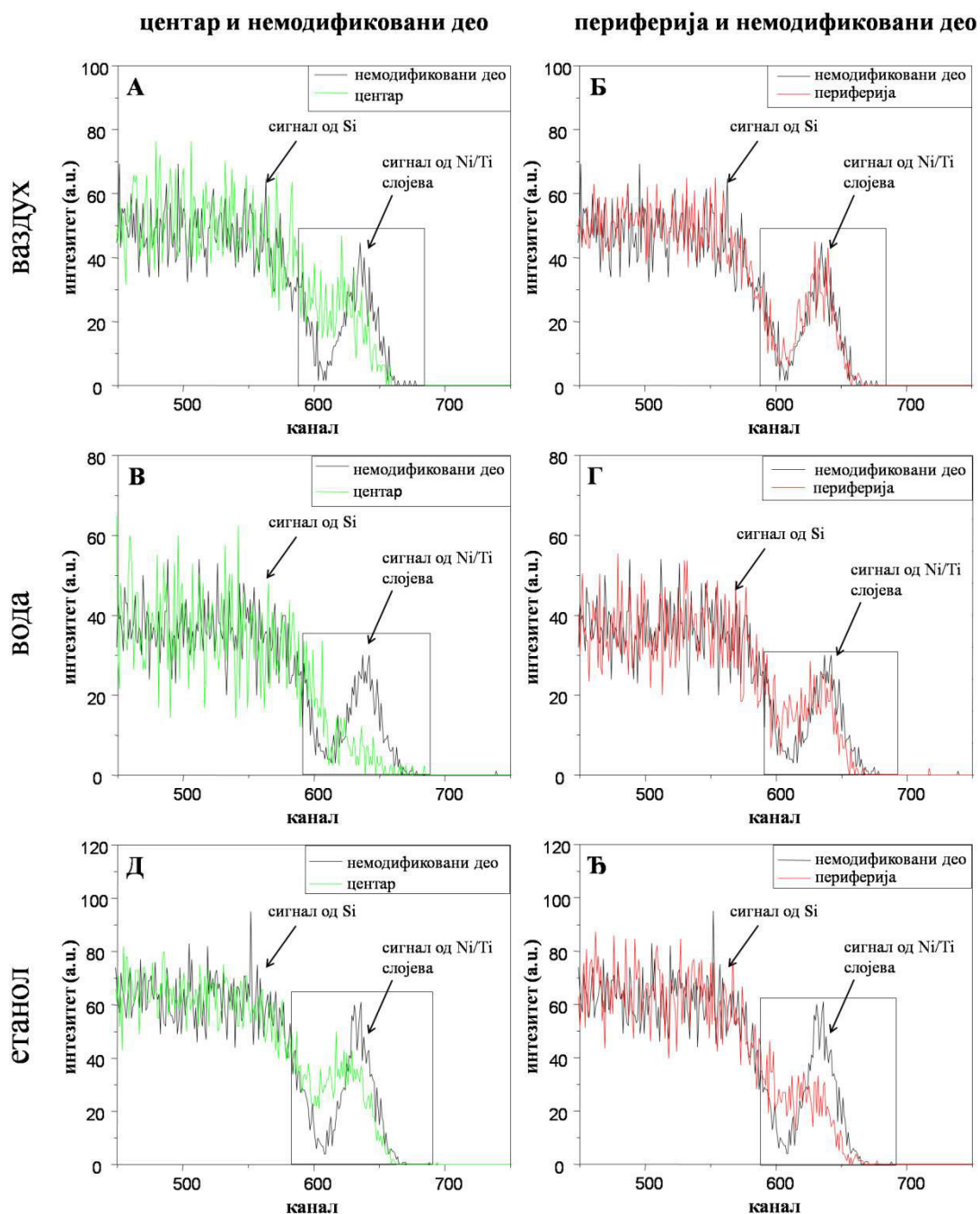
Микро PIXE анализа која је урађена на Ni/Ti/Si узорку, даје слику расподеле хемијских елемената (Ni, Ti и Si) у озраченој зони. Простор који је скениран

износио је  $\sim 350 \times 500 \mu\text{m}$ , да би се укључила цела модификована област на узорку. Расподела силицијума после деловања једног ласерског импулса је приказана је на слици 37. Уочљиво је да се расподела Si готово поклапа са контурама спота који је добијен SEM анализом (слика 28. (A1) и (A2) и слика 31. (A1)). Са слике 37., видимо да периодична површинска структура која настаје деловањем ласерског зрачења у ваздуху, представља реплику расподеле Si елемента. Слично померање Si атома је примећено и код узорка који је озрачен у етанолу (слика 37.). Ово значи да енергија ласерског зрачења која је апсорбована током интеракције, утиче на подлогу и узрокује значајно кретање Si атома и њихову прерасподелу. Два кључна фактора која утичу на расподелу силицијума у Ni/Ti/Si узорку су:

- 1) висока топлотна дифузивност Si која износи  $0.85 \text{ cm}^2/\text{s}$  [4] и
- 2) релативно ниска температура топљења Si (1687 K) у поређењу са остала два елемента (Ni и Ti).

За разлику од силицијума, никл и титан су хомогено распоређени дуж озрачене зоне (слика 37.). Концентрација никла на површини узорка већа је од титана, у све три средине (слика 37.).

Хемијска анализа у тачно одређеним позицијама на узорцима је урађена спектрометријом Радефорд-овим повратним расејањем (RBS) која је детаљније описана у поглављу 4.5. RBS спектри са различитих позиција на Ni/Ti/Si узорку приказани су на слици 38. Те позиције су центар и периферија озрачене зоне, као и немодификовани део узорка који није био под утицајем ласерског зрачења. RBS спектри су узети после деловања једног ласерског импулса ( $6.4 \text{ J/cm}^2$ ) у све три средине. RBS спектар се састоји од сигнала који потиче од Si подлоге и широког максимума (пика) који се налази у оквиру правоугаоником означене зоне на слици 38. Овај максимум се састоји од десет пикова, који одговарају сваком од пет Ni и Ti слојева. Због слабије резолуције детектора који је коришћен у експерименту, максимуми нису добро раздвојени, већ долази до њиховог међусобног преклапања што је посебно уочљиво ако овај спектар упоредимо са спектром на слици 23. И поред слабије резолуције, ова метода нам је омогућила да пратимо промене у хемијском саставу узорка.



**Слика 38.** RBS спектри који су снимљени са три позиције на Ni/Ti/Si узорку. Густина енергије ласерског зрачења је износила  $6.4 \text{ J/cm}^2$ . (А) и (Б) су RBS спектри у ваздуху. (В) и (Г) су RBS спектри у води. (Д) и (Ђ) су RBS спектри у етанолу. Правоугаоником означена зона указује на Ni/Ti сигнал и његово померање услед мешања слојева и слојева и подлоге. Канали дуж x- осе одговарају енергијама у eV.

RBS анализа Ni/Ti/Si узорка озраченог у ваздуху показује да између немодификоване и позиције на периферији озрачене зоне, не постоји значајна разлика у хемијском саставу (слика 38. (Б)). У спектру са позиције на периферији озрачене зоне (слика 38. (Б) (црвена линија)) не долази до померања сигнала који потиче од Ni/Ti слојева, у односу на спектар са немодификоване позиције (слика 38. (Б) (црна линија)). Одавде можемо закључити да не долази до међусобног мешања слојева. Разлика у хемијском саставу се уочава поређењем спектра добијеног из центра модификоване зоне (слика 38. (А) (зелена линија)) са спектрима из друге две позиције. У овом случају долази до померања сигнала који потиче од танких слојева ка Si сигналу, што указује на међусобно мешање Ni и Ti слојева, као и њихово мешање са Si подлогом (слика 38. (А) (зелена линија)).

Помоћу RBS методе одређен је и однос концентрација никла и титана, након озрачивања узорка. Одређивање концентрације хемијских елемената могуће је преко ралација (51) и (52). Однос концентрација титана и никла је процењен на  $Ti/Ni=0.39$  на немодификованој позицији и потиче од мање густине депонованих слојева титана у поређењу са никлом. У центру модификоване зоне, након озрачивања Ni/Ti/Si узорка у ваздуху, однос концентрација незнатно се мења и износи  $Ti/Ni=0.37$ . Овај резултат указује на то да су губици Ti компоненте услед дифузије и аблације мало већи у поређењу са никлом.

Након озрачивања Ni/Ti/Si узорка у води, RBS спектри из центра и периферије озрачене зоне (слика 38. (В) и (Г) (зелена и црвена линија, респективно)), показују очигледне промене у односу на спектар са немодификоване позиције (слика 38. (В) и (Г) (црна линија)). На периферији озрачене зоне, може се видети да долази до дифузије између Ni и Ti компоненти (слојева), без смањења интензитета одговарајућег широког максимума у RBS спектру (слика 38. (Г) (црвена линија)). Ширење максимума који потиче од Ni/Ti танког филма у односу на Si сигнал у RBS спектру, указује на дифузију Ni и Ti компоненти у подлогу. Међусобно мешање танког филма и подлоге, потиче од термално активираних дифузија Ni, Ti и Si компоненти. Вредности топлотне дифузије никла ( $0.2\text{cm}^2/\text{s}$ ) и силицијума ( $0.85\text{cm}^2/\text{s}$ ) су релативно блиске, тако да се дифузија између ова два елемента може очекивати. Титан има мању дифузивност ( $0.094\text{cm}^2/\text{s}$ ), али због велике

дубине топљења материјала која износи 2100 nm (слика 30.), стварају се услови који воде мешању компоненти на свим границама унутар Ni/Ti/Si вишеслојног система. Када се почетна вишеслојна структура наруши мешањем компоненти на температурама (слика 30.) које су веће од температуре на којој настаје NiTi интерметално једињење (710 °C), може се сматрати да систем има све потребне услове за настајање одговарајуће легуре.

Након озрачивања Ni/Ti/Si узорка у води, односи концентрација на овим позицијама били су Ti/Ni=0.36, што је мало мање у односу на немодификовани део узорка (Ti/Ni=0.39). То би значило да су губици Ti атома донекле већи у поређењу са никлом.

RBS спектри са Ni/Ti/Si узорка озраченог у етанолу (слика 38. (Д) и (Ђ)), показују веома сличне хемијске промене као у претходна два случаја (ваздух и вода). Однос концентрација у центру и периферији озрачене зоне остао је не промењен (Ti/Ni=0.39). Можемо закључити да етанол у зони деловања ласерског снопа брзо испарава, и да је мешање између компоненти вишеслојног система Ni/Ti/Si доминантан процес.

Након урађене хемијске анализе (PIXE и RBS) на узорцима, утврђено је да деловање ласерског зрачења значајно утиче на просторну расподелу елемената (Al(Ni), Ti и Si) и међусобно мешање слојева. На основу PIXE анализе Ni/Ti/Si узорка (слика 37.), можемо извести закључак да енергија ласерског зрачења која је апсорбована током озрачивања узорка, утиче на подлогу и доводи до термички активираних дифузије Si атома условљавајући њихову прерасподелу услед топљења материјала. Периодичне структуре које настају на површини узорка поклапају се са просторном расподелом Si елемента. Истовремено, никл и титан су хомогено распоређени по површини узорка (слика 37.), што значи да није дошло до значајних промена у дебљини танког слоја. RBS анализа Ni/Ti/Si узорка после озрачивања у ваздуху, води и етанолу, указује на међусобно мешања Ni и Ti слојева, као и њихово мешање са Si подлогом што ствара услове за настајање интерметалних једињења. Настајање интерметалних једињења међусобним мешањем слојева, може се експериментално потврдити дифракцијом x-зрака

(поглавље 4.5.). У нашем случају, због мале површине озрачене зоне (пречник спота 150-220  $\mu\text{m}$ ), примена ове методе није била могућа.

## 5.2. Модификација танких слојева пикосекундним Nd:YAG ласером у ваздуху

Озрачивање Al/Ti/Si узорак је урађено у ваздуху ласерским снопом. Ласер који је коришћен у експерименту био је Nd:YAG (EKSPLA SL212P model детаљније описан у поглављу 4.2). У нашем случају, параметри ласерског снопа били су: енергија 4 mJ, дужина трајања ласерског импулса  $\sim 150$  ps, таласна дужина 1064 nm и учестаност понављања импулса 10 Hz. Густина енергије ласерског зрачења износила је  $3.8 \text{ W/cm}^2$  (3 mm пречник ласерског спота). Током озрачивања узорци су померани тако да је укупна озрачена површина била  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Узорци су померани различитом брзином, што значи да су третирани различитим бројем ласерских импулса а детаљан приказ је дат у табели 4.

**Табела 4.** *Означавање узорака и опис начина деловања ласерског зрачења.*

узорак	брзина покретања дуж x-осе ( $\mu\text{m/s}$ )	померање у кораку дуж y-осе ( $\mu\text{m}$ )	укупан број ласерских импулса
А	-	-	-
Б	400	300	2000
В	400	400	1500
Г	400	500	1250

Вишеслојни систем Al/Ti/Si, који је третиран пикосекундним ласерским зрачењем, састојао се од 10 наизменичних слојева алуминијума и титана при чему је титан први слој који је нанеасен на Si подлогу. Дебљина сваког слоја износила је 17 nm. На врху вишеслојног система Al/Ti/Si депонован је додатни 11. слој титана, чија је дебљина износила 27 nm, тако да је укупна дебљина танког филма износила око 200 nm. Депоновање слојева је урађено методом јонског распршивања (поглавље 4.1.), док је брзина депоновања била једнака за алуминијум и титан и износила је  $\sim 0.17 \text{ nm/s}$ .

Циљ експеримента је био одређивање услова при којима долази до формирања интерметалних једињења (AlTi) и оксидне фазе а метода која је коришћена за експерименталну потврду настанка интерметалика је дифракција x-зрака (поглавље 4.5.)

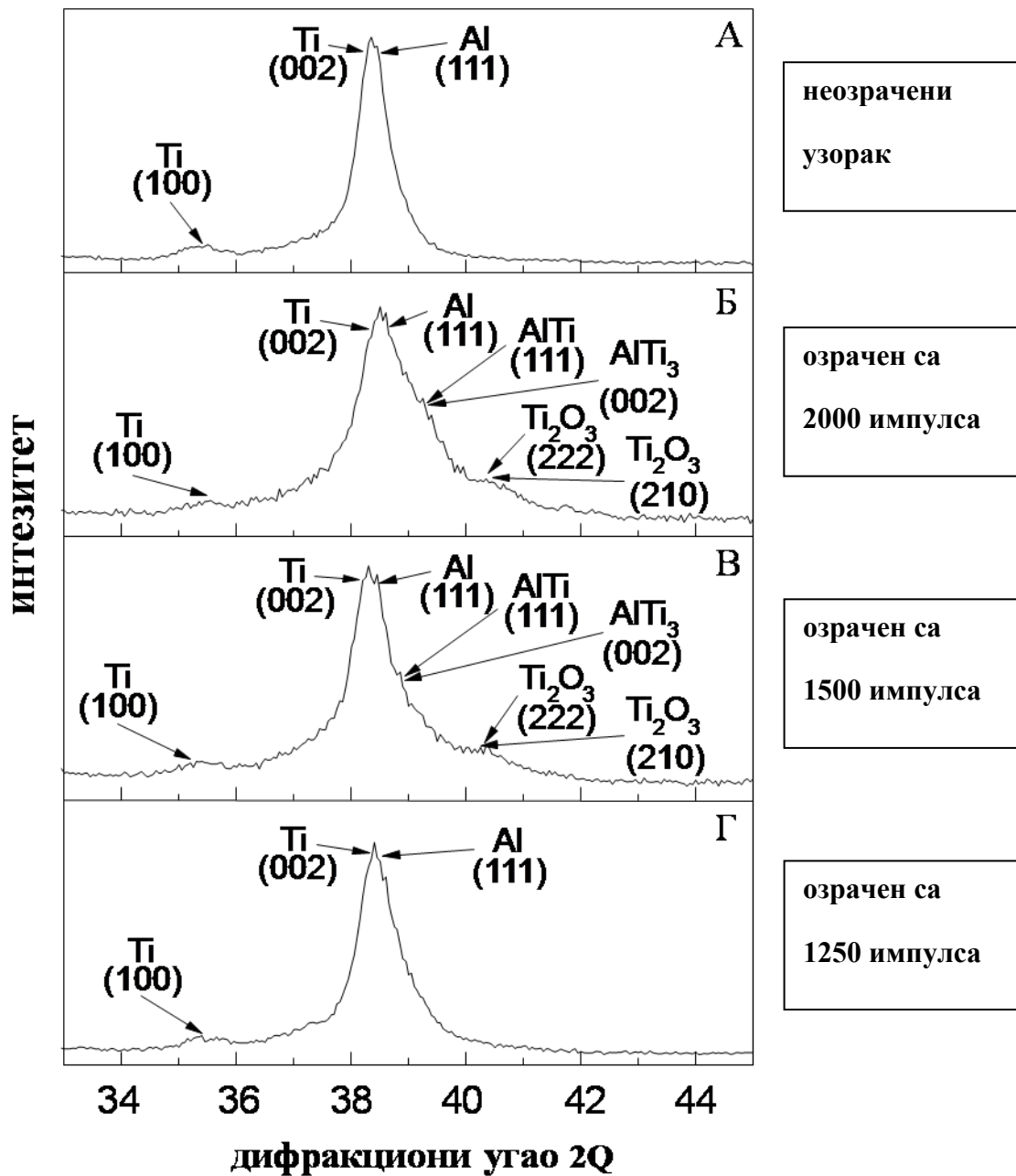
Утврђено је да деловање пикосекундног ласерског зрачења на Al/Ti/Si узорке, доводи до међусобног мешања слојева и формирања AlTi<sub>3</sub> и/или AlTi интерметалних једињења. Са повећавањем броја ласерских импулса, ефекат настајања интерметалних једињења је јаче изражен .

XRD спектар, који је приказан на слици 36, потврђује да долази до интеракције између слојева (Al и Ti) у ласерски озраченим узорцима. Спектар неозраченог узорка (А) састоји се од (100) и (002) дифракционих пикова титана, и (111) дифракционог пика алуминијума. Ti (002) и Al (111) пикови међусобно се подударaju и дају интензивну дифракциону линију. Деловање ласерског зрачења узрокује појављивање нових пикова који припадају титан оксиду (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Висока температура која се постиже деловањем ласерског зрачења и велика реактивност титана су основни разлози за формирање оксидне фазе. Овај ефекат је више изражен за узорке Б и В, који су били озрачени већим бројем ласерских импулса. У случају узорка Г, који је озрачен најмањим бројем импулса, формирање оксидне фазе титана није регистровано.

Упоредо са оксидацијом, XRD анализа указује и на значајно ширење дифракционих линија које одговарају (002) Ti и (111) Al, што је нарочито уочљиво поређењем XRD спектра са неозраченог и узорка озраченог са 2000 ласерских импулса (слика 40.). Ово ширење је повезано са преклапањем Ti и Al дифракционих линија са линијама AlTi и AlTi<sub>3</sub> интерметалних једињења. Наиме, позиција (111) AlTi дифракционе линије је  $2Q = 38.992^\circ$ , док је позиција (002) AlTi<sub>3</sub> линије  $2Q = 38.958^\circ$  [27]. Пошто су позиције (111) AlTi и (002) AlTi<sub>3</sub> пикова веома блиске, тешко је одредити који се од ова два интерметална једињења формира, или оба истовремено. Ефекат настајања интерметалних једињења је више изражен у узорку Б у поређењу са узорком В, док је у узорку Г веома слабо

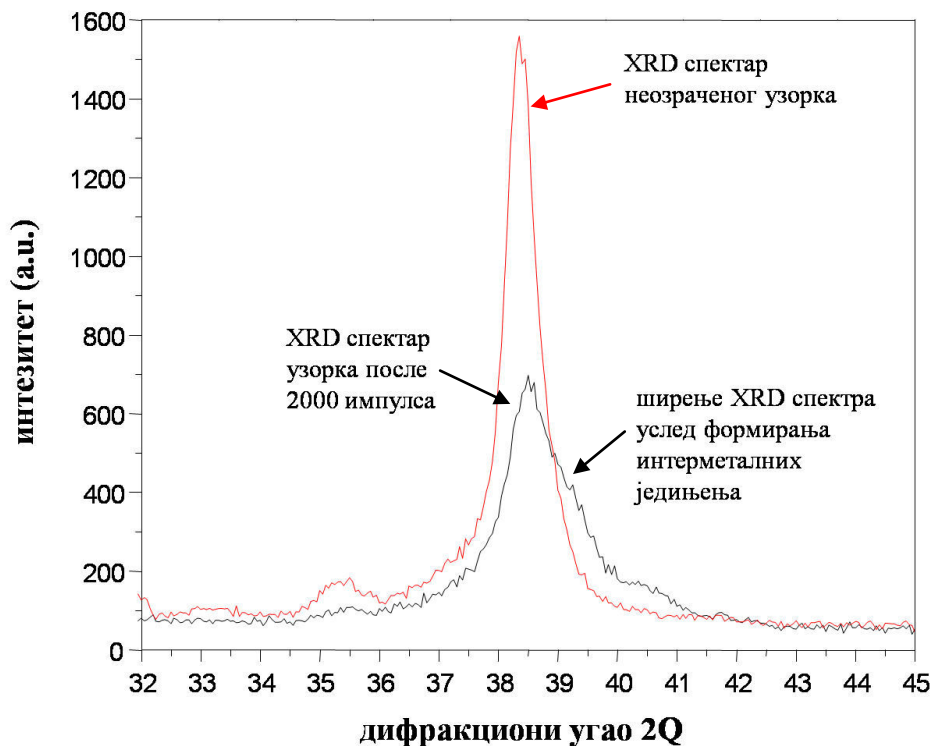


изражен, што је повезано са бројем ласерских импулса којима су узорци били изложени.



Слика 39. XRD спектри са Al/Ti/Si узорка који су третирани различитим бројем ласерских импулса. Спектар (А) потиче од неозраченог узорка, док спектри (Б), (В) и (Г) потичу од узорка који су озрачени са 2000, 1500 и 1250 ласерских импулса, респективно.

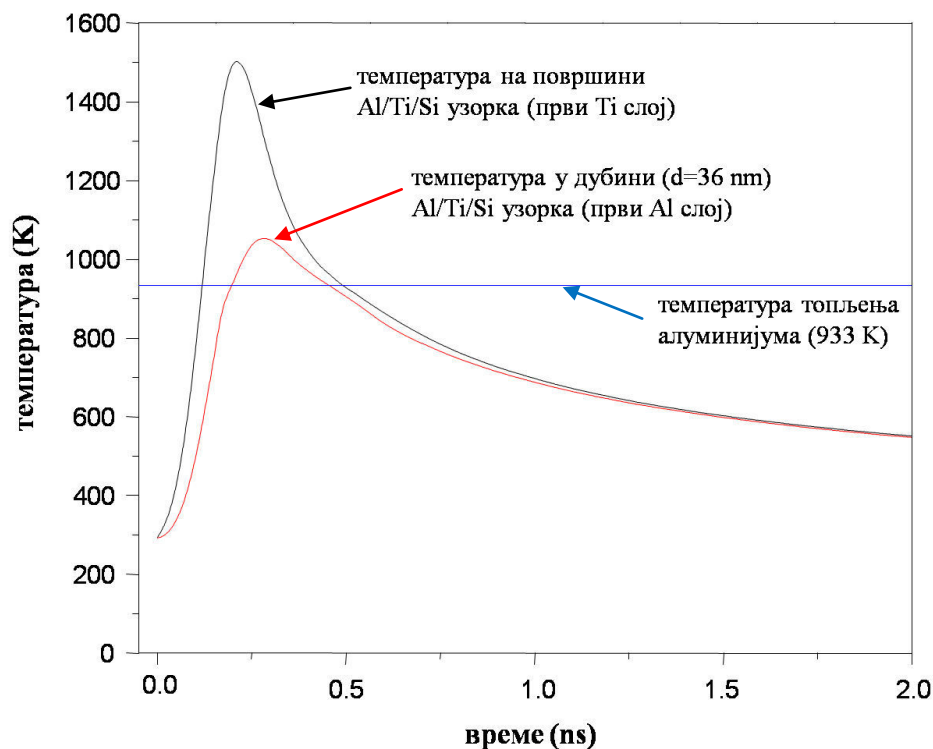




**Слика 40.** *Поређење XRD спектра неозраченог и озраченог (2000 импулса) Al/Ti/Si узорка. Слика указује на ширење спектра озраченог узорка услед формирања (111) AlTi и/или (002) AlTi<sub>3</sub> интерметалних једињења.*

Претпостављени механизам за формирање интерметалних једињења може се описати на следећи начин. Ласерска модификација Al/Ti/Si узорка заснива се на стварању високе температуре на површини током трајања кратког ласерског импулса (~ 150 ps). Ако је трајање ласерског импулса дуже од неколико десетина пикосекунди, процеси који се јављају током интеракције ласерског зрачења и материјала спадају у групу термалних процеса (поглавље 3.5). У том случају, нумерички модел који је представљен у поглављу 3.10 је примењив за израчунавање температурних профила. Временска еволуција температуре на површини и унутар Al/Ti/Si узорка је израчуната за први ласерски импулс који долази на површину материјала. Резултати нумеричке симулације су представљени на слици 41. Температура на површини узорка достиже вредност од 1500 K, што је ниже од температуре топљења титана (1941 K), али је већа од

температуре топљења алуминијума (933 K). Температура у дубини узорка ( $d=36$  nm), која одговара првом Al слоју, достиже максималну вредност од 1053 K. На основу резултата симулације можемо закључити да већ први ласерски импулс узрокује топљење Al слоја и олакшава дифузију према околним слојевима титана. Када се почетна вишеслојна структура наруши мешањем слојева на температурама које су веће од температуре на којој настаје AlTi интерметално једињење ( $\geq 600$  °C), вишеслојни систем има све потребне услове за настајање одговарајуће легуре.



**Слика 41.** Нумеричко израчунавање температуре на површини (црна линија) и у дубини  $d=360$  nm (црвена линија) Al/Ti/Si узорка током озрачивања једним ласерским импулсом ( $0.057$  J/cm<sup>2</sup>). Плава линија означава температуру топљења алуминијума.

Потребно је нагласити, да је симулација урађена само за први ласерски импулс и почетну конфигурацију и композицију Al/Ti/Si узорка. Због великог преклапања ласерских спотова и учестаности понављања ласерског импулса (10 Hz), свако место на површини узорка је било озрачено са десетинама ласерских импулса. Изузев првог, сваки следећи ласерски импулс делује на већ модификовану површину. Ове модификације укључују оксидацију титана на површини узорка и мешање између слојева (слика 39.), што се одражава кроз смањену рефлективност површине узорка а самим тим и већу апсорпцију енергије ласерског зрачења. Крајњи резултат повећања броја ласерских импулса је појачано мешање између слојева у дубини материјала што доводи до стварања интерметалних једињења.

### **5.3. Аблација танких слојева наносекундним Nd:YAG ласером у ваздуху**

Један од најважнијих параметара који утиче на интеракцију ласерског зрачења и материјала је таласна дужина упадног ласерског снопа. Таласна дужина у великој мери одређује способност материјала да апсорбује електромагнетно зрачење. На краћим таласним дужинама, енергија упадних фотона је већа и због тога су лакше апсорбовани од стране материјала. Са повећањем таласне дужине рефлективност материјала расте а самим тим и количина апсорбоване енергије је мања. Како су морфолошке промене на површини материјала зависне од количине апсорбоване енергије, у даљем експерименталном раду, вишеслојни системи (Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si) су озрачивани ласерским зрачењем на различитим таласним дужинама (1064 nm, 532 nm и две таласне дужине истовремено (1064/532 nm)).

Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорци који су коришћени у експерименту, депоновани су у Balzers Sputron II уређају користећи 99.9% чисте Al (Ni) и Ti мете. Депонована структура се састоји од 20 наизменичних слојева алуминијума (никла) и титана који се наносе на Si (100) подлогу. Дебљина појединачног слоја износила је 13 nm за Al/Ti/Si узорак и 22 nm [144] за Ni/Ti/Si узорак. Први слој који се наноси на Si подлогу је титан. Брзина депоновања и Al(Ni) и Ti слојева износила је 0.17 nm/s.

Током експеримента, вишеслојни системи Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si су озрачени фокусираним наносекундним ласерским снопом са по једним импулсом на различитим енергијама и таласним дужинама. Nd:YAG ласер (LOTIS ТИ, LS-2131), који је коришћен у експерименту, емитује зрачење на таласној дужини од 1064 nm, на другом хармонику (532 nm) и на две таласне дужине истовремено (1064/532 nm). Ласерски снап је фокусиран нормално на површину узорка. Пречник ласерског снопа на узорку износио је 60  $\mu\text{m}$  на 1064 nm и 40  $\mu\text{m}$  на 532 nm. Енергија ласерског импулса је мењана између 0.76 mJ и 9.86 mJ ( $2.7 \times 10^8 - 3.4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) на 1064 nm, и између 0.32 mJ и 1.9 mJ ( $2.5 \times 10^8 - 1.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) на 532 nm. Током рада на две таласне дужине (1064/532 nm), енергија по импулсу је подељена у односу 10:1, на основну таласну дужину (1064 nm) и други хармоник. У овом случају, укупна енергија је мењана у опсегу од 1.83 mJ до 9.91 mJ ( $6.5 \times 10^8 - 3.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ).

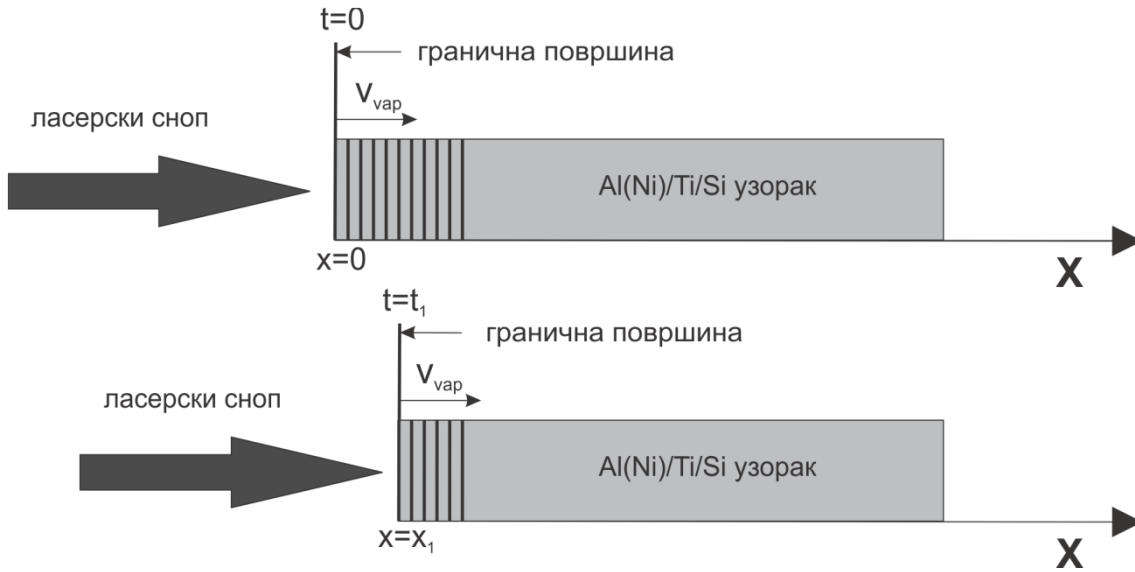
Детаљно испитивање морфолошких промена на узорку је урађено скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Дубина и запремина кратера, као и површина модификованог подручја на узорку, одређене су профилометром.

Доминантна морфолошка промена на површини узорака је формирање кратера (поглавље 5.3.1.), у сва три случаја (1064 nm, 532 nm и 1064/532 nm) и последица је ласерске аблације материјала. На вишим интензитетима ласерског зрачења (већим од  $1.2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) и на таласној дужини 1064/532 nm, запремина кратера који се формира услед аблације материјала, значајно је већа у поређењу са 1064 nm (поглавље 5.3.1.). За Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si вишеслојне системе урађен је нумерички прорачун температурних профила и дубине аблације. Резултати који су добијени нумеричким путем, показују добро слагање са експерименталним резултатима (поглавље 5.3.1.). Хемијска анализа узорака (EDS анализа) после ласерске аблације указује да су губици Al у Al/Ti/Si узорку и Ni у Ni/Ti/Si узорку већи у поређењу са губицима Ti (поглавље 5.3.2.).

### 5.3.1. Зависност аблације танких слојева од ласерског зрачења на таласним дужинама 1064 nm, 532 nm и две таласне дужине истовремено (1064/532 nm)

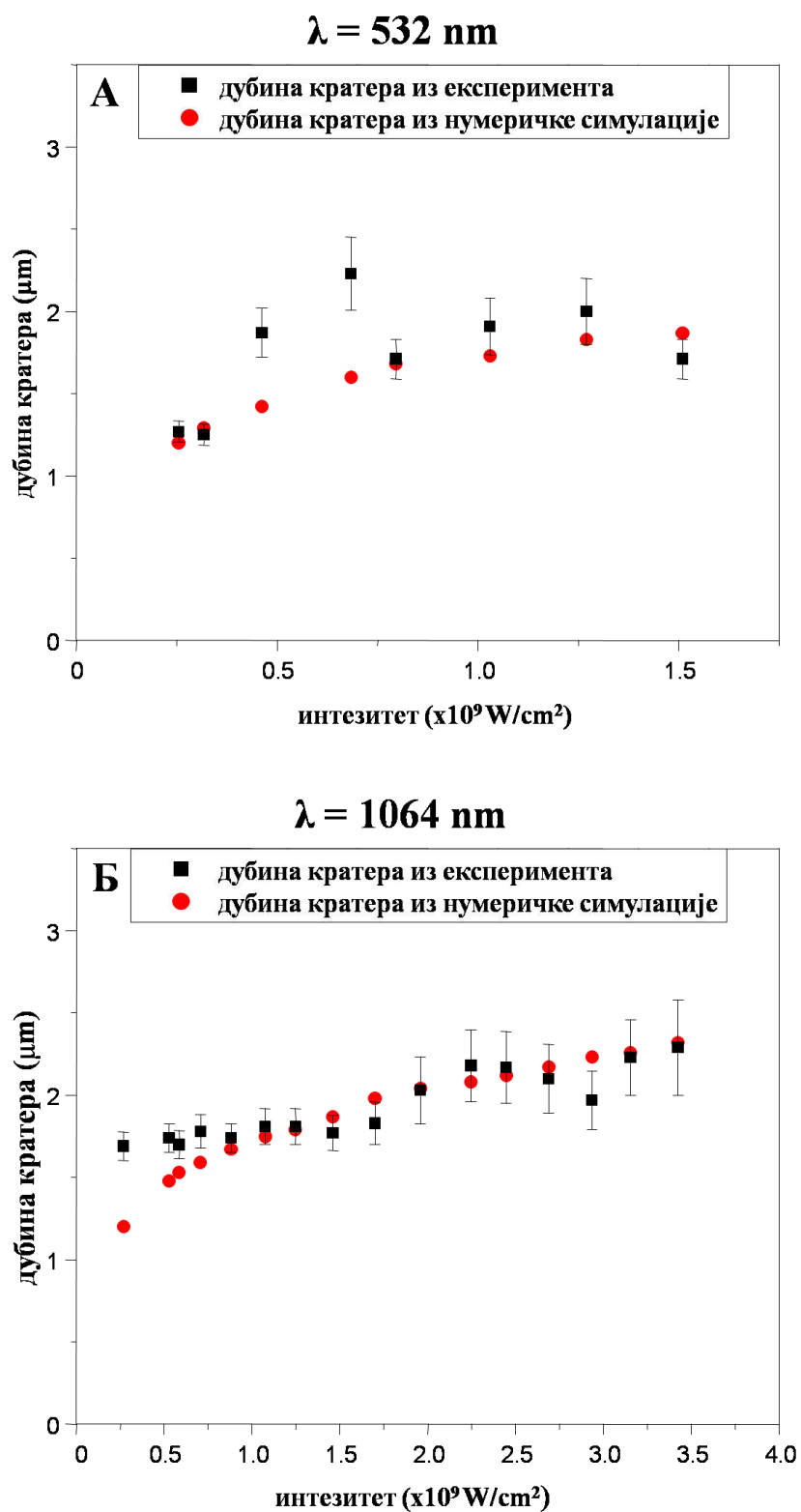
Ласерска аблација представља процес током којег долази до уклањања материјала деловањем кратког ласерског импулса. У случају наносекундног ласерског импулса, за процес аблације материјала одговорна су два термална механизма а то су: испаравање и фазна експлозија. Испаравање је доминантан механизам на температурама нижим од термодинамичке критичне температуре. Повећавањем интензитета ласерског зрачења, када се температура озраченог материјала приближава критичној тачки, фазна експлозија може постати основни механизам који је одговоран за уклањање (аблацију) материјала.

Ласерска аблација вишеслојних система Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si је анализирана експериментално и нумерички. Помоћу нумеричког модела, који је представљен у поглављу 3.10., могуће је одредити дубину аблације. Шематски приказ једнодимензионалног модела представљен је на слици 42. Гранична површина материјала на почетку деловања ласерског импулса ( $t=0$ ), налази се у координатном почетку  $x=0$ . Током деловања ласерског импулса, температура материјала расте и уколико је температура већа од тачке кључања долази до испаравања. Услед испаравања, гранична површина материјала се помера тако да у одређеном тренутку  $t=t_1$ , њен положај је одређен брзином аблације  $v_{vap}$ . У нумеричком моделу, брзина  $v_{vap}$  је дата Херц-Кнудсен-овом једначином која за вишеслојне системе Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si је представљена релацијом (36). Праћење граничне површине у било којем тренутку у COMSOL софтверу је остварено помоћу *Moving mesh* модула. Интензитет ласерског зрачења на којем ће доћи до аблације материјала у највећој мери зависи од оптичких особина материјала и таласне дужине упадног ласерског снопа. Специфичност вишеслојних система Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si је у томе што се оптичке особине материјала мењају од слоја до слоја. У нумеричком моделу, рефлективност  $R$  и коефицијент апсорпције материјала  $\alpha$  дате су за сваки слој засебно.

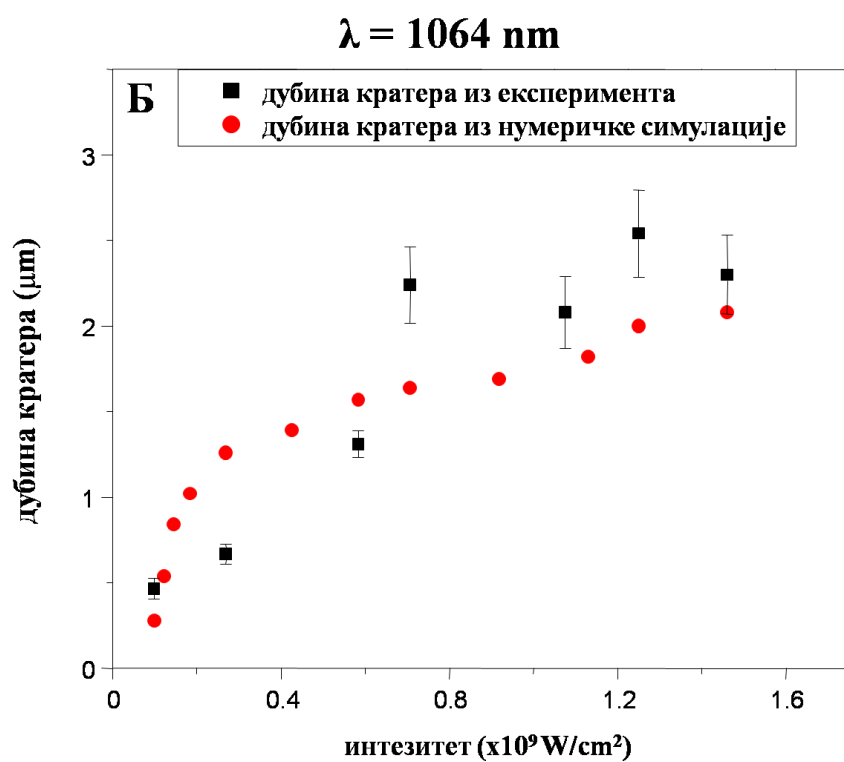
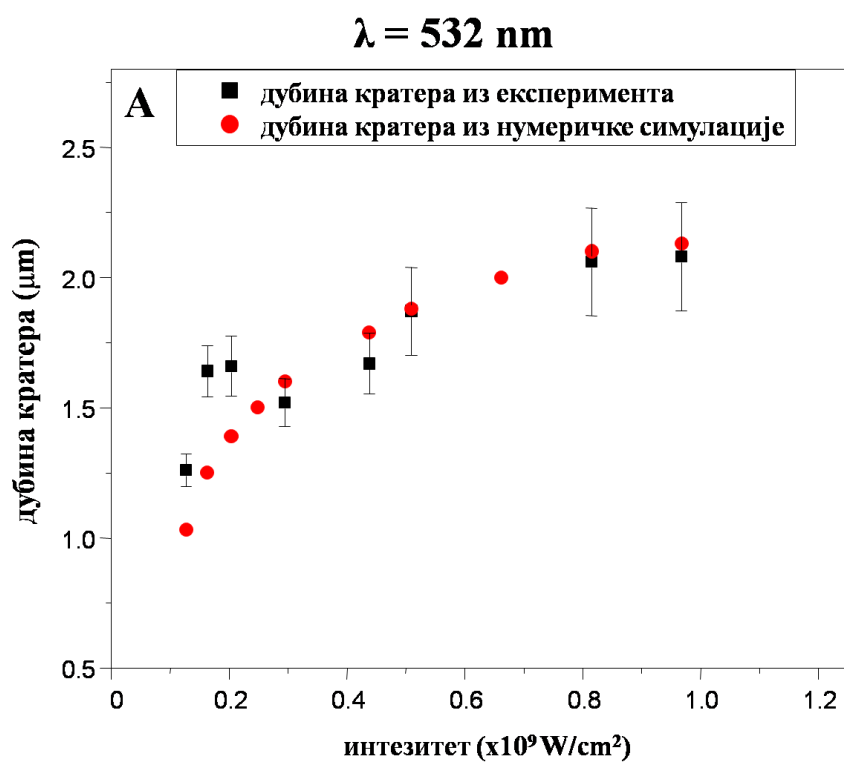


**Слика 42.** Шематски приказ 1D нумеричког модела за израчунавање дубине аблације.  $v_{\text{vap}}$  означава брзину аблације материјала која је дата Херц-Кнудсен-овом једначином.

Ласерска аблација вишеслојних система Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si на таласним дужинама 1064 nm и 532 nm. Експериментални и нумерички резултати, који приказују зависност дубине кратера од ласерског интензитета за таласне дужине од 532 nm и 1064 nm су приказани на слици 43. (А) и (Б) за Al/Ti/Si узорак, и на слици 44. (А) и (Б) за Ni/Ti/Si узорак. Нумерички и експериментални резултати се добро поклапају за ласерске интензитета који су коришћени у експерименту. Главни физички механизам који је претпостављен у симулацији је испаравање материјала без појаве фазне експлозије. У овом случају, Херц-Кнудсен-ова релација (релација (36)) нам одређује брзину кретања граничне површине између течне и гасовите фазе, и помоћу ње смо израчунали дубину аблације унутар материјала. Фазна експлозија је феномен који доводи до експлозивног прелаза из метастабилног течног слоја у мешавину паре и капљица течности (поглавље 3.9.). Фазна експлозија је праћена појавом наглог скока у дубини аблације на одређеним вредностима интензитета ласерског зрачења а која није примећена у експерименту.



Слика 43. Поређење између експерименталних и нумеричких резултата за дубину кратера на Al/Ti/Si узорку на 532 nm (А) и 1064 nm (Б).



Слика 44. Дубина кратера из експеримента и нумеричког прорачуна за Ni/Ti/Si узорак на 532 nm (А) и 1064 nm (Б).

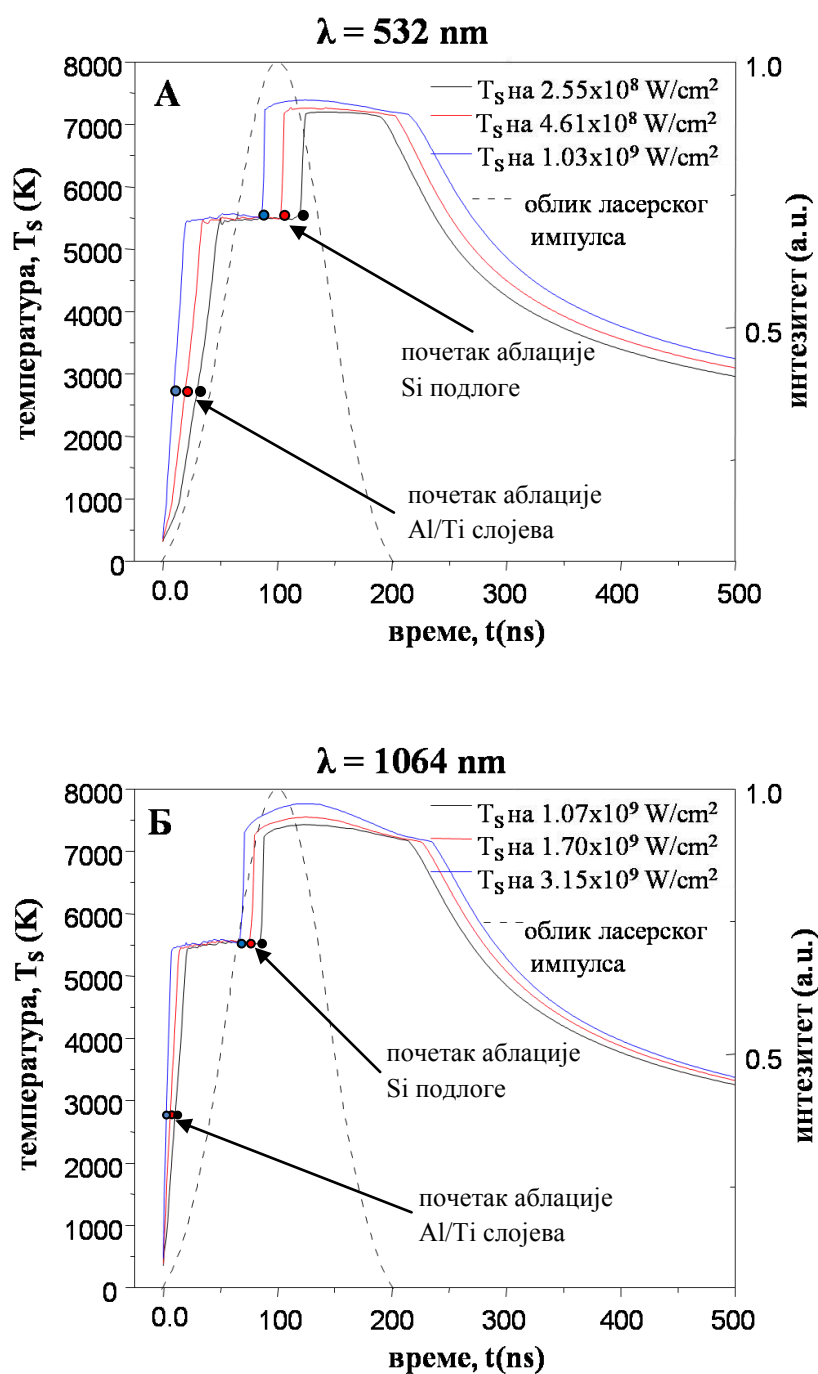


Даља нумеричка анализа ласерске аблације вишеслојних система Al(Ni)/Ti /Si је урађена прорачуном температурских профила. Промена температуре током времена на површини Al/Ti /Si узорка је нумерички израчуната за три различита интензитета, и за таласне дужине од 532 nm (слика 45. (A)) и 1064 nm (слика 45. (B)). Под површином узорка у једнодимензионалном моделу подразумевамо граничну површину између течне фазе и паре, и која се услед испаравања материјала креће брзином аблације  $v_{vap}$  (слика 42.). Апсорбована енергија ласерског зрачења од стране Al/Ti/Si вишеслојног система доводи до пораста температуре на површини узорка и праћена је фазним прелазима, топљењем и испаравањем материјала. Топљење материјала је урачунато преко промене оптичких особина (рефлективност и апсорпциони коефицијент), термичких особина (топлотни капацитет, топлотна проводљивост), густине материјала и латентне топлоте топљења  $L_m$  (релација (21)). Све ове физичке величине су температурно зависне и њихове вредности се мењају током фазног прелаза што је укључено у нумерички модел. Вредности физичких величина у чврстом и течном стању које се користе у нумеричком моделу су дате у прилогу А.

Са слике 45. видимо да је раст температуре је линеаран све до вредности која је блиска термодинамичкој критичној температури ( $0.8-0.9 T_c$ ). Критичне температуре алуминијума и титана су веома блиске, 6700 K за алуминијум [92] и 6773 K за титан [93], док критична температура силицијума је виша и износи 7925 K [63]. Када је мета загрејана до температуре која је блиска критичној, оптичке особине материјала се драстично мењају, при чему рефлективност материјала износи 20% од вредности на собној температури [62, 63], док апсорпциони коефицијент опада на занемарљиво малу вредност [62, 63]. Због ове чињенице, упадно ласерско зрачење продире дубље унутар материјала и формира полутранспарентан слој на површини узорка (слика 5., поглавље 3.9.), чија дубина расте са количином апсорбоване енергије. Температура на површини узорка расте линеарно до  $\sim 5400$  K ( $0.8 T_c$  за Al и Ni) за обе таласне дужине независно од интензитета ласерског зрачења. Разлика је у томе што за виши ласерски интензитет

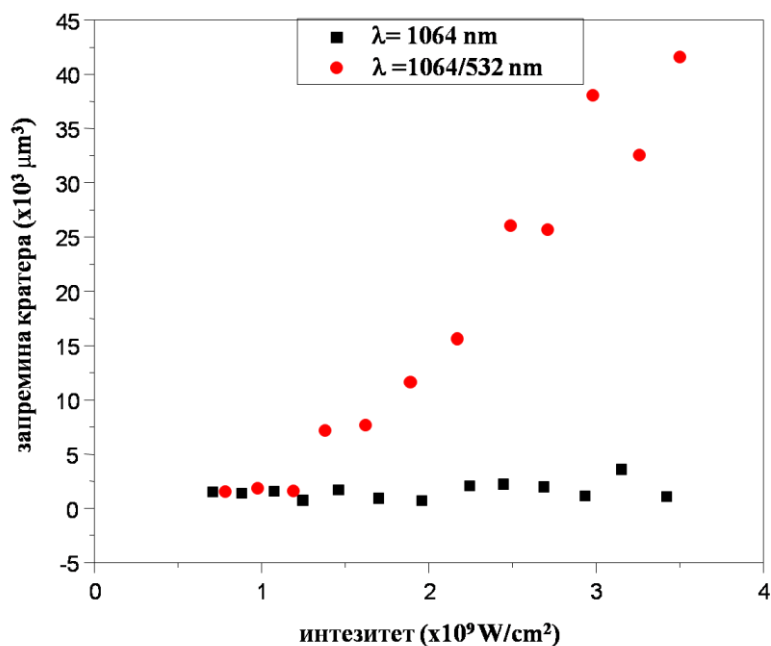
ова вредност температуре се достиже брже. Када се достигне дата температура, рефлективност и апсорпциони коефицијент алуминијума и титана падају на мале вредности (материјал постаје оптички транспарентан), што се огледа у сатурацији температуре [62, 137]. Даљи раст температуре на површини узорка јавља се када почне аблација подлоге (Si). Тада температура расте до вредности  $\sim 0.9 T_c$  за Si, док рефлективност и апсорпциони коефицијент Si, као у случају Al и Ti, опадају на ниске вредности. Највиша израчуната температура на површини мете износила је  $\sim 7100$  K (слика 45. (A)) и  $\sim 7800$  K (слика 45. (B)) на таласној дужини од 532 nm и 1064 nm, респективно. Интезитет ласерског зрачења значајније утиче на време потребно да се достигне максимална температура а мање на саму њену вредност, зато што температура на површини узорка не може бити изнад  $T_c$ .

Високе вредности температуре које се постижу деловањем ласерског зрачења на Al/Ti/Si систем, индукују различите процесе у материјалу који доводе до морфолошких промена на површини узорка. Доминатна морфолошка карактеристика је формирање кратера услед аблације материјала. Иако су температуре блиске критичној тачки, експериментално и нумерички је утврђено да је главни механизам током аблације Al/Ti/Si узорака испаравање материјала, без појаве фазне експлозије. Топлота која се преноси кондуктивним путем, доводи до топљења материјала и дифузије између различитих компоненти (Al, Ti и Si), што ствара услове за настајање интерметалних једињења и оксидних фаза.

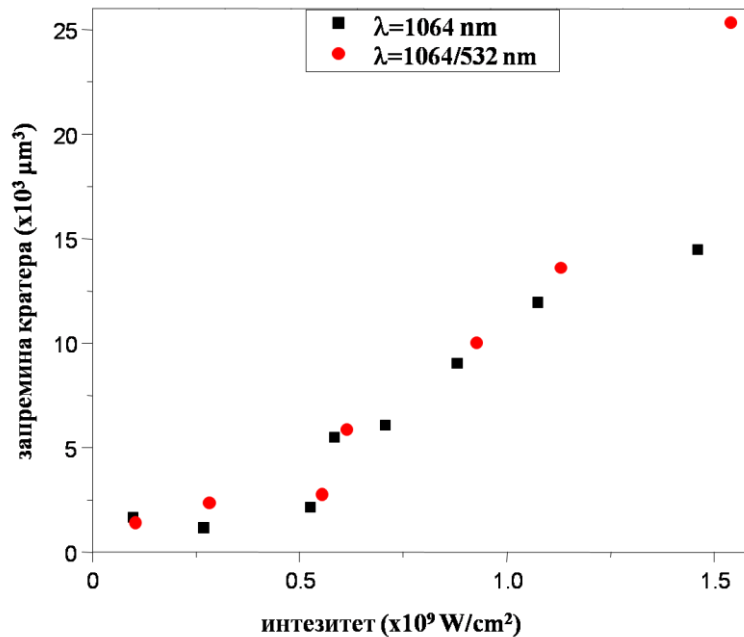


**Слика 45.** Промена температуре на површини мете деловањем ласерског зрачења на 532 nm (А) и 1064 nm (Б). Тачке означавају тренутке када почиње аблација Al/Ti слојева и Si подлоге. Аблација Al/Ti слојева почиње када температура на површини узорка достигне тачку топљења алуминијума (2743 K) који је први слој у односу на упадно ласерско зрачење. Испрекидана линија представља облик (временски) ласерског импулса.

Аблација вишеслојних система Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si истовременом применом ласерског зрачења на таласним дужинама 1064 nm и 532 nm. Мерења профилометром показују да запремина насталог кратера на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорцима зависи од таласне дужине и интензитета ласерског зрачења (слика 46. и слика 47.). У оба случаја (Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si), на нижим вредностима интензитета, запремина кратера је готово иста за деловање ласера на једној (1064 nm) или на две таласне дужине истовремено (1064/532 nm). Овај тренд се не мења све до вредности ласерског интензитета  $\sim 1.2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ . После ове вредност, ласерски импулс на две таласне дужине формира шире и дубље кратере у поређењу са 1064 nm. Као што видимо са слика 46. и 47., чак и мали интензитет другог хармоника који је у нашем случају износио свега 5-10%, може вишеструко појачати аблацију материјала.



Слика 46. Запремина кратера на Al/Ti/Si узорку у зависности од интензитета ласерског зрачења на 1064 nm и 1064/532 nm. Запремина кратера је измерена профилометром.



**Слика 47.** Запремина кратера на Ni/Ti/Si узорку у зависности од интезитета ласерског зрачења на таласним дужинама 1064 nm и 1064/532 nm. Запремина кратера је измерена профилометром.

Ефикасност ласерске аблације одређених материјала, пре свега полупроводника као што је силицијум, може се повећати истовременим деловањем зрачења на две таласне дужине [138]. У нашем случају, дебљина металних слојева на подлози силицијума била је у опсегу од 260 nm до 440 nm. Према сликама 43. и 44., дубина аблације је значајно већа, што значи да главни допринос запремини кратера потиче од подлоге Si. На таласној дужини од 1064 nm, стварање слободних електрона у силицијуму (подлози) је углавном узроковано са два процеса а то су линеарна екситација и сударна (лавинска) екситација [139]. Енергија фотона на 1064 nm (1.17 eV) је мало изнад енергетског процепа између проводне и валентне зоне силицијума (1.12 eV), што значи да је линеарна екситација слаба због ниске вредности апсорпционог коефицијента  $\alpha$ . Са друге стране, енергија фотона на 532 nm је значајно изнад енергетског процепа силицијума и апсорпциони коефицијент је за два реда величине већи у поређењу са 1064 nm [34]. За разлику од линеарне екситације,

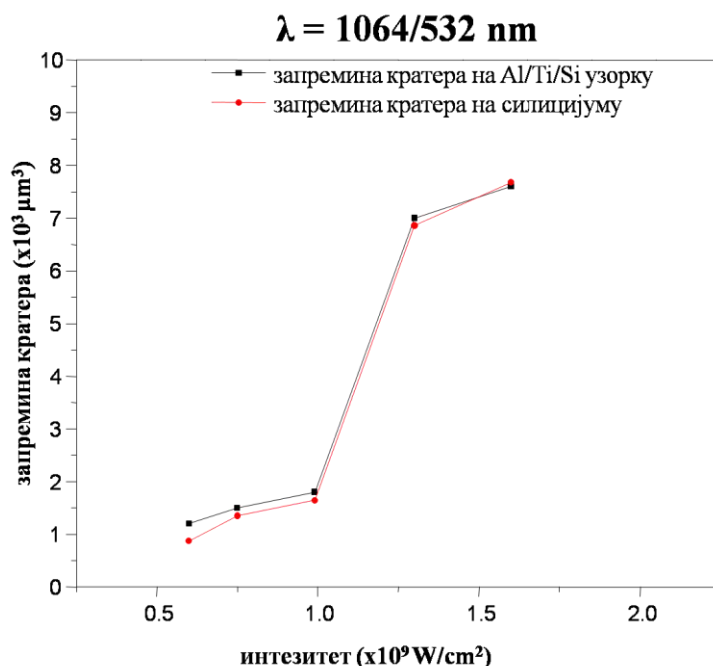
сударна (лавинска) ексцитација је процес где се електрони у проводној зони силицијума убрзавају деловањем ласерског поља и овако убрзани имају довољно енергије да произведу додатне слободне електроне у сударном процесу. Резултат сударне ексцитације је експоненцијални раст броја електрона у проводној зони силицијума који је дат следећом релацијом [140, 141]

$$\frac{dN}{dt} = \alpha I(t)N, \quad (63)$$

где је  $N$  густина електрона,  $\alpha$  је коефицијент лавинске ексцитације и  $I(t)$  је интензитет ласерског зрачења. Као што можемо закључити из релације (63), лавинска ексцитација је ефикасан процес за дуже ласерске импулсе, који у нашем случају износи 100 ns, јер омогућава довољно времена за експоненцијални раст густине електрона [140]. Да би лавинска ексцитација уопште започела, потребно је да у проводној зони постоји одређен број иницијалних (енг. seed) електрона [140, 141]. У нашем случају, интеракција на две таласне дужине истовремено, указује на међусобну повезаност различитих ексцитационих механизма, где линеарна ексцитација на 532 nm може започети сударну ексцитацију обезбеђивањем иницијалних слободних електрона који су неопходни за стварање електронске лавине [142]. Други важан фактор који утиче на ефикасност лавинске ексцитације је интензитет ласерског зрачења (релација (63)). Експериментално је утврђено да за Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорке лавинска ексцитација постаје кључни механизам током ласерске аблације изнад вредности интензитета од  $\sim 1.2 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> (слике 46. и 47.).

Даља анализа аблације ласерским зрачењем на две таласне дужине истовремено, била је усмерена на испитивање утицаја Al и Ti танких слојева на запремину кратера. Наиме, из мерења дубине аблације за Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорке (слике 43. и 44.), јасно је да главни допринос запремини кратера потиче од подлоге силицијума. Утицај Al и Ti танких слојева значајан је само на нижим вредностима интензитета ласерског зрачења ( $< 1 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>). Експериментално је утврђено да на вредности интензитета ласерског зрачења од  $0.6 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>, разлика између запремине кратера за Al/Ti/Si вишеслојни систем и чисти силицијум износи отприлике 27% (слика 48.). Разлика у запремини кратера се

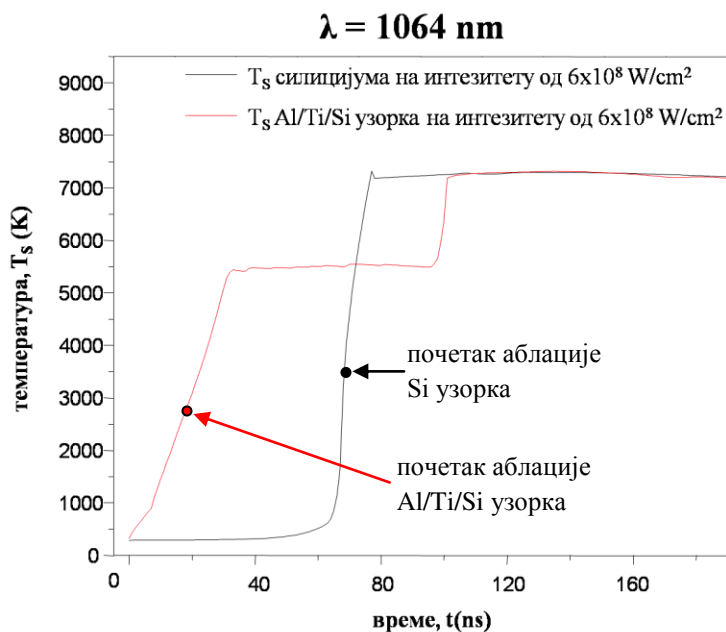
смањује са повећањем ласерског интензитета, тако да за вредност интензитета од  $1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ , разлика у запремини кратера је 9%, док за интензитет од  $1.3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  разлика износи свега 2%.



**Слика 48.** *Поређење запремине кратера на Al/Ti/Si узорку и чистом силицијуму у зависности од интензитета ласерског зрачења ( $\lambda = 1064/532 \text{ nm}$ ). Запремина кратера је измерена профилометром.*

Да би објаснили раст запремине кратера у присуству Al и Ti танких слојева, урађена је симулација температурног профила за два система, Al/Ti/Si вишеслојни систем и чисти монокристални силицијум (слика 49.). Ласерски интензитет који је коришћен у симулацији је  $0.6 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  а таласна дужина је 1064 nm. У случају Al/Ti/Si вишеслојног система, деловање ласерског зрачења доводи до бржег раста температуре на површини узорка, што значи да аблација материјала почиње раније и траје дуже него у случају чистог силицијума. Температура кључања алуминијума (2743 K) је достигнута већ након 18 ns од почетка ласерског импулса, док у случају силицијума, температура кључања од 3538 K постиже се након 68 ns (слика 49.). Поређењем ових резултата, може се закључити да

вишеслојни танки филм на Si подлози повећава запремину кратера, што је посебно уочљиво на нижим вредностима интензитета ласерског зрачења.



**Слика 49.** Нумеричка симулација промене температуре на Al/Ti/Si и Si узорцима деловањем ласерског зрачења ( $6 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ ) и таласној дужини  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ .

Тачке означавају почетак аблације Al/Ti/Si и Si узорка на температурама кључања алуминијума (2743 K) и силицијума (3538 K).

### 5.3.2. Анализа хемијских промена на танким слојевима изазваних наносекундним Nd:YAG ласером

Енергијски разлучива спектроскопија (EDS) показује промене у садржају конститутивних елемената (Al(Ni), Ti и Si) и кисеоника у центру и на периферији озрачене области, после деловања ласерског зрачења на 532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm. Просторна резолуција EDS методе је одређена дубином продирања електронског снопа у узорак и обично износи  $\sim 1 \mu\text{m}$  [143]. Због велике дубине продирања, помоћу EDS методе можемо пратити промене и на Si подлози.



Концентрације Al, Ti и Si елемената након озрачивања Al/Ti/Si узорка интензитетом ласерског зрачења од  $\sim 80 \text{ J/cm}^2$  ( $\sim 0.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ), на три таласне дужине (532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm), приказана је у табели 5.

**Табела 5.** Концентрација хемијских елемената са различитих позиција на узорку, после озрачивања Al/Ti/Si вишеслојног система са 532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm. У сва три случаја густина енергије ласерског зрачења је износила  $\sim 80 \text{ J/cm}^2$

EDS подаци		$\lambda = 532 \text{ nm}$		$\lambda = 1064 \text{ nm}$		$\lambda = 1064/532 \text{ nm}$	
хемијски елемент	немодификовани део	центар	периферија	центар	периферија	центар	периферија
кисеоник	5.25 %	0.00 %	4.56 %	1.33 %	6.11 %	1.88 %	3.71 %
алуминијум	13.14 %	2.33 %	16.74 %	1.68 %	16.63 %	0.93 %	18.68 %
силицијум	65.47 %	93.80 %	60.48 %	94.55 %	58.40 %	95.41 %	56.20 %
титан	16.14 %	3.87 %	18.22 %	2.44 %	18.86 %	1.78 %	21.41 %

У центру озрачене области концентрације алуминијума, титана и кисеоника смањене су, док количина силицијума остаје веома висока (преко 90%). Промене у хемијском саставу материјала су последица интензивног уклањања танких слојева у централном делу озрачене области и нагомилавања материјала на периферији кратера. Концентрација кисеоника је смањена на минималну вредност у центру, док се делимична оксидација конститутивних елемената (Al, Ti и Si) јавља на местима где долази до очвршћавања растопљеног материјала на периферији озрачене зоне. Занимљиво је напоменути, да у случају деловања ласерског зрачења на две таласне дужине истовремено, минимална количина алуминијума и титана остаје у центру озрачене области са најнижим нивоом оксидације ових елемената на периферији. Из табеле 5. видимо да је однос концентрација алуминијума и титана  $\text{Al/Ti} \sim 0.81$  за немодификовану област на

Al/Ti/Si вишеслојном систему. У сва три случаја (532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm), овај однос концентрација пада на вредност 0.6 у централном делу, због изражене аблације и дифузије алуминијума. Ово значи да је процентуална концентрација титана за 25% већа после озрачивања узорка. На периферији, однос у концентрацијама је Al/Ti=0.88, што указује на пораст концентрације алуминијума за 10%.

**Табела 6.** Концентрација хемијских елемената са различитих позиција на узорку, после озрачивања Ni/Ti/Si вишеслојног система са 532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm. Густина енергије ласерског зрачења износила је ~ 15 J/cm<sup>2</sup>.

EDS подаци		$\lambda = 532 \text{ nm}$		$\lambda = 1064 \text{ nm}$		$\lambda = 1064/532 \text{ nm}$	
хемијски елемент	немодификовани део	центар	периферија	центар	периферија	центар	периферија
никл	49.19 %	2.67 %	6.72 %	7.20 %	26.69 %	1.06 %	7.52 %
титан	28.54 %	0.00 %	4.16 %	4.71 %	19.21 %	0.00 %	4.74 %
силицијум	22.27 %	97.30 %	89.13 %	88.09 %	51.09 %	98.94 %	87.64 %

EDS анализа Ni/Ti/Si узорка након озрачивања густином енергије ласерског зрачења од ~ 80 J/cm<sup>2</sup> (~ 0.8×10<sup>9</sup> W/cm<sup>2</sup>), на три таласне дужине (532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm), приказана је у табели 6. Промене у хемијском саставу озрачене зоне су сличне и указују на интензивно уклањање материјала у централном делу са нагомилавањем материјала дуж ивица кратера. У случају деловања две таласне дужине истовремено, релативно мала количина никла остаје у центру док је титан у потпуности нестао. Однос концентрација Ti/Ni је око 0.58 за немодификовани део Ni/Ti/Si узорка. У сва три случаја (532 nm, 1064 nm и 1064/532 nm), однос концентрација расте до вредности 0.90 у централном делу, због интензивне аблације оба елемента (Ni и Ti), и једино је Ni елемент поново депонован на Si

подлогу. Бржа дифузија и нижа температура топљења Ni су главни разлози за ову појаву. На периферији, однос концентрација Ti/Ni је око 0.64.

## 6. Закључак

Током експерименталног рада истраживани су процеси који доводе до модификације Al/Ti и Ni/Ti вишеслојних система, деловањем наносекундног и шикосекундног ласерског зрачења, са посебним освртом на услове при којима се формирају специфичне површинске структуре и настају интерметална једињења. Рађена је и нумеричка анализа са циљем да се детаљно проуче описани процеси за конкретни случај модификације алуминијум-титанских и никл-титанских узорака.

Танки слојеви алуминијум-титана и никл-титана депоновани су методом катодног распрашивања (Balzers Sputron II уређај), при константном притиску и константној брзини депоновања. Подлога за слојеве је монокристална силицијумска плочица оријентације (100). Током депоновања коришћени су јони аргона (1.3keV) и 99.9% чисте Al, Ni и Ti мете.

Ласерска модификација вишеслојних система је урађена наносекундним Er:glass ласером (1540 nm) и Nd:YAG ласером (1064 nm, 532 nm и 1064/532 nm) у различитим срединама (ваздух, вода и етанол), на различитим ласерским интензитетима и при различитом броју импулса. Узорци су озрачивани и пикосекундним Nd:YAG ласером на таласној дужини 1064 nm.

Закључци и резултати су груписани према феноменима који су проучавани током експерименталног и теоријског рада.

**Ласерски индуковане периодичне површинске структуре на вишеслојним системима Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si.** Ласерски индуковане периодичне површинске структуре које настају на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорцима у све три средине (ваздух, вода и етанол) су последица капиларних таласа на истопљеном материјалу. Константа решетке периодичне површинске структуре је зависна од интензитета ласерског зрачења и особина материјала. Интензитет ласерског зрачења утиче на дубину топљења материјала и време трајања капиларног таласа. Време које узорак проводи у течnoj фази је у великој мери зависно и од температуре топљења материјала. Утицај течности (воде) на настајање периодичних површинских структура огледа се у апсорпцији ласерског зрачења у воденој средини, ефикаснијем хлађењу узорка у односу на ваздух и ширењу паре у воденој

средини. Као директна последица ових феномена, периодичне површинске структуре настају на периферији озрачене зоне и имају мању константу решетке у поређењу са ваздухом. Растом интензитета ласерског зрачења или повећавањем броја импулса, када температура на површини узорка пређе тачку кључања, периодичне структуре се урушавају услед аблације материјала.

**Хемијске промене и формирање интерметалних једињења деловањем ласерског зрачења на вишеслојне системе Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si.** Резултати хемијске анализе показују да деловање ласерског зрачења утиче на просторну расподелу елемената (Al(Ni), Ti и Si) и међусобно мешање слојева. Апсорбована енергија ласерског зрачења покреће топлотну дифузију атома. Просторна расподела Si елемента у потпуности се поклапа са периодичном структуром која настаје на површини узорка. Истовремено, деловање ласерског зрачења на Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорке у ваздуху, води и етанолу, праћено је међусобним мешањем Al(Ni) и Ti слојева, као и њиховим мешањем са Si подлогом што ствара услове за настајање интерметалних једињења. XRD анализа, после деловања већег броја ласерских импулса на Al/Ti/Si узорке у ваздуху, потврдила је да долази до формирања интерметалних једињења (AlTi<sub>3</sub> и/или AlTi) и настајања оксидне фазе (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процес настајања интерметалних једињења све више долази до изражаја са повећавањем броја ласерских импулса и повезан је са топљењем и мешањем слојева у дубини материјала.

**Ласерска аблација вишеслојних системима Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si у зависности од таласне дужине.** Експериментални и нумерички резултати показују да је нормално испаравање главни механизам током ласерске аблације Al/Ti/Si и Ni/Ti/Si узорака на таласним дужинама 1064 nm и 532 nm за интензитета ласерског зрачења који су коришћени у експерименту ( $2.5 \times 10^8 - 3.4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ). Фазна експлозија је процес који је праћен појавом наглог скока у дубини аблације на одређеним вредностима интензитета ласерског зрачења. Ова појава није примећена у експерименту иако су температуре које се постижу на површини узорка блиске критичној тачки. Запремине кратера, који се формирају деловањем ласерског зрачења на 1064 nm и 1064/532 nm, је константна до вредности интензитета  $\sim 1.2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ . После ове вредности, ласерско зрачење на 1064/532 nm формира веће

кратере у поређењу са 1064 nm, због истовременог деловања два процеса, линеарне екситације и сударне екситације. Линеарна екситација на 532 nm започиње сударну екситацију обезбеђивањем иницијалних слободних електрона у Si подлози који су неопходни за стварање електронске лавине.

## Литература

- [1] A. S. Ramos, R. Calinas, M. T. Vieira, “*The formation of  $\gamma$ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods*”, Surface and Coatings Technology, 200, 6196–6200, (2006).
- [2] W. D. Sproul, “*New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films*”, Science, 273, 889-892, ( 1996 ).
- [3] A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ishchenko, G. K. Kharchenko, T. V. Melnichenko, A.N. Muraveynik, “*Diffusion welding of  $\gamma$ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system*”, Intermetallics, 16, 1043–1045, (2008).
- [4] L. I. Duartea, F. Viana, A. S. Ramos, M.T. Vieira, C. Leinenbach, U. E. Klotz, M. F. Vieira, “*Diffusion bonding of gamma-TiAl using modified Ti/Al nanolayers*”, Journal of Alloys and Compounds, 536S, S424–S427, (2012).
- [5] J. Cao, J. C. Feng, Z. R. Li, “*Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils*”, Journal of Alloys and Compounds, 466, 363–367, (2008).
- [6] S. Simões, F. Viana, M. Kocak, A. S. Ramos, M. T. Vieira, M. F. Vieira, “*Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils*”, Materials Chemistry and Physics, 128, 202–207, (2011).
- [7] H. Cho, H. Y. Kim, S. Miyazaki, “*Alloying process of sputter-deposited Ti/Ni multilayer thin films*”, Materials Science and Engineering: A, 438–440, 699–702, (2006).
- [8] R. Gupta, M.Gupta, S. K. Kulkarni, S. Kharrazi, A. Gupta, S. M. Chaudhari, “*Thermal stability of nanometer range Ti/Ni multilayers*”, Thin Solid Films, 515, 2213–2219, (2006).
- [9] R. Maruyama , D. Yamazaki, T. Ebisawa, K. Soyama, “*Development of high-reflectivity neutron supermirrors using an ion beam sputtering technique*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 600, 68–70, (2009).

- [10] H. Ju and B. J. Heuser, “*Effect of hydrogen on Ni/Ti multilayer neutron monochromator performance*”, Applied Physics Letters, 90, 073113, (2007).
- [11] N. B. Morgan, “*Medical shape memory alloy applications—the market and its products*”, Materials Science and Engineering A, 378, 16–23, (2004).
- [12] D. S. Levi, N. Kusnezov and G. P. Carman, “*Smart Materials Applications for Pediatric Cardiovascular Devices*”, Pediatric Research, 63, 552–558, (2008).
- [13] A. Bansiddhi, T. D. Sargeant, S. I. Stupp, D. C. Dunand, “*Porous NiTi for bone implants: A review*”, Acta Biomaterialia, 4, 773–782, (2008).
- [14] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S. B. Bhaduri, “*Manufacturing and processing of NiTi implants: A review*”, Progress in Materials Science, 57, 911–946, (2012).
- [15] G. Mani, M. D. Feldman, D. Patel, C. M. Agrawal, “*Coronary stents: A materials perspective*”, Biomaterials, 28, 1689–1710, (2007).
- [16] A. Biesiekierski, J. Wang, M. A. -H. Gepreel, C. Wen, “*A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys*”, Acta Biomaterialia, 8, 1661–1669, (2012).
- [17] Т. Ненадовић, Т. Павловић, “*Физика и техника танких слојева*”, Институт за нуклеарне науке „Винча”, (1995).
- [18] J. A. Thornton, “*High Rate Thick Film Growth*”, Annual Review of Materials Science, 7, 239-260, (1977).
- [19] L. Holland Ed., “*Thin Film Microelectronics*”, Chapman and Hall, London, (1965).
- [20] С. Петровић, “*Промене хемијског састава и структурних карактеристика волфрам-титанских танких слојева изазване термичким и ласерским деловањем*”, Докторска дисертација, Универзитет у Београду, (2008).
- [21] M. Ohring, “*The materials science of thin films*”, Academic Press: Boston, (1992).



- [22] M. D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam, and S.M. George, “*Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition*”, *Chemistry of Materials*, 16, 639-645, (2004).
- [23] T. Xie, S. Mao, Chao Yu, S. Wang, Z. Song, “*Structure, corrosion, and hardness properties of Ti/Al multilayers coated on NdFeB by magnetron sputtering*”, *Vacuum*, 86, 1583-1588, (2012).
- [24] J. Creusa, H. Idrissia, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, “*Corrosion behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD process onto mild steel substrate*”, *Thin Solid Films*, 346, 150-154, (1999).
- [25] A. J. Cavaleiro, R. J. Santos, A.S. Ramos, M.T. Vieira, “*In-situ thermal evolution of Ni/Ti multilayer thin films*”, *Intermetallics*, 51, 11-17, (2014) .
- [26] Y. N. Picard, D. P. Adams, J. A. Palmer, S. M. Yalisove, “*Pulsed laser ignition of reactive multilayer films*”, *Applied Physics Letters* 88, 144102, (2006).
- [27] D. Peruško, M. Čizmović, S. Petrović, Z. Siketić, M. Mitrić, P. Pelicon, G. Dražić, J. Kovač, V. Milinović, M. Milosavljević, “*Laser irradiation of nano-metric Al/Ti multilayers*”, *Laser Physics*, 23, 036005, (2013).
- [28] D. Peruško, S. Petrović, J. Kovač, Z. Stojanović, M. Panjan, M. Obradović, M. Milosavljević, “*Laser-induced formation of intermetallics in multilayered Al/Ti nano-structures*”, *Journal of Materials Science*, 47, 4488, (2012).
- [29] J. A. Walker, K. J. Gabriel, M. Mehregany, “*Thin-film processing of TiNi shape memory alloy*”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 21,241-243, (1990).
- [30] T. Duerig , A. Pelton, D. Stockel, “*An overview of nitinol medical applications*”, *Materials Science and Engineering*, A273–275, 149–160, (1999).
- [31] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, “*Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications*”, *Acta Biomaterialia*, 4, 447–467, (2008).
- [32] L. G. Machado and M. A. Savi, “*Medical applications of shape memory alloys*”, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 36, 683-691, (2003).

- [33] D. Stoeckel, “*Nitinol medical devices and implants*”, Minimally invasive therapy & allied technologies, 9(2), 81-88, (2000).
- [34] D. Bauerle, “*Laser processing and chemistry*”, Berlin: Springer-Verlag, (2000).
- [35] C. R. Phipps, Jr., T. P. Turner, R. F. Harrison, G. W. York, W. Z. Osborne, G. K. Anderson, X. F. Corlis, L. C. Haynes, H. S. Steele and K. C. Spicochi, “*Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF and CO<sub>2</sub> single-pulse lasers*”, Journal of Applied Physics, 64, 1083 (1988).
- [36] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, and D. von der Linde, “*Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation*”, Physical Review Letters, 81, 224 , (1998).
- [37] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, “*Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*”, Applied Physics A, 63, 109—115, (1996).
- [38] R. Kelly, J. J. Cuomo, P.A. Leary, J. E. Rothenberg. B.E. Braren and C.F. Aliotta, “*Laser sputtering: Part I. On the existence of rapid laser sputtering at 193 nm*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 9, 329-340, (1985).
- [39] T. J. Chuang, “*Laser-induced gas-surface interactions*”, Surface Science Reports, 3, 1-105, (1983).
- [40] R. K. Singh and J. Narayan, “*Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*”, Physical Review B, 41, 8843, (1990).
- [41] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G.M. Fuge and S. J. Henley, “*Pulsed laser ablation and deposition of thin films*”, Chemical Society Reviews, 33, 23–31, (2004).
- [42] W. Steen, “*Laser Material Processing*”, Springer-Verlag London, (2003).
- [43] A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka and W. Ziemlich, “*Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates*”, Journal of Applied Physics, 71, 3515, (1992).
- [44] P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S. K. Kulkarni, S. M. Kanrkar, S. B. Ogale, and V. G. Bhide, “*Pulsed-laser-induced reactive quenching at*

*liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron*”, Physical Review Letters, 58, 238–241, (1987).

[45] S. B. Ogale, “*Pulsed-laser-induced and ion-beam-induced surface synthesis and modification of oxides, nitrides and carbides*”, Thin Solid Films, 163, 215–227, (1988).

[46] A. Kruusing, “*Underwater and water-assisted laser processing: Part 2—Etching, cutting and rarely used methods*”, Optics and Lasers in Engineering, 41, 329–352, (2004).

[47] J. Wang, H. Niino, A. Yabe, “*One-step microfabrication of fused silica by laser ablation of an organic solution*”, Applied Physics A, 68, 111–113, (1999).

[48] G. W. Yang, “*Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*”, Progress in Materials Science, 52, 648–698, (2007).

[49] S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, “*Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*”, Applied Surface Science, 186, 546, (2002).

[50] A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko, G. A. Safeev, “*Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*”, Applied Physics A, 79, 1127, (2004).

[51] H. Zeng, X.-W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, Ji. He and W. Cai, “*Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review*”, Advanced Functional Materials, 22, 1333–1353, (2012).

[52] P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, “*Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids*”, Applied Surface Science, 252, 4373–4380, (2006).

[53] P. Liu, H. Cui, C. X. Wang and G. W. Yang, “*From nanocrystal synthesis to functional nanostructure fabrication: laser ablation in liquid*”, Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 3942–3952, (2010).

- [54] M. S. Brown and C. B. Arnold, “*Interaction and application to multiscale surface modification in Laser Precision Microfabrication*”, ed. K. Sugioka, Springer-Verlag, Berlin, (2010).
- [55] M. Stafe, “*Theoretical photo-thermo-hydrodynamic approach to the laser ablation of metals*”, Journal of Applied Physics, 112, 123112, (2012).
- [56] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and L. P. Babich, “*Energy balance of pulsed laser ablation: thermal model revised*”, Applied Physics A, 79 ,1323–1326, (2004).
- [57] S. P. Zhvavyi, G. L. Zykov, “*Simulation of dynamics of phase transitions in CdTe by pulsed laser irradiation*”, Applied Surface Science, 253, 586–591, (2006).
- [58] C. McDonnell, “*Pulsed laser material interaction with thin indium tin oxide films*”, PhD Thesis, National University of Ireland, Galway, (2015).
- [59] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, “*Characterization of laser-ablation plasmas*”, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 32, R131–R172, (1999).
- [60] C. Johnson, “*Numerical Solution of Partial Differential Equations by the Finite Element Method*”, Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- [61] V. A. Batanov, F. V. Bunkin, A. M. Prokhorov, V. B. Fedorov, “*Evaporation of metallic targets caused by intense optical radiation*”, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 36 (2), 311–322, (1973).
- [62] C. Porneala, D. A. Willis, “*Effect of the dielectric transition on laser-induced phase explosion in metals*”, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, 1928-1936, (2006).
- [63] S. Tao, B. Wu, Y. Zhou and Y. Gao, “*Thermal modeling and experimental study of infrared nanosecond laser ablation of silicon*”, Journal of Applied Physics, 106, 123507, (2009).
- [64] M. M. Martynyuk, “*Phase explosion of a metastable fluid*”, Combustion, Explosion, and Shock Waves, 13 (2), 178–191, (1977).

- [65] U. Seydel, W. Fücke, "*Experimental determination of critical data of liquid molybdenum*", Journal of Physics F: Metal Physics, 8 (7), L157–L161, (1978).
- [66] A. Miotello, R. Kelly, "*Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature*", Applied Physics A, 69, S67-S73, (1999).
- [67] Q. Lu, S. S. Mao, X. Mao, and R. E. Russo, "*Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon*", Applied Physics Letters, 80(17), 3072, (2002).
- [68] X. Xu, "*Phase explosion and its time lag in nanosecond laser ablation*", Applied Surface Science, 197–198, 61–66, (2002).
- [69] N. M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, "*Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion*", Applied Physics A: Materials Science & Processing, 73 (2), 199–208, (2001).
- [70] C. Porneala, D. A. Willis, "*Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum*", Applied Physics Letters, 89, 211121, (2006).
- [71] C. Porneala, D. A. Willis, "*Time-resolved dynamics of nanosecond laser-induced phase explosion*", Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 155503, (2009).
- [72] Q. Lu, S. S. Mao, X. Mao, and R. E. Russo, "*Theory analysis of wavelength dependence of laser-induced phase explosion of silicon*", Journal of Applied Physics, 104, 083301, (2008).
- [73] X. Xu, D. A. Willis, "*Non-Equilibrium Phase Change in Metal Induced by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation*", J. Heat Transfer, 124(2), 293-298, (2001).
- [74] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wahmer, E.E.B. Campbell, "*Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses*", Applied Surface Science, 120, 65–80, (1997).

- [75] D. A. Willis, X. Xu, “*Heat transfer and phase change during picosecond laser ablation of nickel*”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, 3911–3918, (2002).
- [76] A.V. Bulgakov, I. Ozerov, W. Marine, “*Silicon clusters produced by femtosecond laser ablation: non-thermal emission and gas-phase condensation*”, *Applied Physics A*, 79, 1591–1594, (2004).
- [77] K. Sugioka, M. Meunier, A. Pique, “*Laser Precision Microfabrication*”, Springer-Verlag, Berlin, (2010).
- [78] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, “*Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation*”, *Physical Review Letters*, 91, 225502, (2003).
- [79] L. J. Lewis, D. Perez, “*Laser ablation with short and ultrashort laser pulses: Basic mechanisms from molecular-dynamics simulations*”, *Applied Surface Science*, 255, 5101–5106, (2009).
- [80] D. Perez and L. J. Lewis, “*Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses*”, *Physical Review B*, 67, 184102, (2003).
- [81] N. N. Nedialkov, S. E. Imamova , P. A. Atanasov, P. Berger, F. Dausinger, “*Mechanism of ultrashort laser ablation of metals: molecular dynamics simulation*”, *Applied Surface Science*, 247, 243–248, (2005).
- [82] X. Xu, C. Cheng and I. H. Chowdhury, “*Molecular Dynamics Study of Phase Change Mechanisms During Femtosecond Laser Ablation*”, *Journal of Heat Transfer*, 126(5), 727-734, (2004).
- [83] L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, “*Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration*”, *Applied Physics A*, 69, S75–S80, (1999).
- [84] C. Cheng, X. Xu, “*Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation*”, *Physical Review B*, 72, 165415, (2005).

- [85] B. Salatić, S. Petrović, D. Peruško, M. Čekada, P. Panjan, D. Pantelić, B. Jelenković “*Single- and dual-wavelength laser pulses induced modification in  $10\times(\text{Al/Ti})/\text{Si}$  multilayer system*”, Applied Surface Science, 360, 559–565, (2016).
- [86] B. Salatić, S. Petrović, D. Peruško, M. Čekada, B. Jelenković, D. Pantelić “*Laser irradiation of  $10\times(\text{Ni/Ti})/\text{Si}$  multilayers at different wavelengths*”, Optical and Quantum Electronics, 48:314, (2016).
- [87] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, “*Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures*”, Applied Physics Letters 41, 180, (1982).
- [88] P.G. Sanders, M.O. Thompson, T.J. Reenk, and M.J. Aziz, “*Liquid Titanium Solute Diffusion Measured by Pulsed Ion-Beam Melting*”, Metallurgical and Materials Transactions A, 32 (12), 2969-2974, (2001).
- [89] D.R. Lide, “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, 71st Edition, CRC Press Inc., Boston, (1990).
- [90] X. Xu, G. Chen, K. H. Song, “*Experimental and numerical investigation of heat transfer and phase change phenomena during excimer laser interaction with nickel*”, International Journal of Heat and Mass Transfer, 42, 1371-1382, (1999).
- [91] A. C. Diebold, “*Handbook of Silicon Semiconductor Metrology*”, Dekker, New York, (2009).
- [92] V. Morel, A. Bultel, and B. Cheron, “*The critical temperature of aluminum*”, International Journal of Thermophysics, 30, 1853–1863, (2009).
- [93] F. Guillemot, F. Prima, V.N. Tokarev, C. Belin, M.C. Porte-Durrieu, T. Gloriant, C. Baquey, S. Lazare, “*Single-pulse KrF laser ablation and nanopatterning in vacuum of  $\beta$ -titanium alloys used in biomedical applications*”, Applied Physics A, 79, 811, (2004).
- [94] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. v. Alvensleben, A. Tunnermann a, H. Welling, B. Wellegehausen, “*Short-pulse laser ablation of solid targets*”, Optics Communications, 129, 134- 142, ( 1996).

- [95] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. v. Alvensleben, A. Tunnermann, “*Precise laser ablation with ultrashort pulses*”, Applied Surface Science 109/110, 15–19, (1997).
- [96] A. Zoubir, L. Shah, K. Richardson, M. Richardson, “*Practical uses of femtosecond laser micro-materials processing*”, Applied Physics A, 77(2), 311-315, (2003).
- [97] F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, “*Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses*”, Applied Physics A, 77, 229–235, (2003).
- [98] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, L. V. Tanatarov, “*Relaxation between electrons and crystalline lattice*”, Soviet Physics JETP, 4, 173, (1957) .
- [99] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, “*Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*”, Soviet Physics JETP, 39, 375–377, (1974).
- [100] Z. Lin, L. V. Zhigilei, “*Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium*”, Physical Review B, 77, 075133, (2008).
- [101] M. Colina, C. Molpeceres, M. Morales, F. Allens-Perkins, G. Guadaño, J. Ocaña, “*Laser ablation modelling of aluminium, silver and crystalline silicon for applications in photovoltaic technologies*”, Surface Engineering, 27(6), 414–423, (2011).
- [102] N. Fournier, S. Dahan, G. Barneon, S. Diridollou, J. M. Lagarde, Y. Gall, S. Mordon, “*Nonablative Remodeling: Clinical, Histologic, Ultrasound Imaging, and Profilometric Evaluation of a 1540 nm Er:Glass Laser*”, Dermatologic Surgery, 27(9), 799–806, (2001).
- [103] S. Dahan, J. M. Lagarde, V. Turlier, L. Courrech, S. Mordon, “*Treatment of Neck Lines and Forehead Rhytids with a Nonablative 1540-nm Er:Glass Laser: A Controlled Clinical Study Combined with the Measurement of the Thickness and the Mechanical Properties of the Skin*”, Dermatologic Surgery, 30(6), 872–880, (2004).



- [104] J. R. Lupton, C. M. Williams MD, T. S. Alster, “*Nonablative Laser Skin Resurfacing using a 1540 nm Erbium Glass Laser: A Clinical and Histologic Analysis*”, *Dermatologic Surgery*, 28(9), 833–835, (2002).
- [105] W. Koechner, “*Solid-State Laser Engineering*”, Springer-Verlag, Berlin, (2013).
- [106] ] S. Jiang, J. Myers, D. Rhonehouse, M. Myers, R. Belford, S. Hamlin, “*Laser and thermal performance of a new erbium doped phosphate laser glass*” *SPIE*, 2138, (1994).
- [107] A. Levoshkin, A. Petrov, J.E. Montagne, “*High-efficiency diode-pumped Q-switched Yb:Er:glass laser*”, *Optics Communications* 185, 399-405, (2000).
- [108] E. Georgiou, O. Musset, J.P. Boquillon, “*High-efficiency and high-output pulse energy performance of a diode-pumped Er:Yb:glass 1.54- $\mu$ m laser*”, *Applied Physics B*, 70, 755–762, (2000).
- [109] PerkinElmer Optoelectronics, “*High Performance Flash and Arc Lamps*”, Brochure (online), (2009).
- [110] B. Zhou, T. J. Kane, G. J. Dixon, R.L. Byer, “*Efficient, frequency-stable laser-diode-pumped Nd:YAG laser*”, *Optics Letters* ,10(2), 62-64, (1985).
- [111] D. L. Sipes, “*Highly efficient neodymium:yttrium aluminum garnet laser end pumped by a semiconductor laser array*”, *Applied Physics Letters*, 47, 74, (1985).
- [112] O. Svelto, “*Principles of Lasers*”, Plenum, New York, (1997).
- [113] N. Tabata, S. Yagi, M. Hishii, “*Present and Future of Lasers for Fine Cutting of Metal Plate*”, *Journal of Materials Processing Technology*, 62, 309-314, (1996).
- [114] J. Meijer, “*Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities*”, *Journal of Materials Processing Technology*, 149 (1-3), 2-17, (2004).
- [115] G. Thawari, J.K. Sarin Sundar, G. Sundararajan, S.V. Joshi, “*Influence of process parameters during pulsed Nd:YAG laser cutting of nickel-base superalloys*”, *Journal of Materials Processing Technology* 170, 229–239, (2005).

- [116] A. Kr. Dubey, V. Yadava, “*Experimental study of Nd:YAG laser beam machining—An overview*”, *Journal of Materials Processing Technology*, 195 (1-3), 15-26, (2008).
- [117] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, “*Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*”, Wiley, New York, (2006).
- [118] D. W. Hahn, N. Omenetto “*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma– Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*”, *Applied Spectroscopy*, 64(12), 335A-366A, (2010).
- [119] Д. Перушко, „Утицај јонске имплантације на физичке карактеристике тврдох превлака TiN”, Докторска дисертација, Универзитет у Београду, (2008).
- [120] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist, “*Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*”, New York: Wiley, (1995).
- [121] J. M. Liu, “*Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*”, *Optics Letters*, 7(5), (1982).
- [122] V. Lednev, S. Pershin, E. Obraztsova, S. Kudryashov, A. Bunkin, “*Single-shot and single-spot measurement of laser ablation threshold for carbon nanotubes*”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 052002 (5pp), (2013).
- [123] Tylor Hobson Precision, “*Form Talysurf Series 2*”, Brochure (online).
- [124] A. Cunha, O. F. Zouani, L. Plawinski, A. M. B. do Rego, A. Almeida, R. Vilar, M. C. Durrieu, “*Human mesenchymal stem cell behavior on femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V surfaces*”, *Nanomedicine (London)*, 10 (5), 725–739, (2015).
- [125] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, “*Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass*”, *Physical Review B*, 27(2), 1155 – , (1983).
- [126] P. M. Fauchet, A. E. Siegman, “*Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination*”, *Applied Physics Letters*, 40, 824, (1982).

- [127] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, “*Femtosecond laser-induced periodic surface structures*”, *Journal of Laser Applications*, 24, 042006, (2012).
- [128] H. M. Van Driel, J. E. Sipe, J. F. Young, “*Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon*”, *Physical Review Letters*, 49, 1955-, (1982).
- [129] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, “*Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*”, *Physical Review B*, 27, 1141 –, (1983).
- [130] S. I. Dolgaev, S. V. Lavrishev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, “*Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids*”, *Applied Physics A*, 73, 177–181, (2001).
- [131] N. Mansoura, K. Jamshidi-Ghaleh and D. Ashkenasi, “*Formation of Conical Microstructures of Silicon with Picosecond Laser Pulses in Air*”, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 1(1), (2006).
- [132] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, “*Fluid Mechanics*”, Pergamon, New York, (1987).
- [133] W. Zhang, G. Cheng, Qiang Feng, “*Unclassical ripple patterns in single-crystal silicon produced by femtosecond laser irradiation*”, *Applied Surface Science*, 263, 436–439, (2012).
- [134] B.J. Keene, “*Review of data for the surface tension of pure metals*”, *International Materials Reviews*, 38(4), 157-192, (1993).
- [135] K. F. Palmer, D. Williams, “*Optical properties of water in the near infrared*”, *Journal Of The Optical Society Of America*, 64(8), (1974).
- [136] A. Kruusing, “*Underwater and water-assisted laser processing: Part 1—general features, steam cleaning and shock processing*”, *Optics and Lasers in Engineering*, 41, 307–327, (2004).
- [137] J. H. Yoo, S. H. Jeong, R. Greif, R. E. Russo, “*Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon*”, *Journal of Applied Physics* 88, 1638, (2000).

- [138] N. M. Bulgakova, V. P. Zhukov, A. R. Collins, D. Rostohar, T.J.-Y. Derrien, T. Mocek, “*How to optimize ultrashort pulse laser interaction with glass surfaces in cutting regimes?*”, *Applied Surface Science* 336, 364–374, (2015).
- [139] S. Zoppel, R. Merz, J. Zehetner, G. A. Reider, “*Enhancement of laser ablation yield by two color excitation*”, *Applied Physics A*, 81, 847–850, (2005).
- [140] C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, “*Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*”, *Mesurement Science And Technology*, 12, 1784–1794, (2001).
- [141] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou, “*Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs*”, *Applied Physics Letters*, 64, 3071, (1994).
- [142] S. Rwyne, G. Duchateau, J. Y. Natoli, L. Lamagnere, “*Competition between ultraviolet and infrared nanosecond laser pulses during the optical breakdown of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals*”, *Applied Physics B*, 109, 695–706, (2012).
- [143] D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi, “*Surface Characterization: A User's Sourcebook*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, (1997).
- [144] S. Petrovic, B. Radak, D. Perusko, P. Pelicon, J. Kovac, M. Mitric, B. Gakovic, M. Trtica, “*Laser-induced surface alloying in nanosized Ni/Ti multilayer structures*”, *Applied Surface Science*, 264, 273–279, (2013).
- [145] I. P. Dojčinović, M. M. Kuraica, B. M. Obradović, J. Purić, “*Silicon surface periodic structures produced by plasma flow induced capillary waves*”, *Applied Physics Letters*, 89, 071501, (2006).

## Прилог А

**Табела I.** Оптичке и термичке особине алуминијума које су коришћене у симулацији (референце [35,56, 89, 94])

Латентна топлота топљења	$L_m$ (J/kg)	388 000	
Латентна топлота испаравања	$L_v$ (J/kg)	10 800 000	
Температура топљења	$T_m$ (K)	933	
Температура кључања	$T_v$ (K)	2743	
Молекулска маса	$M$ (kg)	$4.48 \times 10^{-26}$	
Топлотна проводљивост	$k$ (W/m K)	237	(чврсто стање)
		107	(течно стање)
Специфична топлота	$C_p$ (J/kg K)	900	(чврсто стање)
		2200	(течно стање)
Густина	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	2700	(чврсто стање)
		2340	(течно стање)
Рефлективност (532 nm)	$R$	0.92	(чврсто стање)
		0.736	(течно стање)
Рефлективност (1064 nm)	$R$	0.94	(чврсто стање)
		0.752	(течно стање)
Рефлективност (1540 nm)	$R$	0.97	(чврсто стање)
		0.88	(течно стање)
Апсорпциони коефицијент (532 nm)	$\alpha$ (1/m)	$1.52 \times 10^8$	
Апсорпциони коефицијент (1064 nm)	$\alpha$ (1/m)	$1.21 \times 10^8$	
Апсорпциони коефицијент (1540 nm)	$\alpha$ (1/m)	$1.27 \times 10^8$	
Критична температура	$T_c$ (K)	6700	

**Табела II.** Оптичке и термичке особине титана које су коришћене у симулацији (референце [35, 89, 90, 95])

Латентна топлота топљења	$L_m$ (J/kg)	205 000
Латентна топлота испаравања	$L_v$ (J/kg)	4 730 000

Температура топљења	$T_m$ (K)	1941	
Температура кључања	$T_v$ (K)	3560	
Молекулска маса	$M$ (kg)	$7.95 \times 10^{-26}$	
Топлотна проводљивост	$k$ (W/m K)	22 30	(чврсто стање) (течно стање)
Специфична топлота	$C_p$ (J/kg K)	523 794	(чврсто стање) (течно стање)
Густина	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	4520 4100	(чврсто стање) (течно стање)
Рефлективност (532 nm)	$R$	0.5	
Рефлективност (1064 nm)	$R$	0.55	
Рефлективност (1540 nm)	$R$	0.6	
Апсорпциони коефицијент (532 nm)	$\alpha$ (1/m)	$5.98 \times 10^7$	
Апсорпциони коефицијент (1064 nm)	$\alpha$ (1/m)	$3.93 \times 10^7$	
Апсорпциони коефицијент (1540 nm)	$\alpha$ (1/m)	$3.76 \times 10^7$	
Критична температура	$T_c$ (K)	6774	

**Табела III.** Оптичке и термичке особине никла које су коришћене у симулацији (референце [35, 76, 89, 91])

Латентна топлота топљења	$L_m$ (J/kg)	310 000	
Латентна топлота испаравања	$L_v$ (J/kg)	6 400 000	
Температура топљења	$T_m$ (K)	1726	
Температура кључања	$T_v$ (K)	3188	
Молекулска маса	$M$ (kg)	$9.74 \times 10^{-26}$	
Топлотна проводљивост	$k$ (W/m K)	114.13-0.082T (T<600 K)	(чврсто стање)
		50.47+0.012T (600 K<T<T <sub>m</sub> )	(чврсто стање)
		89	(течно стање)
Специфична топлота	$C_p$ (J/kg K)	440	(чврсто стање)

		( $T < 1400 \text{ K}$ )	
		616.56 ( $1400 \text{ K} < T < T_m$ )	(чврсто стање)
		734.16	(течно стање)
Густина	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	8900	(чврсто стање)
		7930-[1.01 ( $T - T_m$ )] ( $T < 3188 \text{ K}$ )	(течно стање)
		6400 ( $T \geq 3188 \text{ K}$ )	(течно стање)
Рефлективност (532 nm)	$R$	0.7 0.736	(чврсто стање) (течно стање)
Рефлективност (1064 nm)	$R$	0.725	
Рефлективност (1540 nm)	$R$	0.79	
Апсорпциони коефицијент (532 nm)	$\alpha \text{ (1/m)}$	$7.5 \times 10^7$	
Апсорпциони коефицијент (1064 nm)	$\alpha \text{ (1/m)}$	$6.138 \times 10^7$	
Апсорпциони коефицијент (1540 nm)	$\alpha \text{ (1/m)}$	$5.56 \times 10^7$	
Критична температура	$T_c \text{ (K)}$	7810	

**Табела IV.** Оптичке и термичке особине силицијума које су коришћене у симулацији (референце [63,88, 89, 92, 93])

Латентна топлота топљења	$L_m \text{ (J/kg)}$	1 797 000	
Латентна топлота испаравања	$L_v \text{ (J/kg)}$	13 722 000	
Температура топљења	$T_m \text{ (K)}$	1687	
Температура кључања	$T_v \text{ (K)}$	3538	
Молекулска маса	$M \text{ (kg)}$	$4.6621 \times 10^{-26}$	
Топлотна проводљивост	$k \text{ (W/m K)}$	$152 100 T^{-1.226}$ ( $T \leq 1200 \text{ K}$ )	(чврсто стање)
		$898 T^{-0.502}$	(чврсто стање)

		(1200<T<T <sub>m</sub> )	
		50+0.029(T-T <sub>m</sub> )	(течно стање)
Специфична топлота	$C_p$ (J/kg K)	694exp (2.375x10 <sup>-4</sup> T)	(чврсто стање)
		1050	(течно стање)
Густина	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	2329 2570	(чврсто стање) (течно стање)
Рефлективност (532 nm)	$R$	0.374 0.73	(чврсто стање) (течно стање)
Рефлективност (1064 nm)	$R$	0.3 0.79	(чврсто стање) (течно стање)
Рефлективност (1540 nm)	$R$	0.3	
Апсорпциони коефицијент (532 nm)	$\alpha$ (1/m)	5.02exp (T/433)	(чврсто стање)
		1.157x10 <sup>8</sup>	(течно стање)
Апсорпциони коефицијент (1064 nm)	$\alpha$ (1/m)	реф.[88, 92, 93] 7.9x10 <sup>7</sup>	(течно стање)
Апсорпциони коефицијент (1540nm)	$\alpha$ (1/m)	1.2x10 <sup>-6</sup>	
Критична температура	$T_c$ (K)	7925	



## Биографија

Бранислав Салатић, је рођен у Сарајеву 03.02.1981. године. У Билећи, Република Српска (БиХ), је завршио основну школу и гимназију. 2008. године дипломирао је (основне академске студије) на Физичком факултету, Универзитета у Београду, смер Примењена физика и информатика . Од 2010. године је запослен, као истраживач приправник, у Институту за физику са ангажовањем на научном пројекту ОИ 171017 Министарства просвете, науке и технолошког развоја под називом „Холографске методе генерисања специфичних таласних фронтова за ефикасну контролу квантних кохерентних ефеката у интеракцији атома и ласера. Докторске академске студије на Физичком факултету, Универзитета у Београду, смер Квантна оптика и ласери, уписао је 2011. године. 2012. године био је руководилац иновационог пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја под називом “Уређај за спектроскопску анализу биолошких узорака”. Одлуком Научног већа Института за физику, од 2013. године, стекао је истраживачко звање истраживач-сарадник.

До сада је објавио осам радова у међународним часописима (M21, M22 и M23), и има четири саопштења са скупа националног значаја (M64).

Ожењен је и отац двоје деце.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Бранислав Салатић

Број индекса 8-D/2011

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Ласерска модификација алуминијум-титанских и никл-титанских танких слојева

---

---

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

**Потпис аутора**

У Београду, 20.09.2017.

---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бранислав Салатић

Број индекса 8-D/2011

Студијски програм Квантна оптика и ласери

Наслов рада Ласерска модификација алуминијум-титанских и никл-титанских  
танких слојева

Ментор Дејан Пантелић

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 20.09.2017.

---

## Изјава о коришћењу

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

Ласерска модификација алуминијум-титанских и никл-титанских танких слојева

---

---

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 20.09.2017.

---

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

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

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

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

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

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