

# LASERSKO INDUCIRANA MODIFIKACIJA SESTAVE IN MORFOLOGIJE POVRŠIN

<sup>1</sup>Suzana Petrović, <sup>1</sup>Biljana Gaković, <sup>2</sup>Miha Čekada, <sup>2</sup>Janez Kovač,  
<sup>1</sup>Davor Peruško, <sup>2</sup>Peter Panjan, <sup>1</sup>Milan Trtica

ZNANSTVENI ČLANEK

<sup>1</sup>Institut nuklearnih znanosti Vinča, Univerza v Beogradu, p. p. 522, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prevedel: Miha Čekada

## POVZETEK

Opisani so rezultati modifikacije bimetalnih (WTi), večplastnih (Ni/Ti) in trdih prevlek (TiAlN/TiN) z različno sestavo, strukturo in morfologijo, ki smo jih izpostavili kratkim in ultrakratkim laserskim pulzom. Uporabili smo dva pulzna laserska sistema: pikosekundni laser Nd:YAG in femtosekundni laser Ti:safir. Uporabili smo različne tehnike za karakterizacijo vzorca pred laserskim obsevanjem in po njem. Ugotovili smo, da so lasersko inducirane modifikacije odvisne od trajanja pulza, števila pulzov in valovne dolžine svetlobe. Modifikacija je povezana z znatno spremembo absorpcijskega koeficienta za lasersko svetlobo in tako vpliva na temperaturno polje v materialu in obseg sprememb lastnosti. Večji del absorbirane laserske energije se hitro pretvori v toploto, kar povzroči intenzivne spremembe v sestavi in morfologiji površine tarče. Opazili smo naslednje morfološke spremembe: (i) ablacija/luščenje materiala, (ii) pojav hidrodinamskih vzorcev na pretaljenem materialu in (iii) nastanek struktur na nanonivoju v obliki mozaikov, stožcev in zrn. Lasersko obdelavo vzorcev na zraku spremlja nastanek oksidne plasti na površini. Pri nižjih laserskih fluencah nastanejo valovite strukture, kjer je periodičnost odvisna od valovne dolžine in polarizacije uporabljene svetlobe.

**Ključne besede:** tanka plast, pikosekundni laser, femtosekundni laser, sevalne poškodbe

## Laser induced modification of surface composition and morphology

### ABSTRACT

The results on surface modification of bimetal (WTi), multilayer (Ni/Ti) and hard (TiAlN/TiN) coatings with different composition, structure and morphology by exposure with short and ultra-short laser pulses are described. The pulsed laser systems were used: picosecond Nd:YAG laser and femtosecond Ti:Sapphire laser. Various analytical techniques were used for characterization of the sample before and after laser irradiation. The laser-induced modifications showed dependence on laser pulse duration, pulse count and laser wavelength. Modification is associated with significant change of the absorption coefficient for the laser radiation and thus influences the temperature field in the material and level of properties modification. The main part of the absorbed laser energy was rapidly transformed into heat, producing intensive modifications of composition and morphology on the target surface. The following morphological changes were observed: (i) ablation/exfoliation of the materials, (ii) appearance of hydrodynamic features such as resolidified material, and (iii) formation of nano-sized structures in a mosaic, cone and grain patterns. Laser treatment of samples in air is accompanied with formation of oxide layer on the surface. At lower laser fluences formation of laser induced parallel/ripple surface structures was evident, with a periodicity which depends on the wavelength and polarization of the used radiation.

**Keywords:** thin film, picosecond laser, femtosecond laser, irradiation damage

## 1 UVOD

Laserska modifikacija in procesiranje materialov je zelo zanimiva in perspektivna veja moderne znanosti in tehnologije na različnih področjih industrije: elektronika, optika, sodobni motorji za delo pri visokih temperaturah, medicina in medicinska oprema itd. [1, 2]. Interakcija med laserskim žarkom in trdno snovjo je kompleksni proces, ki je odvisen od več parametrov.

Pri laserskih poškodbah trdne snovi, predvsem gre za poškodbe na površini, so vplivi naslednji: lastnosti materiala (kemijske in fizikalne lastnosti površine, postopek priprave), parametri laserskega žarka (trajanje pulza, valovna dolžina, število prejetih pulzov, energija in gostota žarka) in pogoji obsevanja (vakuum, sestava plinov, tlak) [3, 4]. Odvisno od jakosti laserskega žarka in časa interakcije so doslej razvili vrsto tehnoloških postopkov, kot so toplotna obdelava, varjenje in odstranjevanje materiala. Posebna metoda laserskega procesiranja pa je dodajanje materiala (legiranje, navarjanje), kjer je osnovni namen izboljšanje lastnosti površine s spremembo njene kemijske sestave.

Procesiranje materialov s kratkimi in ultrakratkimi laserskimi žarki ima več prednosti pri aplikacijah pregrevanja, odstranjevanja in pretaljevanja, še posebej na mikro- in nanonivoju. Z laserskim procesiranjem materiala lahko spremenimo njegovo sestavo, kemijsko stanje, strukturo in morfologijo obsevane površine [5]. Med lasersko obdelavo se površina močno segreje, kar omogoči kemijske reakcije v močno neravnovesnih razmerah med obdelovanim materialom in okolico. Pri obdelavi na zraku ali v kontrolirani kisikovi atmosferi je najpogostejši proces površinska oksidacija. Prednosti oksidacije materiala z laserjem v primerjavi s konvencionalnimi metodami je v omejitvi procesa na majhno območje, kratek čas procesiranja in tvorba novih tipov oksidov [6]. Tako nastala oksidna plast lahko spremeni strukturo površine in lastnosti lasersko obdelanega materiala – mehanske, korozijske in optične [7].

Večina postopkov laserskega procesiranja materialov so dejansko termični postopki, pri katerih se material segreje z absorpcijo velikega števila fotonov,

kar omogoči modifikacijo površine. Laserska modifikacija površin ima širok spekter mehanizmov, začenši z relaksacijo notranjih napetosti, s katero izboljšamo lastnosti površine. Lasersko pretaljevanje je eden fundamentalnih mehanizmov, kjer se površina tarče pod vplivom laserskega žarka lokalno stali in nato ponovno strdi. Ablacija (odstranjevanje) materiala z laserjem je kompleksen proces, kjer je narava interakcije specifična za posamezni material in parametre laserskega procesiranja. Ablacija je po navadi kombinacija izparevanja in odtravanja taline.

V splošnem lahko laserske pulze, daljše od nekaj desetink pikosekunde, imamo za termično aktivirane, kot rezultat sklopitve elektron-fonon, tipično na časovni skali  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  s. Pri majhnih do srednjih intenzitetah pulza lahko imamo laserski žarek kot toplotni izvir, zaradi česar začne naraščati temperatura površine in tudi notranjosti. Pri višjih intenzitetah pulza pride do izparevanja in nastane oblak pare nad površino. Še večja intenziteta omogoči ionizacijo uparjenega materiala, tj. nastanka plazme, ki pospeši ablacijo [8].

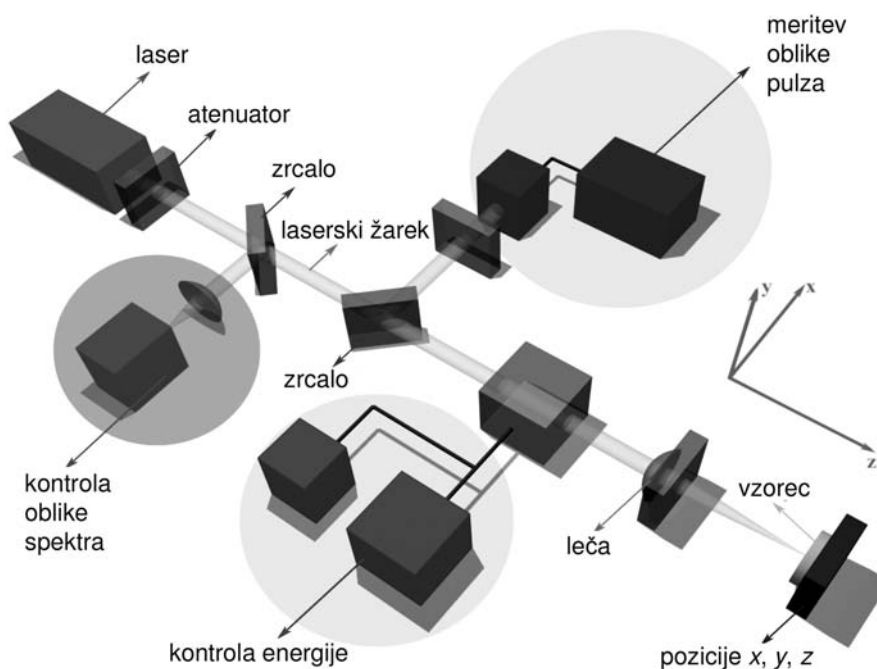
Modifikacija s kratkimi laserskimi pulzi je v uporabi zadnjih deset let, še posebej v nanotehnologiji [9]. V nasprotju z daljšimi laserskimi pulzi pa so pokazali, da lahko femtosekundne laserske pulze enostavno nastavimo tako, da inducirajo malo ali nič postranskih poškodb oz. termičnih vplivov na trdno snov. Značilnost modifikacije v femtosekundnem režimu je v tem, da je prenos toplote v material drastično zmanjšan, mogoč je direkten prehod iz trdne v plinsko fazo, tako da je omogočena precizna modifikacija materiala [10].

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentu smo uporabili vzorce, prekrte s prevlekami, ki so bile pripravljene s PVD-postopki. Enoplastno prevleko volfram-titan (WTi) in večplastno prevleko nikelj-titan (Ni/Ti) smo nanegli s triodnim naprševanjem na podlago silicija (100). Debelina prevleke WTi je bila 190 nm. Večplastna struktura je bila sestavljena iz zaporednih plasti niklja in titana, vsake po pet plasti in skupne debeline 180 nm. Prva plast, nanegena na podlago, je bila titan in vrhnja nikelj. Večplastno prevleko TiAlN/TiN smo nanegli na podlago iz orodnega jekla UTOP Mo1. Plastno strukturo prevleke smo dosegli z zaporednim nanašanjem plasti TiN in TiAlN. Podrobnosti in pogoji nanašanja so opisani drugje [11–13].

Postavitev eksperimenta za obsevanje tarče ter za kontrolo parametrov obsevanja je prikazana na **sliki 1**. Vzorce smo obsevali s fokusiranim in z nefokusiranim laserskim žarkom Nd:YAG (model EKSPLA SL212P in model SYL P2). Obsevanje vzorcev je potekalo v zraku pri tlaku 1013 mbar in standardni relativni vlažnosti. Karakteristike laserskega žarka so bile naslednje: valovna dolžina 1064 nm in 532 nm, trajanje pulza 150 ps in 40 ps, linearna polarizacija. Variacija energije med pulzi je bila manjša od 5 %, frekvenca ponavljanja pulzov pa je bila 10 Hz pri obeh modelih laserjev. Obsevanje smo izvajali pri različnem številu zaporednih laserskih pulzov pri energiji pulza v obsegu 20–85 mJ in ocenjeno fluenco v intervalu 1–10 J/cm<sup>2</sup>.

Za obsevanje večplastne prevleke TiAlN/TiN smo uporabili laser Ti:safir, opremljen s sistemom CPA



Slika 1: Postavitev eksperimenta za obsevanje trdnih tarč

(*chirped pulse amplification*, Clark-MRX 2101). Valovna dolžina ojačanega izhodnega žarka je bila 775 nm, trajanje pulza pa 200 fs. Energija pulza je bila v obsegu 5–500  $\mu\text{J}$ , krajevni profil žarka pa je bil skoraj Gaussove oblike.

Vzorci smo analizirali z različnimi analitskimi tehnikami pred laserskim obsevanjem in po njem. Sestavo prevlek smo analizirali z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDXS) in spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES). Optično mikroskopijo smo uporabili za začetni pregled tarče po obsevanju in za oceno premera poškodovanih in odparjenih območij. Natančno analizo morfologije površine smo izvedli z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) ter z mikroskopom na atomsko silo (AFM).

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Modifikacija bimetalnih prevlek WTi

Če površino vzorca obsevamo z več zaporednimi laserski pulzi, pride na površini sistema WTi/Si do znatnih poškodb, kot je prikazano na **sliki 2**. Uporabljena tarča je kompleksna, saj jo sestavljata dva materiala z različnimi termičnimi lastnostmi, tako da lahko pričakujemo tudi luščenje plasti, kar smo dejansko opazili. Morfološke spremembe površine lahko povzamemo v naslednjih točkah: (i) ablacija/luščenje plasti WTi, pri čemer je izdatnost pojava odvisna od trajanja in števila pulzov, (ii) delna modifikacija silicijeve podlage z nastankom mozaične strukture po obsevanju s pikosekundnimi pulzi, (iii)

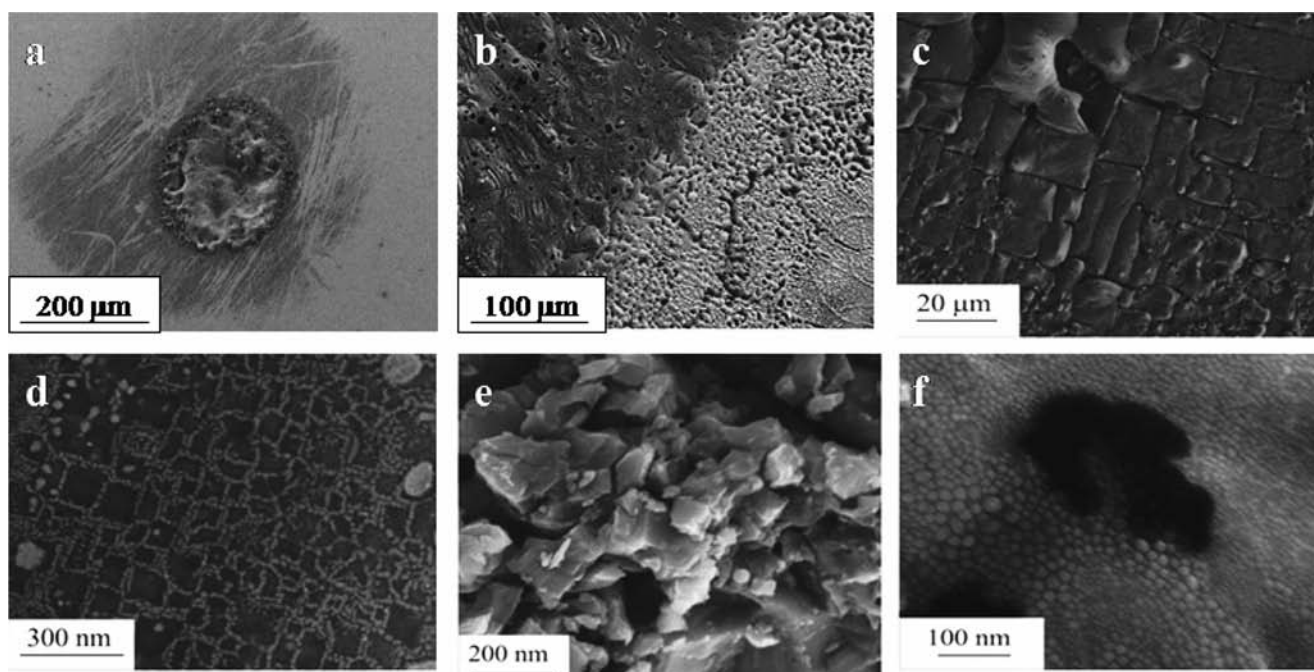
nastanek hidrodinamičnih vzorcev tj. pretaljeni material, nanozrna in globule, (iv) pojav razpok v plasteh.

Nanostrukture v obliki globul in mozaične strukture opazimo v pretaljenem območju. Specifična mozaična struktura je nastala kot posledica ohlajanja in strjevanja staljenega materiala. Mozaična struktura je bila pravokotne oblike z orientacijo, ki se je ujemala z orientacijo silicija (100). Nastanek pravokotnih struktur nanozrn z dobro definiranimi mejami lahko povežemo z rekristalizacijo materiala [11].

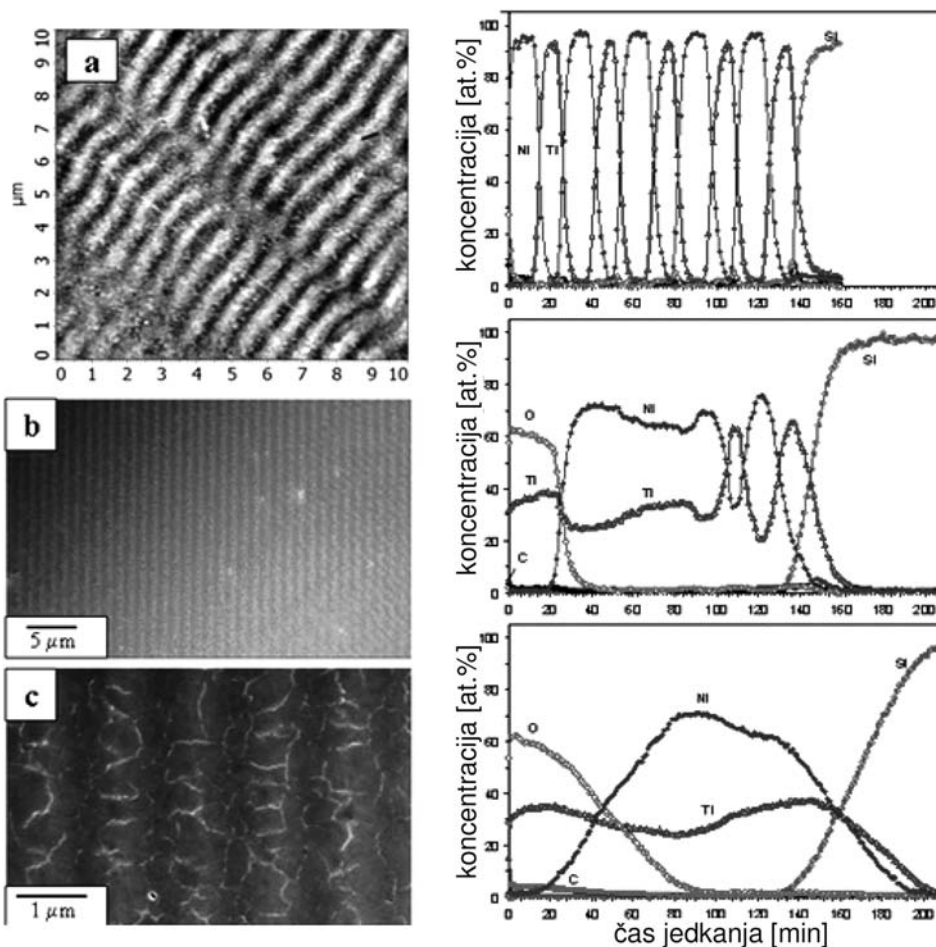
Nanoglobule premera okoli 50 nm so bile urejene v pravokotni mozaični strukturi, pri čemer se osnovna orientacija silicija ni spremenila po obsevanju z laserskimi pulzi. V določenih primerih pa se je odparjeni material redeponiral na površino v obliki sferičnih nanoglobul. Nanostrukture v obliki pravokornih zrn so bile vse manj izrazite pri povečanem številu pulzov. V splošnem lahko nastanek nanostruktur (globule in pravokotniki) pripišemo procesom, kot so rekristalizacija materiala, hidrodinamski efekti, površinske nestabilnosti, kondenzacija itd. [4].

#### 3.2 Modifikacija večplastne prevleke 5x(Ni/Ti)/Si

Morfologija površine večplastne prevleke 5x(Ni/Ti)/Si je po 100 pulzih redno izkazovala valovito strukturo (**slika 3**), ki je prekrivala večino osrednjega dela kraterja. Perioda valov je bila le malenkost manjša od valovne dolžine laserja. Opazili smo tudi določeno število nano- in mikrorazpok na modificirani površini. Nastanek teh razpok pripisu-



**Slika 2:** SEM-analiza sistema WTi/Si, inducirane z laserjem Nd:YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ; fluenca  $\varphi = 13,4 \text{ J/cm}^2$ ).



**Slika 3:** Karakterizacija morfologije in sestave sistema  $5\times(\text{Ni/Ti})/\text{Si}$ , obsevanega s 100- in 200-pikosekundnimi pulzi pri  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  in fluenci  $\varphi = 1 \text{ J/cm}^2$

jemo različnim koeficientom termičnega raztezka niklja in titana [12].

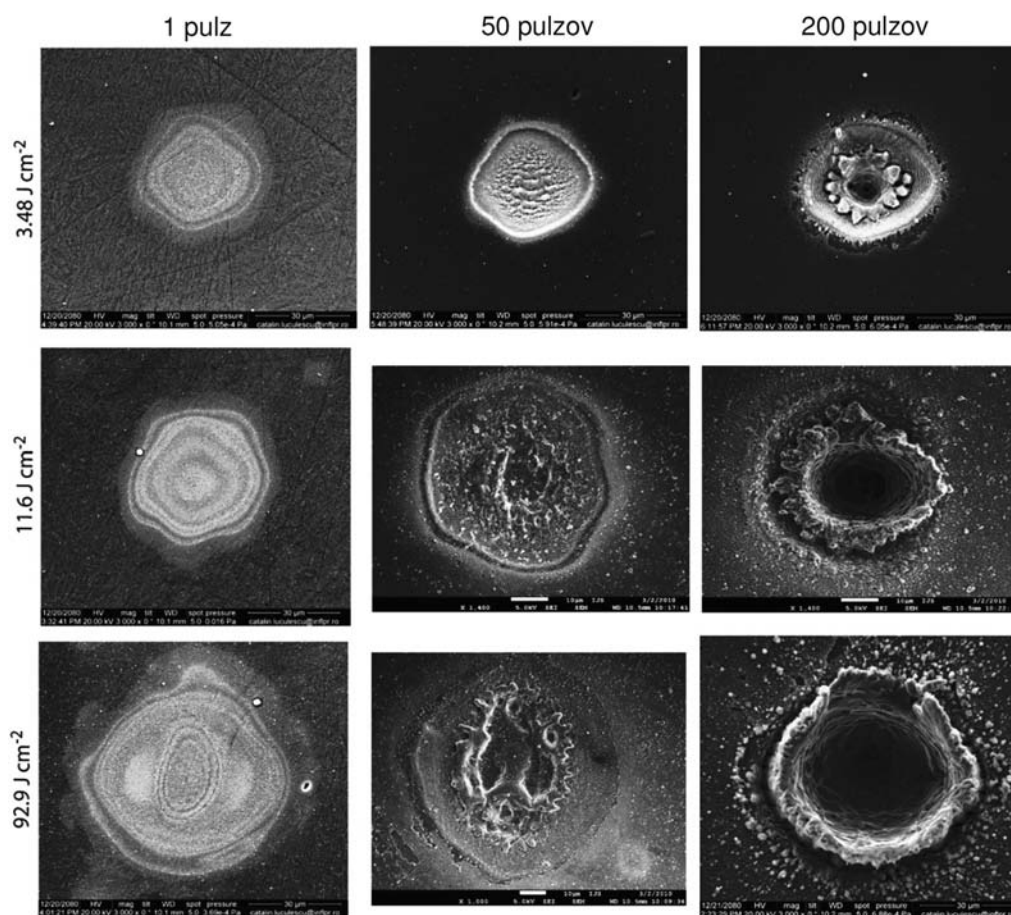
Na obrobju obsevanega območja so se pojavile valovite polkrožne strukture z velikimi razlikami v kontrastu. Valovi so se koncentrično sipali na različnih točkovnih defektih na površini tarče. Zanimiv detajl je, da je njihova periodičnost v grobem enaka kot v primeru vzporednih valovitih struktur v sredini kraterja. Izrazitejše spremembe v morfologiji smo opazili po 200 zaporednih pulzih. V tem primeru je pravilnost valovitih struktur v sredini kraterja očitno popačena, in sicer zaradi velike energije, ki jo je prejela površina tarče. Perioda vzporednih valovitih struktur pa je v obeh primerih enaka, tj.  $0,78 \mu\text{m}$ . Če je število pulzov preseglo 200, se je valovita struktura porušila, čeprav je bila še vedno opazna.

Po vsej verjetnosti izvira valovita struktura oz. lasersko inducirana periodična površinska struktura v interferenci laserske svetlobe z razpršeno ali sipano svetlobo vzporedno s podlago. Sipanje vpadne svetlobe je lahko posledica mikroskopske hrapavosti površine, defektov, krajevnih odmikov dielektrične konstante itd.

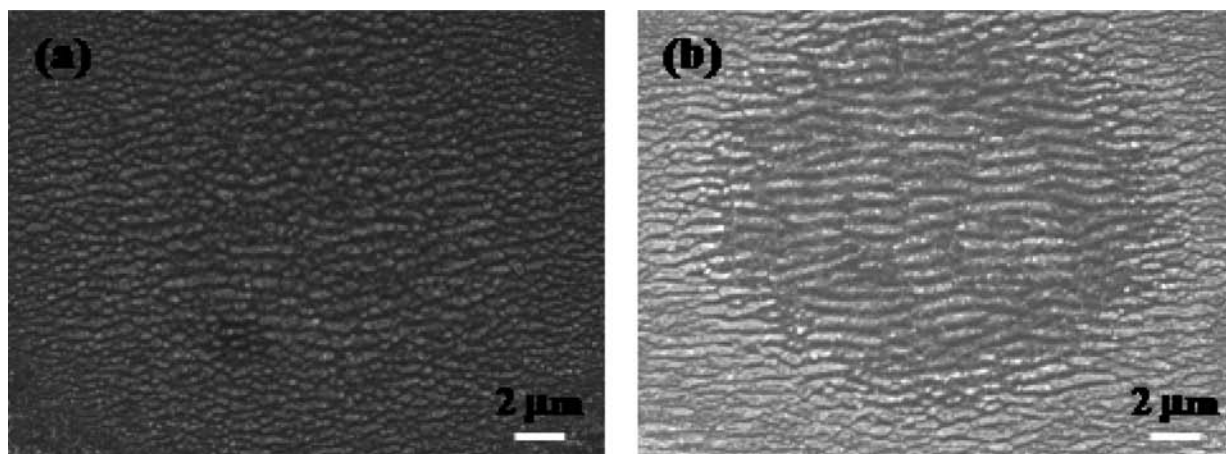
Obsevanje je potekalo v zraku, tako da je nastala na površini oksidna plast debeline 40 nm. Globlje v večplastnem sistemu je prejeta energija omogočila mešanje plasti niklja in titana. Po 200 laserskih pulzih je prišlo do difuzije na meji plast-podlaga. Obsevanje s sto laserskimi pulzi je pri teh eksperimentalnih pogojih povzročila kompleksno globinsko porazdelitev sestave v večplastni strukturi s poudarkom na naslednjih značilnostih: (i) začetna večplastna struktura Ni/Ti se ob podlagi ohrani z ločenimi plastmi, tako da ostanejo skupne lastnosti nespremenjene, poveča pa se adhezija prevleke; (ii) v osrednjem delu večplastne strukture je povečana verjetnost nastanka intermetalnih spojin NiTi z odličnimi lastnostmi; (iii) na vrhu površinska segregacija titana in tvorba  $\text{TiO}_2$  poveča biokompatibilnost in načeloma preprečuje sproščanje toksičnih nikljevih ionov.

### 3.3 Modifikacija trdih prevlek $\text{TiAlN/TiN}$

Femtosekundni laserski pulzi lahko v splošnem omogočijo razmere brez disipacije energije laserskega žarka zunaj obsevanega območja. Razlog je v



Slika 4: SEM-posnetki površine večplastne prevleke TiAlN/TiN po obsevanju z 1, 50 in 200 laserskimi pulzi ter (15, 50 in 350)  $\mu\text{J}$  energije



Slika 5: SEM-posnetki površine večplastne prevleke TiAlN/TiN po obsevanju s 5 in 10 laserskimi pulzi

visokovzbujenih elektronih, ki povzročijo coulombsko eksplozijo in s tem direkten prehod iz trdne v plinasto fazo. Poglavitne morfološke spremembe na tarči so prikazane na **sliki 4**, kjer so predstavljeni rezultati obsevanja s pulzi fluenc (3,48, 11,60 in 92,90)  $\text{J}/\text{cm}^2$  pri 1, 50 in 200 pulzih. Prvi stolpec **slike 4** prikazuje tipične SEM-posnetke primerov, kjer je prišlo le do površinske modifikacije ali do delne ablacije prevleke. V primerih, prikazanih v drugem stolpcu, je prišlo do

delnega taljenja podlage po popolni ablaciji prevleke. Slike v tretjem stolpcu kažejo globoke kraterje v jekleni podlagi. V slednjih primerih je prišlo do intenzivne redepozicije uparjenega materiala daleč stran od mesta obsevanja [13].

Pri nižjih fluencah je očitna zelo jasna tvorba valovitih struktur. Evolucija njihovega nastanka je prikazana na **sliki 5**. Pri uporabljeni fluenci 1,16  $\text{J}/\text{cm}^2$  prvi laserski pulz ustvari seme za prihodnjo strukturo.

Dodatni pulzi pripomorejo k razvoju strukture in celotno obsevano območje postane prekrito z izrazito orientiranimi valovi. Preveč pulzov uniči valovito strukturo v središču obsevanega območja, toda na obrobju se struktura ohrani in celo dodatno razvije. Perioda med valovi je v povprečju okoli 580 nm. To je manj od valovne dolžine uporabljenega laserja pri  $\lambda = 775$  nm, torej je perioda valov manjša za faktor 0,75. Valovi so bili orientirani pravokotno na polarizacijo laserskega žarka.

#### 4 SKLEP

Študirali smo spremembe morfologije in sestave tankoplastnih sistemov pod vplivom pikosekundnih in femtosekundnih laserskih pulzov. S fluenco v obsegu 1–10 J/cm<sup>2</sup> smo modificirali površino sistemov WTi/Si in 5×(Ni/Ti)/Si. Pri pikosekundnih laserjih lahko površinske spremembe pripišemo toploti, ki se generira v tarči zaradi absorpcije laserskega sevanja. Površinske morfološke spremembe vključujejo ablacijo/odluščenje materiala tanke plasti, delno modifikacijo podlage, nastanek mozaičnih in zrnatih struktur in pojav hidrodinamskih vzorcev (pretaljeni material vključno z nanozrni in globulami). Pri obsevanju vzorcev na zraku nastane zelo tanka oksidna plast, sestavljena iz oksidov prisotnih komponent. Debelina te plasti raste s številom laserskih pulzov. V prvih nekaj nanometrih plasti prevladuje TiO<sub>2</sub> zaradi površinske segregacije titana.

S femtosekundnim laserjem smo obstreljevali tarčo z večplastno prevleko TiAlN/TiN, naneseno na jekleno podlago. Laserska fluenca v obsegu 1,16–116

J/cm<sup>2</sup> je omogočala vrsto modifikacij, od dobro definiranih paralelnih struktur na prevleki do globokih kraterjev na podlagi, odvisno od števila pulzov. Opazili nismo nobenih termičnih efektov na prevleki, saj je odparela. Do taljenja pa je prišlo na jekleni podlagi, ko je lasersko obsevanje odstranilo prevleko.

#### Zahvala

Ta raziskava je bila sofinancirana od Ministrstva za šolstvo in znanost Republike Srbije, pogodba št. OI 172019, in od Ministrstva za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije.

#### 6 LITERATURA

- [1] L. L. Sartinski, S. Barchikovski, N. Wagenda, B. M. Rud, I. I. Timofeeva, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), 4295
- [2] A. K. Mondal, S. Kumar, C. Blawent, N. B. Dahotre, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), 3187
- [3] I. Iordanova, V. Antonov, *Thin Solid Films*, 516 (2008), 7475
- [4] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, 2000
- [5] P. Stefanov, N. Minkovski, I. Belchev, I. Avramova, N. Sabotina, Ts. Marinova, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006), 1046
- [6] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvesleben, A. Tunnermann, *Appl. Phys. A*, 63 (1996), 109
- [7] A. Han, D. Gubencu, G. Pillon, *Opt. Laser Technol.*, 37 (2005), 577
- [8] Z. Guo, J. Hu, J. Lain, A. N. Chumakov, *J. Mater. Proc. Technol.*, 184 (2007), 173
- [9] J. Kim, S. Na, *Opt. Laser Technol.*, 39 (2007), 1443
- [10] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. V. Alvensleben, A. Tunnermann, *Appl. Surf. Sci.*, 109/110 (1997), 15
- [11] S. Petrović, D. Peruško, D. Milovanović, J. Kovač, M. Čekada, P. Panjan, B. Gaković, M. Trtica, *Journal of Optics*, 12 (2010), 075602
- [12] S. Petrović, D. Peruško, J. Kovač, M. Panjan, B. Gaković, B. Radak, Lj. Janković-Mandić, M. Trtica, *Surf. Coat. Technol.* DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.07.035
- [13] B. Gakovic, C. Radu, M. Zamfirescu, B. Radak, M. Trtica, S. Petrovic, P. Panjan, F. Zupanic, C. Ristocu, I. N. Mihailescu, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011), 411