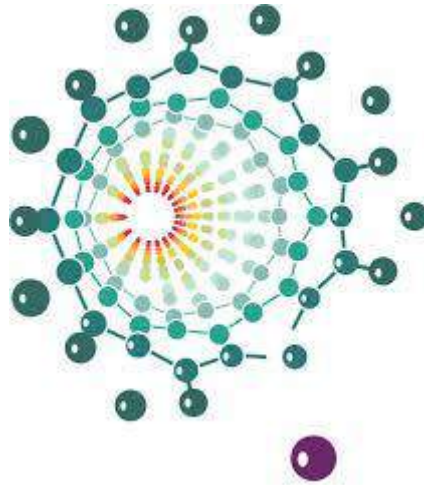


Универзитет у Београду
Факултет за физичку хемију



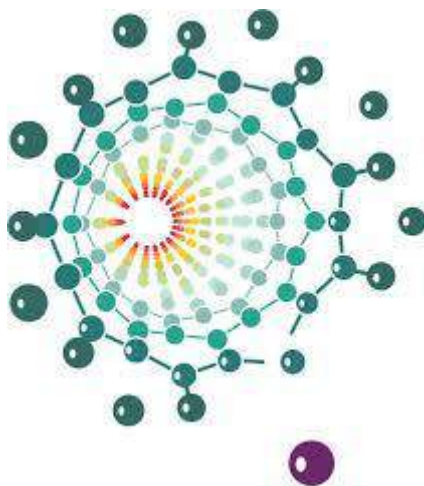
Невена Д. Божиновић

**Карактеризација уређених биоактивних структура добијених
модификацијом танких слојева $Ti/Zr/Ti/Si$ и $Ti/Cu/Ti/Si$ ласерским
зрачењем**

Докторска дисертација

Београд, 2024.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry



Nevena D. Božinović

**Characterization of arranged bioactive structures created by
modification of Ti/Zr/Ti/Si and Ti/Cu/Ti/Si thin films under laser
irradiation**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

Ментори

Др Мирослав Кузмановић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Сузана Петровић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке Винча, Институт од националног значаја за Републику Србију,
Универзитет у Београду

Чланови комисије

др Маја Милојевић - Ракић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

др Бојана Недић - Васиљевић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

др Мирјана Новаковић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке Винча, Институт од националног значаја за Републику Србију,
Универзитет у Београду

Датум одбране докторске дисертације: _____



Докторска дисертација је урађена под менторством научне саветнице др Сузана Петровић којој дугујем посебну захвалност на указаном поверењу и могућности да истраживачки део реализујем у Лабораторији за атомску физику. Захваљујем се и на стручној помоћи, најпре за предлог теме, а затим и за несебично давање савета у научно-истраживачком раду током читавог периода трајања докторских студија. Такође, велико хвала на разумевању и стрпљењу у току писања

докторске дисертације и на спремности да своје искуство и знање подели са мном.

Такође, захваљујем се ментору др Мирославу Кузмановићу редовном професору на Факултету за физичку хемију што је прихватио да буде ментор ове докторске дисертације, читању и давању корисних сугестија.

Овом приликом се захваљујем др Мирјани Новаковић, научној саветници Института за Нуклеарне Науке „ВИНЧА“, пре свега на томе што је прихватила да буде члан комисије, а затим и на великом труду током снимања узорака као и на критичкој анализи и тумачењу добијених резултата.

Ванр.проф. др Маји Милојевић Ракић и ванр.проф др Бојани Недић Васиљевић се захваљујем на читању, прегледу и оцени докторске дисертације.

Посебно се захваљујем својим пријатељицама, научницама, др Тијани Мишељић са Техничког универзитета у Данској на помоћи и научној сарадњи током летње школе коју сам похађала у Копенхагену у току докторских студија. Без њених савета, кафица и најискренијих мотивационих разговора од првих студентских дана до данас, путовање кроз свет науке би био хомоген и монотон. Огромну захвалност дугујем својој пријатељици, колегиници и паичној сарадници др Данијели Даниловић на разумевању, несебично пружаној подршци и мотивацији да никада не посустанем од свог циља. Захваљујем се научници и пријатељици др Јелени Белић на подршци током студија и вештинама које су ме научиле како се постаје самостални истраживач у академској заједници и у животу.

Експериментални део ове дисертације је урађен у лабораторији за атомску физику – 040 и лабораторији за физичку хемију - 050 Института за Нуклеарне Науке „ВИНЧА“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, док су експерименти који се односе на реализацију ласерског озрачивања фемтосекундним импулсима, урађени у центру за истраживања и технологију у Хераклиону на Криту (The Foundation for Research and Technology-FORTH). Испитивање цитотоксичности је урађено на Институту за молекуларну генетику и генетичко инжењерство, Универзитета у Београду у сарадњи са вишом научном сарадницом др Данијелом Станисављевић Нинковић, као и на Институту за биолошка истраживања „Синиша Станковић“, Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду у сарадњи са научном сарадницом др Аном Деспотовић. Захваљујем се свим колегама са ових институција на огромној помоћи током израде експерименталног дела докторске дисертације, заједничким публикацијама и корисним сугестијама у интерпретацији научних резултата. Такође, једно велико хвала мојим колегама из лабораторије 040, а посебно Немањи Латасу, Јелени Георгијевић и Барбари Рамадани, Дејану Пјевићу, Тијани Стаменковић, Ани Каленић, Лазару Ракочевићу и Тијани Ђорђевић, - на дружењу, решавању експерименталних проблема и стварању добре радне

атмосфере.

Огромну захвалност дугујем својим другарима и пријатељима Ђири и Деби на корисним разговорима и разумевању током писања научних радова, они знају и познају фазе кроз које сам пролазила тражећи фокус за рад на свом личном развоју. Захваљујем се својим другарицама и пријатељицама Ивани Пајовић, Јули Каменовић и Сањи Антић на константној инспирацији у периоду свих нивоа академских студија, заједничким путовањима и стварању успомена.

И на крају, бескрајно се захваљујем свом непресушном извору заштите и подршке, породици, родитељима Мирјани и Драгославу, баки Косари, сестри Ивани, што су одувек веровали у мене и подржавали сваку моју идеју. Хвала им што су испунили породичну мисију и створили чврст темељ на коме сам изградила себе и своју личност.

Докторску дисертацију посвећујем свом деки Ђорђу Божиновићу и његовом брату др Милану Божиновићу, редовном професору у пензији:

***Хвала вам што сте ми приближили науку и
осликали ум оштрином за цео живот.***



Сажетак

Основни тренд у развоју биокомпатибилних материјала, попут танких слојева је унапређење њихових својстава с циљем да се обезбеди функционалност таквих система без штетних ефеката по људско здравље.

У складу са тим, мотив ове докторске дисертације је био да се са мултидисциплинарног приступа истражи повезаност између биокомпатибилности, хемијског састава, морфолошких и микроструктурних промена титанијумских танких слојева добијених неконвенционалним поступком физичког депоновања из парне фазе. Са друге стране, ради детаљнијег истраживања адхезије различитих ћелијских култура на овако добијеним материјалима, као и стварања микро- и нанометарских морфолошких облика, извршено је озрачивање ултракратким ласерским импулсима у пико- и фемтосекундном временском режиму. Карактеризација депонованих и ласерски модификованих танких слојева је извршена применом сканирајуће електронске микроскопије (SEM), микроскопије атомских сила (AFM) и оптичке профилометрије. Униформност депонованих слојева у попречном пресеку је потврђена сканирајућом трансмисионом електронском микроскопијом (STEM), док су елементарни састав и расподела елемената одређени анализом концентрационих профила дуж дубине слоја. Анализа хемијског састава површине Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева је потврдила појачану оксидацију након ласерског озрачивања. Поред тога, STEM/EDS анализом је показано да је услед дејства ласерског зрачења дошло до дифузије елемената потповршинског слоја, те су цирконијум и бакар униформно распоређени по целој дубини слоја, са концентрацијом око 1-2 тежинска процента.

Резултати добијени МТТ тестом и анализа морфолошких промена су показали да новосинтетисани и ласерски модификовани танки слојеви, нису цитотоксични. Средња вредност вијабилности MRC-5 ћелија у контакту са ласерски модификованим Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti је била већа од средње вредности вијабилности ћелија без танких слојева као и од контролног узорка (чистог титанијума).

Кључне речи: титанијумски танки слојеви, ласерска модификација, ласерски индуковане површинске периодичне структуре, биоактивне површине

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: физичка хемија материјала и физичка хемија- спектрохемија

УДК број:

Abstract

The fundamental trend in the development of biocompatible materials such as thin films is to enhance their characteristics to guarantee the operation of these systems without posing any risks to human health.

Therefore, this doctoral dissertation aimed to investigate the relationship between the chemical composition, morphology, microstructural and biocompatibility of materials based on titanium thin layers that were obtained through an unconventional process of physical deposition from the vapor phase using a multidisciplinary approach. On the other hand, irradiation with ultrashort laser pulses in the pico- and femtosecond time range was carried out to more thoroughly investigate the adherence of cell cultures on the materials thus generated, as well as the formation of micro- and nanostructures. The deposited and laser-modified thin layers were characterised using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and optical profilometry. The uniformity of the deposited layers in the cross-section was confirmed by scanning transmission electron microscopy (STEM), whereby the depth profiles were used for the determination of the elemental composition and spatial distribution of the elements. Chemical analysis of the surface of Ti/Cu/Ti and Ti/Zr/Ti thin layers revealed enhanced oxidation following by laser irradiation. Furthermore, STEM/EDS research revealed that elements of the subsurface layer diffused as a result of laser radiation, and zirconium and copper were consistently distributed across the layer's depth, with a concentration of around 1-2 percent by weight.

The results of the MTT test and the analysis of morphological changes showed that the laser-modified thin layers are not cytotoxic. The mean viability of MRC-5 cells in contact with laser-modified Ti/Zr/Ti and Ti/Cu/Ti is higher than the mean viability of cells without thin layers as well as the control sample (pure titanium).

Keywords: titanium thin films, laser modification, laser induced periodic surface structures (LIPSS), bioactive surfaces

Scientific field: physical chemistry

Scientific subfield: physical chemistry of materials and physical chemistry - spectrochemistry

UDK number:

САДРЖАЈ

УВОД.....	- 1 -
ТЕОРИЈСКИ ДЕО	- 3 -
2.1. Опште карактеристике танких слојева	- 3 -
2.1.1. Методе депоновања танких слојева	- 4 -
2.1.2. Нуклеација и механизми раста танког слоја.....	- 8 -
2.1.3. Структура танких слојева	- 11 -
2.1.4. Површински напон и контактни угао квашења чврсте површине	- 16 -
2.2. Основне интеракције ласерског зрачења са чврстом метом	- 18 -
2.2.1. Механизми побуђивања и време релаксације	- 21 -
2.2.2. Ласерска аблација материјала ултра-кратким импулсима.....	- 23 -
2.2.3. Ласерски потпомогнута оксидација	- 29 -
2.2.4. Легирање метала изазвано ласерским зрачењем.....	- 31 -
2.2.5. Формирање површинских микро/нано структура	- 32 -
2.3. Основе биоматеријала	- 37 -
2.3.1. Биоматеријали на бази титанијума.....	- 38 -
2.3.2. Функционалност титанијумских танких слојева у инжењерингу ткива	- 39 -
МОТИВ РАДА И ЦИЉЕВИ	- 42 -
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ	- 44 -
4.1. Методе припреме танких слојева.....	- 44 -
4.1.1. Физичка метода катодног распршивања.....	- 44 -
4.1.2. Ласерски системи коришћени за модификацију танких слојева.....	- 46 -
4.2. Методе карактеризације танких слојева.....	- 49 -
4.2.1. Сканирајућа електронска микроскопија	- 49 -
4.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија.....	- 50 -
4.2.3. Микроскопија атомских сила.....	- 51 -
4.2.4. Оптичка профилометрија	- 51 -
4.2.5. Фотоелектронска спектроскопија изазвана X зрачењем.....	- 52 -
4.2.6. Метода за одређивање слободне површинске енергије	- 53 -
4.2.7. In vitro испитивање цитотоксичности	- 54 -
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	- 57 -
5.1. Испитивање модификације Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti танких слојева након деловања пикосекундних ласерских импулса	- 57 -
5.1.1. Анализа површинске морфологије Ti/Cu/Ti система	- 58 -
5.1.2. Профилометријска анализа Ti/Cu/Ti танког слоја	- 60 -

5.1.3.	Анализа површинске морфологије Ti/Cu/Zr/Ti система	- 61 -
5.1.4.	Профилометријска анализа Ti/Cu/Zr/Ti танког слоја	- 63 -
5.1.5.	Испитивање слободне површинске енергије Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti.....	- 64 -
5.2.	Анализа модификације изазвана фемтосекундним ласерским импулсима вишеслојног $15 \times (Ti/Zr)$ танког слоја	- 66 -
5.2.2.	Статички режим озрачивања $15 \times (Ti/Zr)$	- 67 -
5.2.2.	Динамички режим озрачивања $15 \times (Ti/Zr)$	- 70 -
5.3.	Карактеризација хемијског састава, морфологије и структуре Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева после модификације фемтосекундним импулсима	- 73 -
5.3.1.	Анализа морфолошких промена Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева.....	- 73 -
5.3.2.	SEM/EDS анализа ласерски модификованих Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева.....	- 76 -
5.3.3.	Анализа топографије површине Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева	- 79 -
5.3.4.	Анализа структуре и хемијског састава немодификованог Ti/Zr/Ti танког слоја.....	- 80 -
5.3.5.	Анализа структуре и хемијског састава немодификованог Ti/Cu/Ti танког слоја.....	- 85 -
5.3.6.	Анализа структуре и хемијског састава ласерски модификованог Ti/Zr/Ti танког слоја.....	- 89 -
5.3.7.	Анализа структуре и хемијског састава ласерски модификованог Ti/Cu/Ti танког слоја.....	- 92 -
5.3.8.	XPS анализа Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева	- 95 -
5.3.9.	Мерење контактног угла и одређивање слободне површинске енергије Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева	- 99 -
5.4.	Интеракција L929 и MRC-5 ћелија на Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танким слојевима пре и након ласерске модификације.....	- 102 -
5.4.1.	Морфологија ћелија L929 мишијих фибробласта.....	- 102 -
5.4.2.	МТТ тест цитотоксичности у култури MRC-5 хуманих фибробласта	- 107 -
	ЗАКЉУЧАК.....	- 111 -
	ЛИТЕРАТУРА.....	- 113 -
	БИОГРАФИЈА.....	- 126 -
	БИБЛИОГРАФИЈА	- 127 -

1. Поглавље

УВОД

*И*страживања металних биоактивних материјала доживела су значајан напредак последњих година, посебно развој танких слојева са побољшаним биолошким својствима [1]. Технологије развоја танких слојева које укључују формирање вишеккомпонентних и вишеслојних система, постале су централна тачка истраживања због могућности да се дизајнирају површине са прилагођеним физичким, хемијским и биолошким својствима [2,3]. Методе физичког депоновања танких слојева из парне фазе, као што су распршивање и вакуумско напаравање, омогућавају прецизну контролу дебљине слоја, хемијског састава и адхезије на међуграничним површинама између слојева, као предуслов за њихову примену [4–6].

Функционалност већине металних биоматеријала је дефинисана њиховим површинским својствима због интеракције са биолошким системима. Међутим, перформансе и својства извесног броја биоматеријала нису оптимална за конкретне примене у биомедицини. Различити поступци модификације површина биоматеријала користе се за побољшање њихових карактеристика ради постизања што боље биокompatбилности и задовољавајућих механичких својстава. У последње време, све већу пажњу привлачи ласерска модификација материјала као једноставан, лако доступан и јефтин поступак [7,8]. Коришћењем ласерског зрачења ултра-кратких импулса за површинску модификацију танких слојева, омогућено је формирање уређених морфолошких структура како би посматране површине постале биоактивне [9]. Модификација танких слојева ласерским зрачењем може значајно повећати њихову ефективну површину процесима топлења и уклањањем дела материјала са површине (аблација), што за последицу има промену структуре и морфологије озраченог материјала [10,11]. Ултра-кратки ласерски импулси, посебно у пико- и фемтосекундном режиму, могу индуковати промене морфологије, микроструктуре и хемијског састава у малом локализованом простору без утицаја на запреминске карактеристике материјала. Утицај деловања ласерског зрачења огледа се кроз процесе као што су: атомско мешања компонената различитих слојева, формирање нових хемијских једињења, промене густине наелектрисања и активирања процеса дифузије која доводи до флукуације хемијског састава унутар танког слоја [12]. Основни циљ многих истраживачких група је проналажење оптималних услова модификације ласерским зрачењем за постизање унапред дефинисаних својстава, специфичних за примене у биомедицини. Недавне студије су показале да ласерски модификовани танки слојеви на бази титанијума показују побољшану биоактивност, укључујући остеогену диференцијацију и антибактеријска својства [13,14].

Bing Han и сарадници су успешно добили ласерски индуковане површинске периодичне структуре (енгл. *Laser-Induced Periodical Surface Structure-LIPSS*) на кристалном силицијуму микро- и нанометарских димензија озрачивањем површине пикосекундним ласерским импулсима, при чему су установили да разлике у периодичност ових структура зависе од броја примењених импулса [15]. Нађено је да овакве структуре на површини силицијума побољшавају својства површине, као што су рефлексивност и контактни угао између површине материјала и капи течности. С друге стране, модификација

фемтосекундним ласерским импулсима се показала обећавајућом без-контактном технологијом за промену физичко-хемијских својстава легура што је приказано на примеру легуре Ti6Al4V. Група истраживача је култивисала хумане мезенхимске ћелије на ласерски текстурираној легури да би се проучиле нове морфолошке карактеристике у циљу процене биокомпатибилности, цитотоксичности и ослобађања металних јона из биоматеријала. Резултати су показали да је ћелијски одговор обухватио раст, размножавање и диференцирање на текстурираној површини. Ћелијска вијабилност је била значајно већа за ласерски модификоване површине у поређењу са немодификованим [16]. Важно је истаћи да се ласерском модификацијом формирају материјали са дефинисаним хемијским саставом и морфологијом површина, у циљу испитивања понашања различитих врста патолошких микроорганизама. Недавна истраживања везана за понашање грам-негативне бактерије *Escherichia coli* на ласерски модификованој површини нерђајућег челика су показала да промена хемијског састава директно утиче на смањење слободне површинске енергије, што је довело до смањења концентрације бактерије [17]. Поред тога, потврђено је да се додавањем цирконијума и бакра, биоматеријалима заснованим на титанијуму, додатно побољшава биокомпатибилност услед промена хемијског састава и микроструктуре. Такође, познато је да цирконијум поседује одличну биокомпатибилност и способност да формира стабилне оксидне слојеве, док је са друге стране, бакар добар кандидат у спречавању раста и развоја микроорганизама. Интеграција ових материјала са силицијумским (Si) подлогама додатно шири њихову употребу у медицинским уређајима, имплантима и инжењерингу ткива [18,19].

Упркос овом напретку, механизми који доприносе формирању биоактивних структура под утицајем ласерског зрачења као и њихов утицај на понашање ћелија, још увек нису у потпуности разјашњени. У том контексту, очекује се да ће резултати овог истраживања, које представља систематску карактеризацију биоактивних структура формираних на Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танким слојевима, модификованих ласерским зрачењем, допринети стицању нових знања и бољем разумевању оваквих функционализованих система. Испитивањем утицаја параметара ласерског зрачења, хемијског састава слојева и резултујуће биокомпатибилности, истраживања представљена у овој тези имају за циљ да допринесу развоју биоактивних материјала следеће генерације за напредне биомедицинске примене.

2. Поглавље

ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Поглавље 2. садржи теоријски преглед својстава танких слојева и специфичних композитних система титанијума у комбинацији са цирконијумом и багром. Поред тога, у оквиру поглавља 2.2. детаљно су представљени ласерски системи и њихове карактеристике који су коришћени за површинску модификацију депонованих танких слојева. У циљу испитивања биокомпатибилности и ћелијског одговора на ласерски модификованим и депонованим системима, у трећем делу поглавља 2.3., представљене су основне карактеристике биоматеријала и функционалност танких слојева у биолошке сврхе.

2.1. Опште карактеристике танких слојева

Танки слојеви могу се посматрати као наноструктурни дводимензонални системи код којих је једна просторна димензија (дебљина) ограничена на интервал од неколико десетина до више стотина нанометара. Примена танких слојева данас је веома разноврсна у различитим технолошким и индустријским областима, као што су: полупроводнички елементи, биохемијски сензори, биокомпатибилни материјали у медицини и стоматологији, соларне ћелије и слично.

Методе за проучавање танких слојева се интензивно развијају од краја двадесетих година прошлог века. Напредак у синтези танких слојева уско је повезан са развојем вакуумске технологије, док је значајан помак достигнут развојем електронске микроскопије која је омогућила детаљну структурну карактеризацију ових система [20,21]. Последњих година посебна пажња је усмерена ка проучавању материјала нанометарских димензија у облику танких слојева у циљу контролisanja структуре и њихових својстава [22]. У вези са тим, методе депоновања танких слојева укључују различите технике које омогућавају формирање слојева материјала на одређеним подлогама. Неке од главних метода су: физичко депоновање из парне фазе (напаравање у вакууму електронским снопом и катодно распршивање помоћу јонског снопа), хемијско депоновање из парне фазе, електродепозиција и депоновање из течне фазе (накапавање, спреј метода распршивањем финог аеросола течног прекурсора на загрејану подлогу, вакуумска филтрација и nanoшење раствора на ротирајућу подлогу). Најчешће коришћена метода добијања танких слојева је физичко депоновање из парне фазе којом је омогућено добијање слојева са високом контролом дебљине, структуре и униформности. Механизам формирања танких слојева депоновањем из парне фазе укључује следеће кораке:

1) испаравање материјала - пре кондензације атома из парне фазе на одговарајућу подлогу и формирања танког слоја, потребно је компоненте из чврсте фазе превести у парну, неким поступком који укључује довођење енергије.

2) пренос честица парне фазе од извора до подлоге - кретање испареног материјала се одвија у вакуумској комори како би се спречило сударање атома са молекулима гасова и омогућило слободно кретање парне фазе према подлози, која се налази на нижој температури од температуре кондензације материјала.

3) кондензовање материјала на подлози (нуклеација и раст слоја) – када испарени атоми дођу до подлоге, долази до кондензације и формирања нуклеуса (атоми мањих димензија). Након формирања нуклеуса, атоми се међусобно привлаче различитим интеракцијама, као што су Van der Waalsove силе, коваленте и металне везе и тада долази до агрегације атома, који се оријентишу у више комплексне структуре, стварајући континуални слој.

Континуални слој се може посматрати засебном фазом која је смештена између чврсте подлоге и спољашње средине у којој се спроводи одређени технолошки поступак. На граничној површини између две фазе површински атоми у највећој мери осећају последице утицаја фаза којима су окружени. Хемијско окружење површинских атома разликује се у броју суседних атома на међуграничној површини, што може променити (најчешће повећати) реактивност услед различите електронске расподеле површинских атома. Површине танких слојева углавном нису идеално равне, већ поседују извесну храпавост на микро- и нанометарском нивоу, што омогућава да се многи површински атоми нађу на избочинама или површинским дефектима. На тај начин се повећава реактивност површине танког слоја. Површински и потповршински региони танког слоја, могу се тада сматрати засебном квази-дводимензионалном фазом која прекрива комадни материјал [23]. Из тих разлога, важно је добро познавати својства материјала на самој површини између две фазе, која се могу значајно разликовати од својстава истог материјала у форми чврстог тела.

Због ограничења физичко-хемијских процеса на површини чврстих тела и њихових површинских својстава, танки слојеви се данас сматрају корисном алтернативом у многим доменима технологије и индустрије. Проучавање танких слојева усмерено је ка утврђивању основних својстава депонованог материјала, структурних, електричних, оптичких и механичких, док је примена танких слојева у функционалне сврхе усмерена ка уштеди материјала, минимизацији компоненти и подешавању својстава у жељеном правцу. Функционалност танких слојева дефинисана је физичко-хемијским карактеристикама које у највећој мери зависе од врсте градивних компоненти као и њиховог међусобног везивања. Склоност ка минимизацији компоненти материјала је врло атрактивна у истраживачким групама у области нанотехнологије, не само због малог утрошка коришћеног материјала, већ и због производње савремених електронских уређаја високих перформанси.

2.1.1. *Методe депоновања танких слојева*

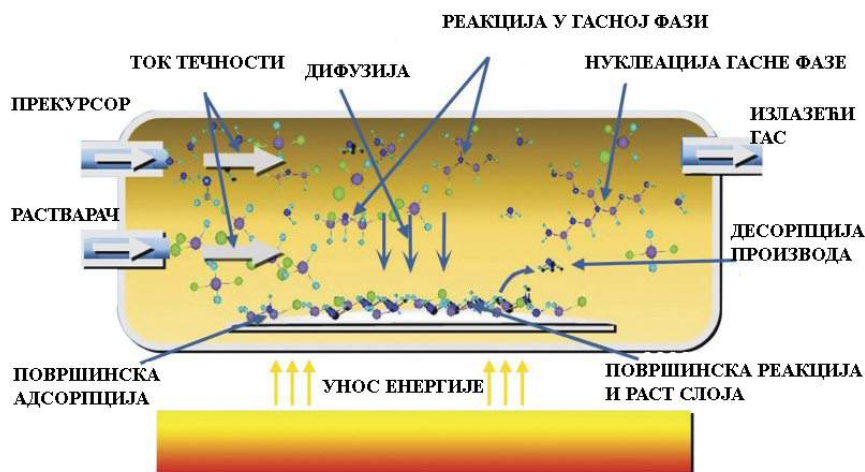
Танки слојеви се могу добити методама у којима се компоненте из течне или парне фазе депонују на одговарајућу подлогу. Конвенционалне методе за депоновање танких слојева пружају могућност наношења жељеног материјала у широком опсегу дебљине. При избору методе за депоновање треба узети у обзир врсту материјала који се депонује, својства танког слоја која се желе постићи као и физичко-хемијске карактеристике појединачних компоненти које чине танак слој.

Вишегодишњим проучавањем показало се да су методе депоновања из парне фазе најпогодније за добијање превлака и танких слојева високе чистоће. Такође, овим поступком може се прецизно контролисати структура депонованог материјала на нанометарском нивоу, чак и при ниским температурама депоновања, што је изузетно важно за производњу компоненти у оптоелектроници и микроелектроници [5,24–26]. Најчешће коришћене методе за депоновање танких слојева хемијским и физичким поступцима заснивају се на принципу кондензације компоненти из парне фазе.

Хемијске методе депоновања из парне фазе (енг. *Chemical Vapor Deposition – CVD*) представљају поступак за синтезу танких слојева или превлаки у којем компоненте путем хемијских реакција реагују у гасовитој фази, у непосредној близини или на загрејаној подлози, стварајући чврсту фазу. Хемијске реакције које се одвијају током CVD процеса су реакције хидролизе, оксидације, редукције, као и реакције пиролизе [27]. На слици 2.1. приказана је CVD апаратура са отвореним – проточним реактором где се хемијски реактанти континуирано уводе у систем и протичу кроз реактор.

Недостаци са којима се CVD технике суочавају у производњи неорганских материјала су:

- Неприлагођеност на радним температурама изнад 600 °С због нестабилности подлоге при високим температурама,
- Хемијски прекурсори при високим притисцима гасне фазе морају да имају висок напон паре, па су често изузетно токсични за употребу,
- Нежељени производи у форми једињења су такође корозивни и токсични, а њихово уклањање захтева додатне поступке пречишћавања и додатна финансијска средства [28].



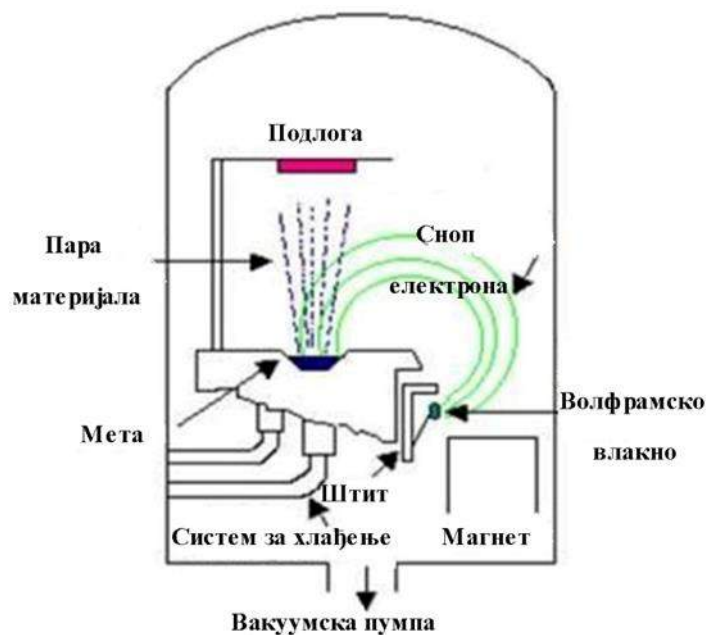
Слика 2.1. Илустративни приказ депоновања из парне фазе хемијским поступцима [29].

Физичке методе депоновања из парне фазе (енгл. *Physical Vapor Deposition – PVD*) представљају процес превођења материјала из чврсте у парну фазу физичким поступцима у условима средњег или високог вакуума. Најчешће коришћене методе депоновања физичким поступцима су напаравање помоћу електронског снопа и катодно распршивање помоћу јонског снопа. Разлика између ове две методе је у томе што користе различите физичке процесе за превођење материјала у стање паре.

Метода вакуумског напаравања представља процес испаравања материјала загревањем и његовим наношењем на одговарајућу подлогу (слика 2.2.). Испаравање материјала у условима високог вакуума се изводи помоћу извора за загревање док се не достигне довољно висок притисак паре и жељена брзина испаравања материјала. Загревање материјала до температуре испаравања изводи се довођењем одређене количине енергије на више начина. Довођење енергије се може постићи помоћу: електростатички фокусираног електронског топа, загревањем радио-фреквентног извора или ендотермним процесом

сублимације. Овај процес захтева контролисано одржавање парцијалног притиска и температуре супстанце испод тројне тачке у фазном дијаграму за прелаз из чврсте у парну фазу. Сублимација материјала се постиже снижавањем притиска у комори помоћу вакуумских пумпи и постепеним загревањем материјала користећи извор са електричним грејањем. Температура при којој долази до сублимације је карактеристика материјала, те је неопходно њено контролисано одржавање помоћу регулатора температуре.

Када се загревање одвија помоћу електронског топа, електрони настају термоелектронском емисијом са влакна, затим се убрзавају разликом потенцијала између носача материјала за испаравање и волфрамског влакна и упућују ка материјалу смештеном у тиглу који се хлади водом. Материјал у тиглу се постепено загрева до тачке топљења на којој се јавља фазни прелаз из чврстог у течну стање. Даљим апсорбовањем топлоте, материјал се преводи до тачке кључања, када течна фаза добија довољно енергије да се атоми/молекули ослободе са површине и уђу у гасну фазу. Тада почиње радијално ширење гасовитих честица материјала у радној комори. Комора се одржава у условима средњег вакуума, на притиску од око $2 \cdot 10^{-4}$ Ра, како би честице материјала неометано пролазиле до подлоге. Испарене честице материјала, које пролазе без судара са заосталим молекулима гаса, стижу до подлоге која се налази на знатно нижој температури, те долази до кондензације материјала. Једна од предности ове методе је могућност депоновања танких слојева високог степена чистоће и постизање високих температура извора електрона, до приближно $3500 \text{ }^\circ\text{C}$ [30].

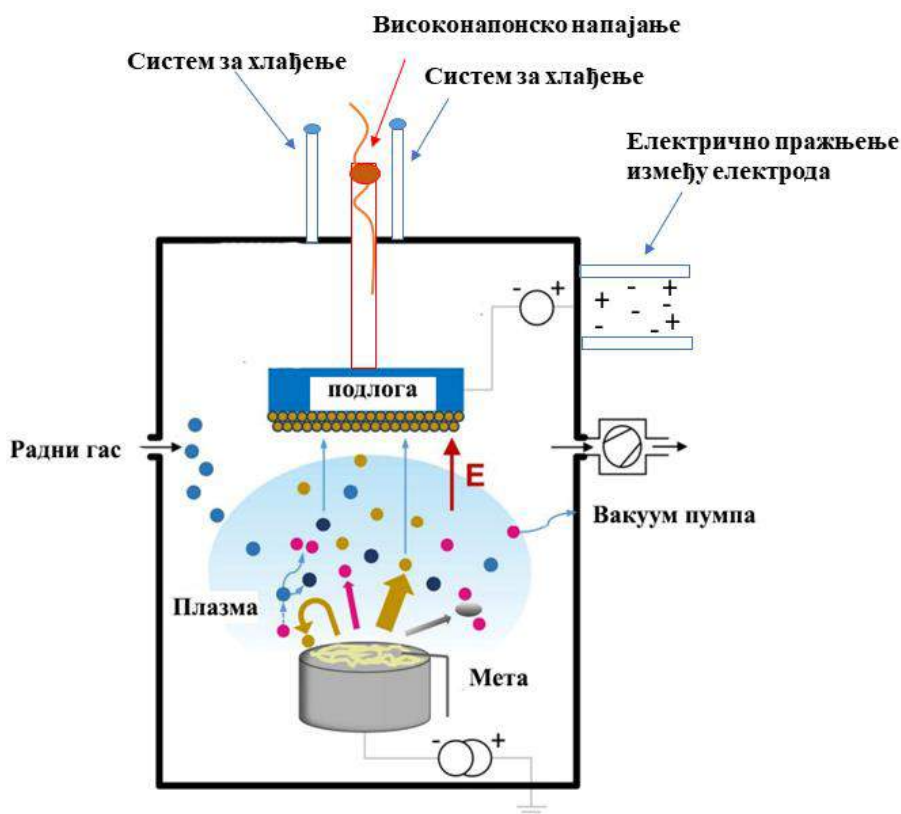


Слика 2.2. Шема уређаја за напаравање материјала електронским снопом [30].

Метода катодног распршивања се односи на процес избацивања честица (атома, јона и молекула) са површине материјала, бомбардовањем мете високоенергетским честицама неког тежег инертног гаса и њиховим депоновањем на одговарајућу подлогу [5]. За реализацију процеса распршивања потребно је да атоми упадног снопа имају довољно енергије да предају атомима материјала за њихово напуштање са површине. Минимална енергија коју мора поседовати упадна честица, да би у судару са атомима на површини избацила атоме са мете, представља енергетски праг. Када упадна честица има енергију већу од енергетског прага, тада може доћи до дубљег продирања честице у мету и стварања више

узастопних судара са атомима мете. Код већине метала, енергија везе атома на површини је у опсегу од 5 eV до 10 eV. Уколико атоми са површине мете у процесу судара добију мање енергије него што је потребно за раскидање везе са околним атомима, долази до њиховог померања из равнотежног положаја и формирања дефеката.

Када су честице упадног снопа позитивни јони, процес се назива катодно распршивање. На слици 2.3. приказана је шема уређаја за катодно распршивање материјала. Предуслов за реализацију процеса распршивања је убрзање јона из извора према мети електричним пољем. Најпрактичније решење је диодно распршивање једносмерним напоном засновано на електричном пражњењу између две електроде, где се ствара разлика потенцијала између мете и подлоге која се хлади. На овај начин, мета има улогу катоде, док је анода подлога на којој се депонује материјал. Најчешће се користи аргон као радни гас који се при одређеном притиску уводи у комору за депоновање. Јонски сноп аргона настаје у јонизационој комори која се налази на позитивном потенцијалу, у којој је смештено влакно од танталове жице, кроз које протиче струја до 90 А. Загревањем влакна долази до емисије електрона. Високоенергетски електрони се сударају са атомима аргона, при чему неки од њих губе један или више електрона и постају позитивно наелектрисани јони. Настали јони аргона потом улазе у комору за распршивање где настаје сноп јонизованог гаса који се усмерава ка носачу мете уз помоћ спољних магнета. Када јони аргона стекну довољну кинетичку енергију почиње распршивање мете. Разлика између методе вакуумског напаравања и катодног распршивања је у енергији честица материјала који се депонује. Код методе катодног распршивања, кинетичка енергија коју атом поседује након напуштања мете, креће у распону од неколико eV све до неколико десетина eV, док је код вакуумског напаравања знатно нижа, свега неколико десетих делова eV. У вези са тим, метода катодног распршивања омогућава бољу адхезију танког слоја на подлогу, већу покретљивост честица материјала који се депонује, као и бољу кристалну уређеност у односу на методу вакуумског напаравања [31]. Метода катодног распршивања је најефикаснија код проводних материјала, јер депоновање изолационих или диелектричних материјала захтева претходне модификације и примену додатних техника.

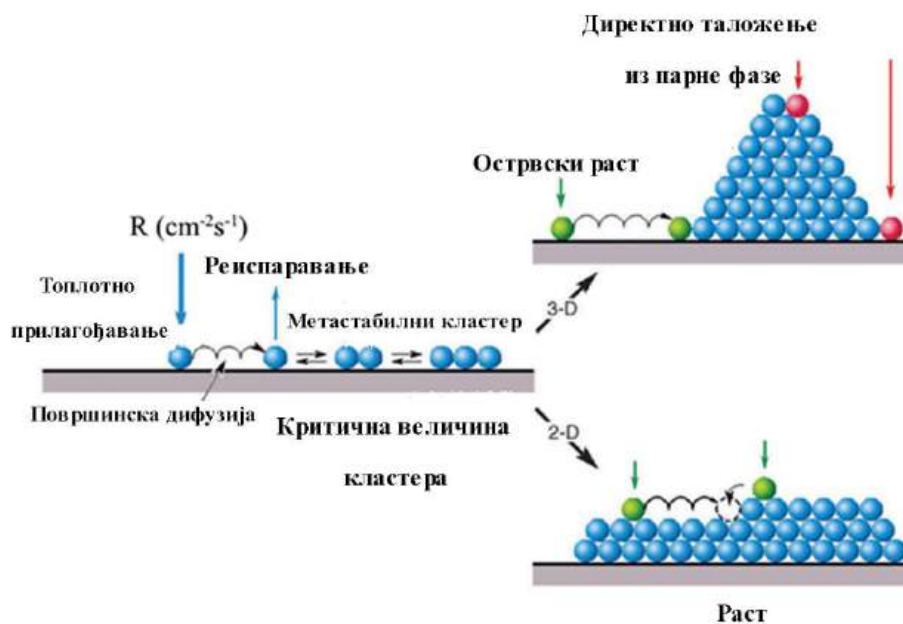


Слика 2.3. Шема уређаја коморе за депоновање танких слојева методом јонског распршивања [32].

Упркос овим недостацима, депоновање катодним распршивањем је и даље широко распрострањена метода због могућности примене разних врста материјала, укључујући метале, керамичке материјале, полимере и легуре. Поред тога, ова техника депоновања пружа могућност контролisaња дебљине и униформности танких слојева. Овом методом се могу синтетисати хомогени танки слојеви чак и на неправилно обликованим подлогама.

2.1.2. Нуклеација и механизми раста танког слоја

Раст танког слоја на подлози започиње процесом нуклеације који подразумева интеракцију честица са одговарајућом подлогом (адхезија) као и међуатомске интеракције депонованих честица (кохезија). У физичком смислу, нуклеација на површини подлоге одговара фазном прелазу у коме се атоми паре или течне фазе задржавају на површини. Атоми су распоређени по површини са извесним степеном прекривености, при чему додатне флукуације густине гаса доводе до формирања нуклеуса [33]. Процеси на површини подлоге се могу представити моделом који је приказан на слици 2.4.



Слика 2.4. Шема процеса који води ка нуклеацији и расту слоја из парне фазе [34].

Појединачни атоми из извора за депоновање крећу се брзином R према површини подлоге и адсорбују се на њој. Пренос енергије између атома из парне фазе и атома подлоге одвија се путем нееластичних судара, када се део кинетичке енергије претвара у унутрашњу енергију учесника судара. Уколико је кинетичка енергија честица мала, оне губе компоненту брзине нормалну на површину и постају физички адсорбовани. У том случају честице се крећу по површини само услед енергије која потиче од компоненте брзине паралелне површини. Адатоми¹ на површини имају ограничено време у току којег могу да интерагују са другим адатомима, формирајући стабилан нуклеус. Тада се сматра да је адатом хемијски адсорбован на површини подлоге. Уколико адатом хемијски није адсорбован, после извесног времена ће десорбовати у парну фазу. Време у току којег адсорбоване честице остају на површини подлоге је одређено временом релаксације и дефинисано следећом релацијом:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} e^{\frac{Q_{des}}{kT}} \quad (1)$$

где су: ν – површинска фреквенција вибрација адатома,

Q_{des} – енергија десорпције честица са дате подлоге,

T – температура честице чија је вредност између температуре извора испаравања и температуре подлоге [35].

Физички адсорбовани атом који је везан за подлогу slabим међумолекулским силама (дисперзионим силама), задржава вишак енергије и услед термалне енергије подлоге, долази до померања електронског облака и његовог померања преко површине. Премештање честица по површини подлоге се дефинише као површинска дифузија. Када је време релаксације

¹ Адатоми представљају атомске врсте који имају довољно енергије да напусте чворове кристалне решетке и који се могу слободно кретати по површини активирани процесом површинске дифузије.

адсорбоване честице знатно дуже од времена потребног за десорпцију, честица је хемијски адсорбована. У сусрету са другим честицама, такође адсорбованим на површини, може да се формира пар атом-атом који има мању вероватноћу десорпције. Пут који прелази честица дифузијом је дефинисан релацијом 2.2, где је D_d коефицијент површинске дифузије:

$$\bar{Y} = \sqrt{2D_d\tau_s\nu} e^{-\frac{Q_{des}}{2kT}} \quad (2)$$

D_d - коефицијент површинске дифузије,
 τ_s - време релаксације адсорбоване честице,
 ν – вибрациона фреквенција адатома,

Адсорбована честица на површини подлоге тежи да заузме стање са минималном енергијом и због тога је смештена у одређеном адсорпционом положају. Да би прешла у суседни положај на површини мора да пређе потенцијалну баријеру – енергију активације за прелаз површинском дифузијом. Релација која повезује коефицијент површинске дифузије и енергије активације је дефинисана следећим изразом:

$$D_d = a^2\nu e^{-\frac{Q_{dif}}{kT}} \quad (3)$$

где су: a - растојање међу суседним адсорпционим положајима,
 Q_{dif} - енергија активације за површинску дифузију.

Преуређивањем горњих израза, добија се једначина за растојање између адсорбованих честица:

$$\bar{Y} = \sqrt{2}ae^{-\frac{Q_{des}-Q_{dif}}{2kT}} \quad (4)$$

где се може приметити да пређени пут адсорбоване честице зависи како од енергије активације тако и од енергије десорпције честица са дате подлоге [36].

Механизми раста танких слојева (слика 2.5.) могу се посматрати у зависности од интеракције међу адсорбованим атомима и интеракције између адсорбованих атома и атома материјала подлоге. На основу тога, механизми раста танких слојева се деле на:

- **3Д острвски раст** (*Volmer-Weber-ov механизам*) настаје у случају када је интеракција између атома депонованог материјала већа од интеракције између депонованих атома и подлоге. Стабилни кластери се развијају у тродимензионална острва која се спајају и формирају континуални слој.
- **2Д слојевити раст** (*Frank-van der Merwe-ov механизам*) настаје када је интеракција

између депонованих атома и подлоге много већа од интеракције између депонованих атома. Раст по систему слој по слој тј. сваки следећи слој расте када је претходни слоја у потпуности формиран.

- **Комбиновани раст** (*Stranski-Krastanov механизам*) представља комбинацију прва два механизма раста за који је карактеристично да се формира један или неколико комплетних монослојева, даљи раст слоја постаје енергетски неповољан након чега почињу да расту 3Д кластери на врху последњег формираног монослоја.

Прекривеност	$\theta < 1 \text{ ML}$	$1 < \theta < 2 \text{ ML}$	$\theta > 2 \text{ ML}$	Примери
Механизам				
3Д острвски раст				Метали на SiO_2
2Д слојевити раст				Cu/Cu , Si/Si
С-К раст				In/Si , Ge/Si InGaAs/GaAs

Слика 2.5. Илустрациони приказ три процеса раста танких слојева на подлози различитим механизмима. θ је степен прекривености монослоја (ML) [34,37].

Процес нуклеације и раст танког слоја зависе од врсте материјала који се депонује, врсте материјала подлоге, као и од услова депоновања, као што су: енергија депонованих честица, притисак и састав заосталих гасова у вакуумској комори, температура подлоге и брзина депоновања. Важно је истакнути да је мали број површина хомоген у физичком и хемијском смислу. Разлике у нуклеацији, расту слоја и његовим својствима су узроковане нехомогеностима површине подлоге, тако да је припрема подлоге од суштинског значаја за добијање хомогених танких слојева.

2.1.3. Структура танких слојева

Структура танког слоја одређена је условима депоновања и хемијским саставом депозита на подлози. Савременим аналитичким техникама могу се одредити: расподела компоненти депонованог материјала на подлози, кристална структура депонованог материјала, расподела фаза, присуство сегрегација, концентрација дефеката у слоју као и морфолошке промене на површини. Испитивање структуре танких слојева подразумева одређивање њихових микроструктурних карактеристика које се веома разликују од комадног узорка истог материјала.

Микроструктурне карактеристике танких слојева представљају промене у величини,

облику и оријентацији кристалних зрна које се могу испитивати аналитичким уређајима. Досадашња истраживања показују да постоје значајне разлике у микроструктури танких слојева зависно од врсте материјала који се депонује и типа подлоге, али и самаих параметара депоновања [38]. Велике промене у структурним карактеристикама узроковане су различитим вредностима односа површине и запремине депонованог материјала. Са смањењем дебљине танког слоја, разлике у микроструктури постају све израженије. У зависности од услова депоновања, кристална структура може бити: поликристална, монокристална и веома ситнозрнаста (квази-аморфна). Када се као подлога користи монокристал, који је по структури сличан са структуром депонованог материјала, адатоми при одговарајућим условима депоновања прате кристалну структуру подлоге, што условљава епитаксијални раст слоја² [39]. Основне структурне јединице поликристалних танких слојева су кристалити који могу бити случајно или преференцијално оријентисани. Најчешће текстуре поликристалних танких слојева које се односе на расподелу оријентације међу кристалитима су:

- неуређена оријентација где су правци оса индивидуалних кристалита случајно оријентисани
- влакнаста текстура када је једна одређена оса кристалита оријентисана приближно у истом правцу
- двострука текстура када су две осе кристалита оријентисане у приближно истом правцу
- монокристална оријентација дефинисана епитаксијалним растом слоја, при којој су све осе исто оријентисане.

У претходним годинама, развој структурног модела раста танког слоја кристалне структуре, праћен је као функција односа температуре подлоге (T_p) и температуре топљења депозита (T_t). Ипак, овај модел није у потпуности објаснио прелазну зону уочену приликом депоновања вишефазних система, нити утицај варијације параметара структурних својстава у зависности од парцијалног притиска гаса. Thornton је модификовао овај модел фокусирајући се на развој микроструктуре танких слојева током процеса раста. Модел је дефинисан на основу формирања структуре депонованих металних танких слојева у зависности од парцијалног притиска гаса у комори и односа температуре подлоге и тачке кључања метала који се депонује (слика 2.6.) [40]. Овај модел показује да је могуће класификовати структуру танких слојева кроз четири карактеристичне зоне:

² Епитаксијални раст представља поступак контролисаног раста танког слоја под утицајем монокристалне подлоге која има улогу клице тј. кристалографска оријентације слоја и подлоге је иста.



Слика 2.6. Структурне зоне континуалног танког слоја у зависности од парцијалног притиска радног гаса у комори (аргона) и односа температуре подлоге и тачке кључања метала који се депонује (T_n/T_k) [40].

Зона 1 ($T_n < 0,3T_k$). Обухвата област ниских температура и релативно високих притисака са великом густином пора и шупљина које представљају границе између зрна у танком слоју. Свако зрно у порозној структури има дужину једнаку дебљини танког слоја. Претпоставља се да је покретљивост адатома у овој области температура мала и да „ефекат заклањања”³ објашњава ову појаву контролишући раст суседних зрна [41]. Овај ефекат утиче на повећање површинске храпавости танких слојева.

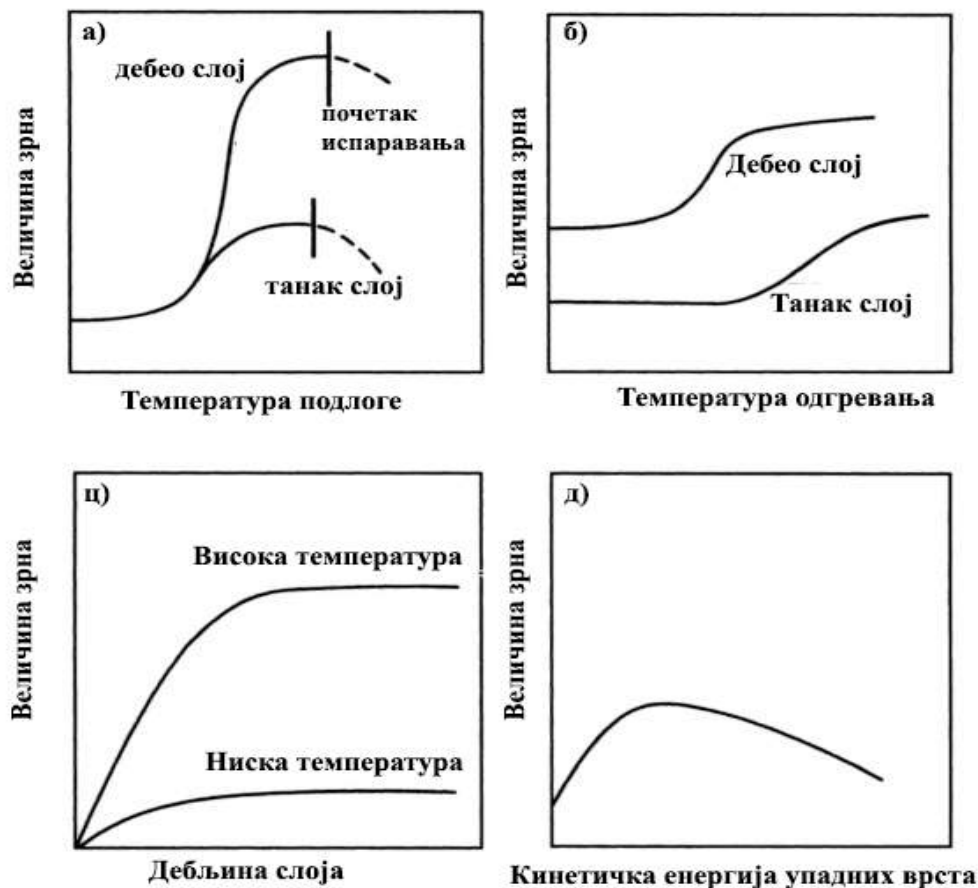
Зона Т (прелазна зона). Прелаз из зоне I, преко зоне Т, у зону II, праћен је променом структуре са порастом температуре подлоге услед површинске дифузије. Адатоми мигрирају по површини депозита под утицајем виших температура подлоге, пре него што почне покривање површине даљим пристизањем материјала депозита.

Зона II ($0,3T_k < T_n < 0,5T_k$). Пораст величине зрна са порастом температуре подлоге у зони Т и зони II се објашњава процесом површинске рекристалације. Слојеви који су депоновани при овим условима имају униформну стубичасто- зрнасту структуру. Раст зрна је праћен повећањем температуре подлоге и дебљине слоја.

Зона III ($T_n > 0,5T_k$). Танки слојеви депоновани у овом температурском региону имају рекристаллизовану зрнасту структуру, чији су пречници зрна већи од дебљине слоја. Промене у величини зрна се објашњавају процесом запреминске дифузије и рекристалацијом.

³ Ефекат заклањања (енгл. *Shadow Effect*) – односи се на формирање стубичасте структуре када упадни флуks парне фазе пада под оштрим углом у односу на подлогу и изазива конкурентни раст између појединачних стубића, тако да надлазећи атоми гасне фазе упадају у заклоњеним регионима.

Сваки процес који доводи до веће покретљивости депонованих адатома повећава кристаличност депонованог слоја. Поред тога, услови депоновања могу утицати на промене кристаличности. Највећу улогу за формирање кристалних зрна имају величине као што су: дебелина депозита, накнадни термички третмани, температура подлоге и брзина депоновања [42]. На слици 2.7. приказан је утицај различитих услова депоновања на величину кристала за танке слојеве.



Слика 0.7. Зависност величине кристалита депонованог материјала у функцији: а) температуре подлоге, б) температуре одгревања, ц) дебелине слоја д) кинетичке енергије упадних честица [43].

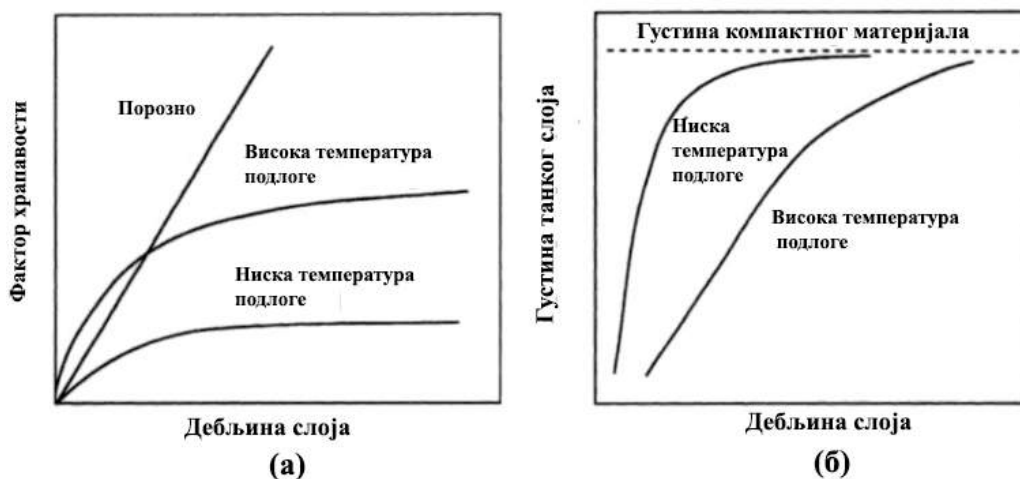
Може се приметити да су зрна дебљих слојева већа од зрна тањих слојева на датој температури (2.7.(а)). Међутим, код дебљих слојева долази до засићења, па се даљим порастом температуре подлоге, не уочава пораст кристалита. Након депоновања, одгревање танких слојева на високим температурама има за последицу пораст величине зрна, што је израженије код дебљих слојева, слика 2.7.(б). Закључује се да са повећањем температуре подлоге и накнадним термичким третманима (2.7.(а) и (б)) долази до повећања покретљивости депонованих атома по површини и боље кристаличности депозита. На слици 2.7.(ц) приказан је утицај дебелине депонованог слоја на величину кристалита. Примећује се да је на вишим температурама величина кристалита већа него на нижим температурама, као и да кристалити расту са порастом дебелине депонованог слоја. Величина зрна је такође под утицајем кинетичке енергије упадних честица (јона, уколико се депоновање изводи методом

распршивања мете) слика 2.7.(д). У почетку, пораст кинетичке енергије јона доводи до повећања покретљивости атома, што за последицу има стварање крупнијих зрна. Међутим, при довољно високим кинетичким енергијама, покретљивост атома на површини се смањује због продирања јона у подлогу која води смањењу величине зрна. Овај ефекат кинетичке енергије упадних честица на величину зрна је израженији при високим температурама подлоге.

Континуални танки слојеви у односу на комадне узорке садрже знатно више дефеката. Најчешћи дефекти у континуалном танком слоју су: дефекти на атомској скали и линијски дефекти као што су границе зрна, дислокације, двојници и микропукотине које настају у процесу спајања кристалита различитих оријентација. У фази међусобног спајања острвских структура започиње процес формирања дефеката у танком слоју. Са даљим растом слоја и рекристализацијом депозита, концентрација дефеката континуално се повећава. Такође, у депонованом танком слоју могу да се формирају и дефекти карактеристични за кристалну структуру као што су: грешке паковања, хрпавост површине, накупине дефеката и страних атома.

Хрпавост површине дефинише се као резултат последице статистичке расподеле депозита, где је вредност растојања између највишег врха и најнижег удубљења површине, дефинисана као максимална хрпавост (R_{max}) [44].

Слојеви депоновани распршивањем показују благи пораст хрпавости са порастом дебљине слоја, што постаје израженије при вишим температурама подлоге (слика 2.8.(а)). Експерименти су показали да хрпавост знатно расте са дебљином слоја депонованог материјала, посебно код порознијих слојева. Угао под којим депоновани атоми падају на површину такође утиче на то колико је површина неравна (храпава). Већи степен хрпавости је забележен при оштрим упадним угловима него при нормалном углу. Ова појава је узрокована ефектом заклањања суседних региона. Поред тога, дебљина слоја, али и температура на којој се подлога загрева током депоновања, утичу на густину кристалита у самом слоју (слика 2.8.(б)). Ултра танки слојеви су углавном мање густине него њима еквивалентни дебљи слојеви. Може се видети са слике 2.8.(б) да се густина танког слоја приближава густини компактног, комадног (енгл. *Bulk*) материјала.



Слика 0.8. Зависност површинске хрпавости (а) и густине танког слоја (б) од дебљине депозита на различитим температурама подлоге [43].

Границе зрна су дводимензионални дефекти у кристалној структури и представљају границу између два индивидуална кристалита (зрна) у поликристалном материјалу. Код депоноване ситнозрнасте структуре, концентрација граница зрна је велика. Величина зрна на површини поликристалног материјала изражава се преко средње вредности као број зрна на изабраној површини или дужини кристалне равни [45].

Дислокације су линијски дефекти (1Д дефекти) који се јављају тамо где атоми у кристалној решетци имају измењену просторну конфигурацију. Густина дислокација у континуалном слоју је између $10^{10} - 10^{11}$ линија/cm² за танке слојеве добијене физичким поступцима депоновања. Дислокацијске линије су кратке и стоје под различитим углом у односу на површину [46].

Грешке паковања су дефекти који настају током раста танког слоја. Развој кластера (накупина атома) као и дупликати појединачних атома су најчешће грешке које се јављају приликом процеса депоновања. Двојници су дефекти који настају након спајања острвца и кристалита исте кристалне оријентације при чему је раван кристала померена у односу на суседну раван само за један део међуатомског растојања. Концентрација дислокација је за неколико редова величине већа од концентрације двојника. Када се на ниским температурама брзо формирају танки слојеви, тада долази до акумулације дефеката. Услед смањене покретљивости депонованог материјала на површини подлоге, јавља се формирање накупина.

Поред поменутих дефеката, на површини подлоге могу да се појаве: недовољна заравњеност површине, хемијска контаминација, ефекти нагризања површине, контаминација микро честицама [47,48]. Велики број дефеката може повећати површинску отпорност, што мења перформансе уређаја у којима се користи такав танак слој. Са друге стране, присуство дефеката омогућава да се на површини танких слојева одвијају различите хемијске реакције или физичке интеракције изазване неким од метода површинске модификације, које узрокују појаву одређеног жељеног ефекта и подстичу смањењу површинске отпорности.

2.1.4. Површински напон и контактни угао квашења чврсте површине

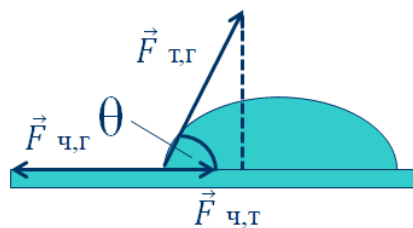
Карактеристично својство течности је тежња ка смањењу слободне површине која је последица деловања силе кохезије између молекула, односно силе површинског напона. Површински напон представља силу која делује тангенцијално на површину течности и тежи смањењу њене слободне површине [49,50]. Због тога, течност тежи да заузме облик са минималном енергијом (смањење слободне површине на најмању вредност) у датим условима (слика 2.9 (а.)). На тај начин, течност ће, кретањем молекула формирати сферични облик, јер сфера има најмању површину за дату запремину, што доводи до стања система са минималном површинском енергијом (слика 2.10.(б.)). Површински напон зависи од природе саме течности, односно од јачине међумолекулских сила привлачења у њој. Поред тога, избор материјала на који течност належа утиче на површински напон, јер се врста и број молекула на граничној површини разликују у зависности од материјала. Да би се површина течности повећала, потребно је уложити рад како би се молекули из унутрашњости довели на површину. Тај рад показује колико је енергије неопходно уложити да би се површина течности повећала за јединицу мере.



Слика 2.9. а) Приказ деловања еластичних сила на молекуле течности на површини и у њеној унутрашњости; б) Формирање капи течности услед деловања површинског напона течности.

Параметар који показује афинитет површине испитиваног материјала у чврстом стању према другим течностима дефинише се као површинска слободна енергија. Један од начина одређивања површинске слободне енергије је метода мерења контактнoг угла између течности и чврсте површине материјала. Контактни угао (угао квашења) представља угао између тангенте површине течности и површине чврстог тела са којом је течност у контакту (слика 2.10.) [51]. За одређивање контактнoг угла потребно је успоставити равнотежу између три различите фазе: чврсте, течне и гасовите. Уколико течност не кваси у потпуности површину на којој се налази, на међуграничној површини ће постојати јасно дефинисана граница на којој се ове три фазе сусрећу. Фазна граница у научној литератури је позната као трофазна контактна линија (енгл. *Three Phase Line*). Ако течност мирује на површини успоставља се равнотежа тангенцијалних сила на трофазној контактнoј линији. У овом стању, формира се статички контактни угао (θ). Из равнотежне резултујуће силе која делује на граничној линији између чврсте, течне и гасовите фазе, одређује се контактни угао помоћу израза из Thomas-Young-ове једначине:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ч,г} - \gamma_{ч,т}}{\gamma_{т,г}} \quad (5)$$



Слика 2.10. Шематски приказ формирање капи течности на чврстој подлози (поглед са стране), где је са θ означен контактни угао између тангенте капи течности и површине подлоге.

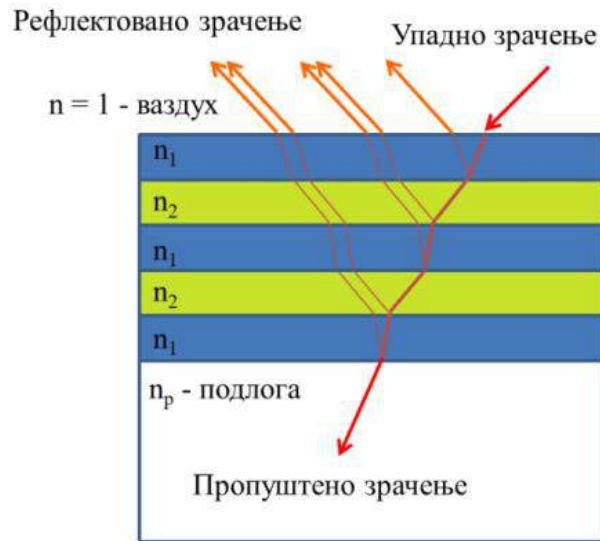
Мерењем контактних углова може се одредити степен квашења течности. Када је угао $\theta < 90^\circ$, течност кваси додирну површину са којом је у директном додиру. У супротном, за углове $\theta > 90^\circ$, сматра се слабим квашењем. Када је испитивана течност вода, подела се може посматрати према томе да ли нека површина привлачи или одбија молекуле воде. У складу са тим, материјали који привлаче воду се сматрају хидрофилним, јер имају тенденцију привлачења поларне компоненте течности. Хидрофобним супстанцама се сматрају материјали који одбијају молекуле воде и преферирају неполарне раствараче. Молекули воде се на таквим површинама манифестују високим углом квашења. У природи постоје и површине које испољавају својство суперхидрофобности са угловима квашења $\theta > 150^\circ$.

2.2. Основне интеракције ласерског зрачења са чврстом метом

Сложени процеси који се јављају при интеракцији ласерског зрачења са површином чврсте мете изазивају физичко-хемијске промене које зависе од врсте и карактеристика упадног снопа, као и од природе чврсте супстанце. Промене изазване ласерским зрачењем, зависе од својстава чврстог тела (мете) попут: енергије везе атома у кристалној решетки (U_0), температуре мете (T), масе атома мете (m) и специфичних услова на површини мете. Са друге стране, физичке величине упадног ласерског снопа утичу на промене у материјалу, од којих су најважнији: енергија упадног снопа (E_0), дужина трајања ласерског импулса (τ) и упадни угао између снопа и нормале на мети (θ) [52]. У интеракцији електромагнетног зрачења са чврстом метом, могу настати следеће промене као што су: радијационо оштећење кристалне решетке, структурне промене које чине аморфизацију мете и рекристализацију у зони деловања ласерског зрачења, промене хемијског састава мете услед различите брзине аблације компоненти које улазе у њен састав и промене топографије на површини изазване ерозијом и редепозицијом [53]. При деловању ласерског зрачења са чврстом метом постоје и додатни параметри ласерског снопа који утичу на механизам интеракције: таласне дужине снопа, врсте ласерског зрачења (континуално или импулсно), временског облика ласерског импулса и учесталост ласерског зрачења. Од важности је споменути и утицај средине (гас, течно и чврсто стање) на интеракцију ласерског зрачења са чврстом метом.

У основи интеракције ласерског зрачења са чврстом метом је апсорпција енергије која изазива различите промене у материјалу [54]. Ласерско зрачење које пада на површину материјала делимично се апсорбује, док се остатак зрачења рефлектује са контактне површине (слика 2.11.). У случају мете са слојевима различитих материјала, зрачење које пролази кроз ваздух, пада на површину материјала, где део зрачења продире кроз први слој, док се други део рефлектује са површине која има већи индекс преламања у односу на ваздух. Тада настаје промена фазе упадног електромагнетног таласа за π . Зрак који пролази даље, рефлектује се са површине следећег слоја, на пример нижег индекса преламања (n_2), те не долази до промене фазе. Ипак, услед разлике у пређеном путу од $[(2n + 1)/2]\lambda$, први и други рефлектовани таласи осциловаће у фази, па се понављањем овог процеса на свакој граничној површини, постиже конструктивна интерференција као и висока рефлексивност вишеслојног танког слоја. Сви излазни таласи рефлектованог зрачења су међусобно паралелни после вишеструког преламања и одбијања на различитим оптичким границама (различити индекси преламања).

Пречник ласерског снопа на месту интеракције одређен је параметрима фокусирајуће оптике и интензитетском расподелом снопа. Поред тога, апсорпција енергије ласерског зрачења на озраченом месту зависи и од својстава материјала (хемијски састав, микроструктура, електронска структура и храпавост површине материјала).



Слика 2.11. Шематски приказ проласка ласерског снопа кроз систем са више слојева материјала различитих индекса преламања.

Физичке промене које се тада јављају на површини мете, могу се поделити на: апсорпцију зрачења, десорпцију са површине, загревање, топљење, испаравање и формирање плазме (слика 2.12.). Процес интеракције ласерског зрачења са чврстом метом се тада одвија кроз неколико стадијума:

- у првој фази одвија се апсорпција зрачења у површинском слоју,
- затим трансфер енергије ласерског зрачења у материјалу (термализација електронског гаса и осцилација фонона кристалне решетке),
- загревање материјала и појава термоеластичних деформација, фазне промене материјала (топљење и испаравање),
- избацивање различитих врста честица материјала (јони, атоми, молекули и фрагменти) и њихово ширење изнад површине,
- стварање плазме изазване ласерским зрачењем услед оптичког пробоја смеше испарених честица,
- пластична деформација материјала узрокована присуством ударних таласа и растом облака плазме,
- након престанка деловања ласерског зрачења материјал се релаксира (хлади и очвршћава).

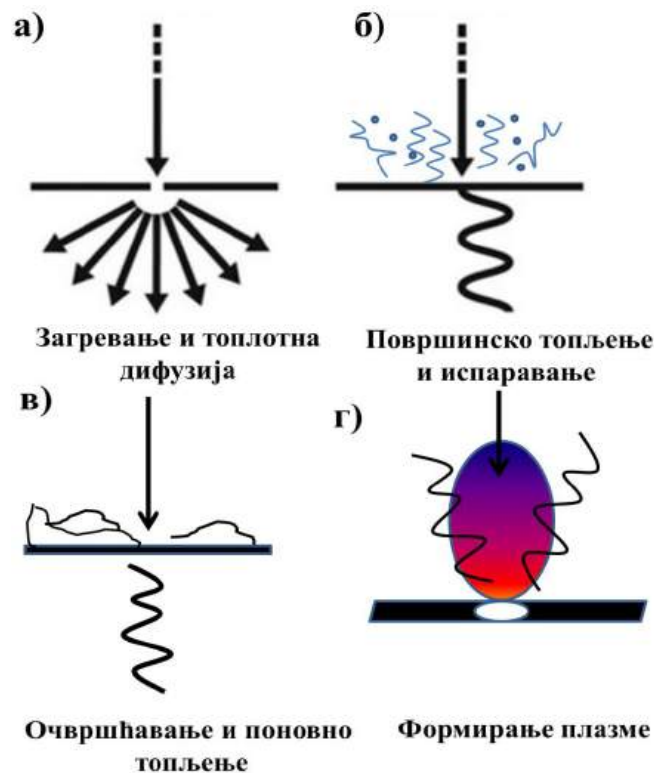
У првој фази интеракције ласерског снопа, због топлотне проводљивости материјала, топлотни фронт се помера ка унутрашњости путем процеса дифузије (слика 2.13.(a)). Температура на површини мете тада зависи од следећих величина према изразу (6),

$$T = T(I_{abs})t_L, r_b, v_p, K, c \quad (6)$$

где је:

I_{abs} - интензитета апсорпције при датој таласној дужини λ . Ова величина је дефинисана као $I_{abs} = A_\lambda(I)I_\lambda$, где A представља апсорбанцију, тј. однос између интензитета зрачења

које је предато мети (пропуштено зрачење) и интензитета упадног зрачења, $A = \frac{I_A}{I_0}$ [55].

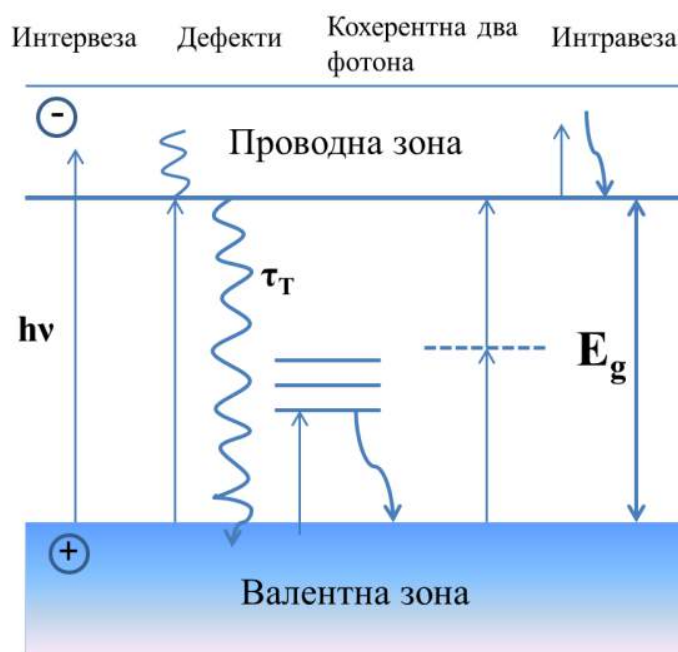


Слика 2.12. Процеси интеракције ласерског снопа са чврстом металном метом [56].

Поред тога, температура на мети зависи и од времена трајања интеракције, пречника снопа на површини, термо-физичких карактеристика материјала попут специфичног топлотног капацитета, топлотне проводљивости и топлоте испаравања. Даљим озрачивањем мете, ласерско зрачење изазива локално загревање, топљење и испаравање материјала. Кретање испљених делова изазвано је градијентом површинског напона и јавља се углавном услед ласерског легирања (2.13.(б)). Највиша температура на површини материјала се постиже на крају ласерског импулса, τ_i . Након временског интервала τ_s површина се хлади и поново очвршћава (2.13.(в)). Повећањем температуре, долази до испаравања материјала када се атоми и молекули избацују са површине, а слободни електрони апсорбују преостале фотоне процесом који је инверзан закочном зрачењу, чиме се додатно убрзавају и предају део енергије у сударима са атомима кристалне решетке. Тиме се ове честице ексцитују, јонизују и повећава се њихова кинетичка енергија. Последица тога је формирање густе паре која се брзо шири изнад мете узорка. Формирана парна фаза која се састоји од кластера, атома, јона и електрона, у тренутку одвајања од површине мете, може створити повратни притисак на мету и довести до избацивања материјала ван области у којој делује ласерско зрачење. Висок топлотни притисак парне фазе потискује ваздух околине и долази до стварања ударног таласа (енгл. *Shock Wave*). Јонизација парне фазе настаје када је интензитет ласерског зрачења довољно висок да изазове избацивање електрона из атома гаса, што се доводи до формирања плазме (2.13. г) [57].

2.2.1. Механизми побуђивања и време релаксације

Чврста тела представљају материјале који поседују највећи степен уређености основних структурних елемената. Теорија зонске структуре енергијских нивоа материјала у чврстом стању, значајно је допринела квалитативном и квантитативном разумевању њихових својстава на основу анализе енергијских стања електрона у кристалној решетки [58]. У овој теорији обично се користи једноелектронска апроксимација, у оквиру које се електрон посматра у оквиру потенцијалног поља које стварају сви стоми у систему [59]. У даљем разматрању електронског стања посматран је полупроводник и његове две карактеристичне енергетске зоне. Цепане атомских нивоа у полупроводнику на већи број под-нивоа које су енергијски померене у односу на атомске, доводи до формирања енергијских зона. На слици 2.13. су представљене валентна зона (енгл. *Valence Band*) и проводна зона (енгл. *Conduction Band*) са карактеристичним електронским прелазима.



Слика 2.13. Шематски приказ различитих облика електронског побуђивања у чврстим телима са приказаном највишом валентном и најнижом проводном зоном [60]. Праве линије означавају апсорпцију и емисију фотона са различитим енергијама, $h\nu$. Нерадијативни процеси су приказани закривљеним линијама, док интервеза⁴ означава прелаз између валентне и проводне зоне када је $h\nu > E_g$, при чему настају парови електрон – шупљина. Интравеза⁵ се односи на електронски прелаз у оквиру проводне зоне.

Највиша попуњена енергијска зона полупроводника је валентна зона, која је у потпуности попуњена електронима на температури апсолутне нуле. Прва следећа непопуњена енергијска

⁴ Интервеза у механизму ексцитације електрона се односи на електронске прелазе из једног електронског стања у друго било кроз апсорпцију енергије (код фотона у оптичкој ексцитацији) или кроз међудејство са фононима (вибрациона енергија кристалне решетке), другим честицама или површинским ефектима .

⁵ Интравеза се односи на интеракције и прелазе електрона унутар истог енергетског нивоа или зоне у материјалу.

зона је проводна зона, која је под истим температурским условима у потпуности празна. Услед пораста температуре, изазване неким спољним утицајем, електрони се побуђују из валентне у слободну проводну зону, где постају покретни. Ове две зоне одвојене су забрањеном зоном у којој електрони не могу да се нађу. Енергија E_g , представља енергетски процеп или забрањену зону (енгл. *Band Gap Energy*) тј. растојање између највишег валентног нивоа и најнижег проводног нивоа, у којем нема стања која електрони могу да заузму [61–63]. Карактеристике зона су строго одређене врстом и јачином хемијских веза између атома и њиховог распореда у кристалној решетки, док својства, на пример код полупроводника, зависе од структуре и од броја валентних електрона по јединичној ћелији.

Наиме, када електромагнетно ласерско зрачење интерагује са металном површином могу се јавити различити типови електронске екситације као и екситације фонона, поларитона, магнона итд. Електрони се убрзавају под утицајем електричне компоненте електромагнетног зрачења када се енергија путем судара преноси до кристалне решетке. Путем сударних процеса између фонона решетке, електрона, јонизованих нечистоћа и структурних дефеката, повећава се кинетичка енергија интерагујућих честица и долази до конверзије енергије. Додатна кинетичка енергија електрона и атома решетке у металу, може утицати на повећање фреквенције судара и тада преношењем енергије кроз метал, долази до загревања и повећања температуре, што доводи до промене количине апсорбованог зрачења. У процес екситације могу бити укључена локализована и нелокализована електронска или вибрациона стања нечистоћа, дефеката или специфичног стања површине. Оптички побуђена стања укључују стварање парова електрон – шупљина и ексцитона као квази – честица у форми њиховог везаног стања. Ексцитон представља везано стање електрона и електронске шупљине који се међусобно привлаче електристатичком Кулоновом силом [63,64]. Уопштено гледајући, ексцитони се могу посматрати као пар електрон – шупљина са енергијом нижом од ивице појаса проводне зоне или оквирно речено, као побуђено стање у оквиру једног електронског система. Фотони са енергијом већом од енергије првог побуђеног нивоа производе пар електрон – шупљина и ексцитоне и то: они између првог побуђеног нивоа и енергије забрањеног прелаза производе ексцитоне, док они изнад енергије забрањеног прелаза производе парове електрон – шупљина. Вишак кинетичке енергије, $(h\nu - E_{exc.})$ за ексцитоне и $(h\nu - E_{gap.})$ за парове електрон – шупљина, преноси се на фононе кристалне решетке кроз интеракције електрон – решетка у року од једне пикосекунде. Дакле, апсорпција фотона производи и електронско и вибрационо побуђивање у површинским и под - површинским областима озрачене мете [65].

Као резултат побуђивања елементарних честица, насталих услед дејства ласерског зрачења, долази до стварања низа промена у материјалу. Тако су на пример, уочене промене у апсорптивности, топлотној проводљивости у полупроводницима и металима, као и нелинеарни оптички феномени. Употребом веома интензивног ласерског зрачења може доћи до формирања плазме, ударног таласа, експлозије и других физичко-хемијских ефеката. Променом параметара ласерског зрачења и избором материјала који се озрачује може се утицати на време термализације посматраног система.

У металима, ласерско зрачење се апсорбује од стране електрона из проводне зоне (слободног електронског гаса). Просечно време судара између два електрона је реда величине $10^{-14} \text{ s} - 10^{-12} \text{ s}$. Време релаксације за систем електрон – фонон је дуже због разлике у масама између електрона и јона и зависно од интензитета креће се у временском оквиру од $10^{-12} \text{ s} - 10^{-10} \text{ s}$ [53,66]. **Код неметала** интер-електронско побуђивање може трајати много дуже у интервалу времена од 10^{-12} s до 10^{-6} s , док са друге стране побуђивање локализованих електронских стања повезаних са дефектима, нечистоћама и стањем на површини могу имати дуже време живота. **Код појединачних изолованих молекула**, електронско побуђивање може трајати у временском интервалу од $10^{-14} - 10^{-6} \text{ s}$, док је време живота ниско побуђених вибрационих нивоа типично реда величине 10^{-3} s [67].

Користећи енергије ласерског зрачења високог интензитета, механизми екситације и релаксације озраченог система, могу бити значајно измењени у односу на оне при ниским и средњим интензитетима. При високим интензитетима ласерског зрачења од важности су узастопне мултифотонске екситације као и кохерентно мултифотонско побуђивање.

2.2.2. Ласерска аблација материјала ултра-кратким импулсима

Под термином „ултра-брзи“ или „ултра-кратки“ ласерски импулси подразумевају се импулси кратког времена трајања у периоду од десет фемтосекунди до стотине пикосекунди чиме је омогућена прецизна временска резолуција која представља време између мерења и добијених података. Упркос малој енергији по импулсу, кратко време трајања импулса и његова висока фокусираност, дају велику површинску густину снаге која се може постићи током трајања једног импулса. Ова карактеристика је од велике важности за креирање микро- и нано структура на материјалима, чиме се побољшава адхезивност и степен квашења површине материјала [68].

У току интеракције кратког ласерског импулса ниске енергије са металном метом, ласерска енергија је апсорбована од стране слободних електрона. Даљи пут апсорбоване енергије ласера се односи на термализацију електрона унутар електронског подсистема, пренос енергије до кристалне решетке и губитак енергије услед кретања загрејаних електрона унутар мете [67,69]. Тиме се омогућава раздвајање физичких процеса побуђивања електронског система, преноса енергије кроз кристалну решетку атома (загревање и топљење) и уклањање материјала са накнадним поновним очвршћавањем. Стога, ултра-брзи ласерски импулси не само да олакшавају обраду материјала, већ дају увид у електрон-фотон као и електрон-фонон интеракције, која је различита у зависности од врсте материјала (нпр. метали или диелектрици) [56].

Време трајања импулса у режиму рада фемтосекундних ласера је краће од времена хлађења електрона ($\tau_L \ll \tau_e$)⁶. Након тог времена, електрони се брзо охладе услед процеса трансфера енергије на кристалну решетку и топлотне проводљивости чврстог тела. Процес ласерске аблације применом фемтосекундних ласерских импулса се може посматрати као директан прелаз чврсто/пара, јер се хлађење електрона одвија веома брзо, у времену трајања од једне пикосекунде [70]. У случаја када се ласерска аблација одвија под утицајем пикосекундних импулса, процес аблације ће се догодити када је испуњен услов: $\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_r$, односно када је време загревања кристалне решетке много дуже од времена хлађења електронског система. Тада се ласерска аблација одвија услед топлотне проводљивости електрона, формирањем истопљене зоне унутар мете [71].

На слици 2.14. дат је шематски преглед временских оквира и физичких процеса који су одговорни за пренос енергије ласерског зрачења кроз материјал. У оквиру режима који се разматра, уклањање материјала је неравнотежан процес и може се заснивати на топлотним, фотофизичким и фотохемијским механизмима. Ласерска аблација се односи на одстрањивање материјала само ако се ласерско зрачење директно апсорбује од стране материјала фотохемијским или фототермалним процесима [53].

⁶ τ_L - време трајања ласерског импулса; τ_e – време хлађења електрона



Слика 2.14. Шематски приказ физичких феномена и временских оквира ултра-брзе ласерске модификације метала, полупроводника и диелектрика [69].

Термин ласерска аблација се односи на одстрањивање материјала у вакууму или некој другој средини. Процес ласерске аблације је од посебног значаја за модификацију материјала коришћењем веома моћних ултра-кратких ласерских импулса велике снаге. Такви ласерски импулси могу да испоруче енергију великом брзином коју материјал може да апсорбује и у процесу испаравања или распршивања уклања део материјала, без топлотног утицаја на околни део који није обухваћен ласерским снопом [72]. Међутим, установљена су три режима (табела 2.1.) који се разликују по брзинама којом се ласерска енергија испоручује материјалу.

Табела 2.1. Режији ласерске аблације [73].

	Брзина емитовања ласерске енергије		
	Споро	Средње	Брзо
Главни механизми уклањања материјала	Температурско загревање	Фотохемички	Кулонова експлозија
	Фото-термални ефекти	Фотофизички	Механички шок
	Температурски стрес		
Тип интеракције	Испаравање Спалација	Испаравање	Механичко избацивање

Коефицијент апсорпције и топлотне дифузије су параметри којима се дефинише почетак процеса ласерске аблације. Уопштено гледано, висок коефицијент апсорпције и ниска топлотна дифузивност омогућавају ефикаснију аблацију материјала [53,67,74]. Такође, локализација енергије ласерског зрачења на површини танких слојева постигнута коришћењем кратких импулса од неколико пикосекунди и мање, доприноси ласерској аблацији. У току процеса ласерске аблације долази до расипања енергије побуђивања на

честицама које су избачене током трајања једног ласерског импулса изнад зоне интеракције. Ово се постиже када је дебљина избаченог слоја по импулсу Δh реда величине топлотне дубине продирања l_T (енгл. *Heat Affected Zone - HAZ*) $\sim (D\tau_1)^{1/2}$ или оптичке дубине продирања $l_\alpha = \alpha^{-1}$, у зависности од тога која има већи допринос, где је τ_1 – дужина трајања ласерског импулса, D – коефицијент топлотне дифузије материјала [cm^2/s], α – апсорпциони коефицијент [cm^{-1}]:

$$\Delta h \sim \max(l_T, l_\alpha) \quad (7)$$

Ово представља један од основних услова за постизање аблације материјала применом ласерског зрачења [52]. Процес ласерске аблације се најчешће описује и карактерише помоћу два параметра, а то су брзина и праг аблације. **Праг аблације** (F_{th}^α) [J/cm^2] представља минималну енергију по јединици површине која је потребна за уклањање материјала, тачније густину ласерске енергије при којој процес аблације започиње [75–77]. Најчешће вредности за праг аблације крећу се у интервалу од 0,1 J/cm^2 до неколико J/cm^2 и зависе од параметара ласерског зрачења и природе материјала мете. Зависност енергије ласерског зрачења и прага оштећења се може изразити следећом једначином:

$$D^2 = 2\omega^2 \left(\ln \frac{2E_p}{\pi\omega^2} - \ln F_{th} \right) \quad (8)$$

где је:

D^2 – квадрат пречника аблираног дела озрачене мете,

ω – пречник ласерског снопа,

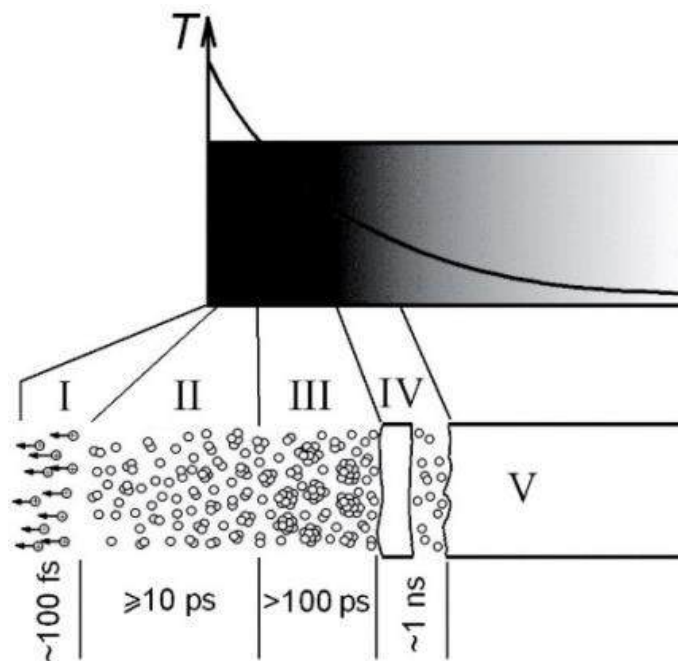
E_p – енергија ласерског импулса,

F_{th} – праг оштећења.

Брзина аблације (W_a) [$\mu\text{m}/\text{импулс}$] се дефинише као укупна дебљина избаченог материјала по једном ласерском импулсу и добија се из морфолошких карактеристика (запремине) после деловања ласерског зрачења [80]. Брзина аблације може се апроксимирати дубином кратера и уобичајене вредности за брзине аблације су између 0,01 $\mu\text{m}/\text{импулс}$ и неколико $\mu\text{m}/\text{импулс}$. Параметри који примарно одређују брзину аблације су таласна дужина, густина ласерског зрачења, дужина трајања импулса, учесталост ласерског зрачења као и број импулса. Брзина аблације се повећава директно са порастом густине енергије, а када је густина енергије константна, брзина аблације се повећава са бројем ласерских импулса док се не успостави стање засићености.

Током аблације метала, примећено је да се употребом краћих ласерских импулса смањује праг аблације, па се може закључити да су за модификацију ове врсте материјала повољнији кратки импулси или ниже енергије зрачења. Узрок смањења прага аблације код примене краћих ласерских импулса је у већини случајева мања област локализације ласерске енергије у којој се топлота шири или/и повећање коефицијента апсорпције као последица мултифотонског побуђивања. За даље разумевање ласерске аблације, од кључног је значаја детаљно познавање динамике и механизам десорпције и аблације честица са озрачених површина. На слици 2.15. је дат шематски приказ механизма аблације за случај када је

површина озрачена ултра-кратким фемтосекундним ласерским импулсима. Механизми аблације по природи су сложени и обухватају неколико фаза. У почетној фази аблације (I) када сила одбијања јона (атома) озрачене површине превазиђе силу површинског напона, долази до Кулонове експлозије и до одвајања капљица на већи број мањих у току првих стотинак фемтосекунди. Друга фаза (II) обухвата фазну фрагментацију у којој се слој материјала одваја након што је загрејан на екстремно високим температурама, изнад критичне, што узрокује промене у његовој структури. Када температура достигне ниво потребан за релаксацију кристалне решетке, материјал постаје нестабилан, што доводи до одвајања слојева и формирања фрагмената. У овој фази, фрагменти атома се додатно јонизују у првих десетина пикосекунди и пролазе даље кроз материјал који је озрачен. У трећој фази (III) развија се хомогена нуклеација што доводи до фазне трансформације материје у мешавину паре и капљица (која се углавном назива фазна експлозија). Овај тип разлагања се дешава након изbacивања атомске фазе и траје од неколико десетина до неколико стотина пикосекунди. Следећа, завршна фаза аблације (IV) јавља се као последица термалног стреса, када се у материјалу који је изложен ласерском зрачењу формирају термоеластични таласи, што доводи до одвајања значајно већих фрагмената материјала (спалација). Ова појава је нарочито присутна код нехомогених металних површина, као што су танки слојеви [78,79].



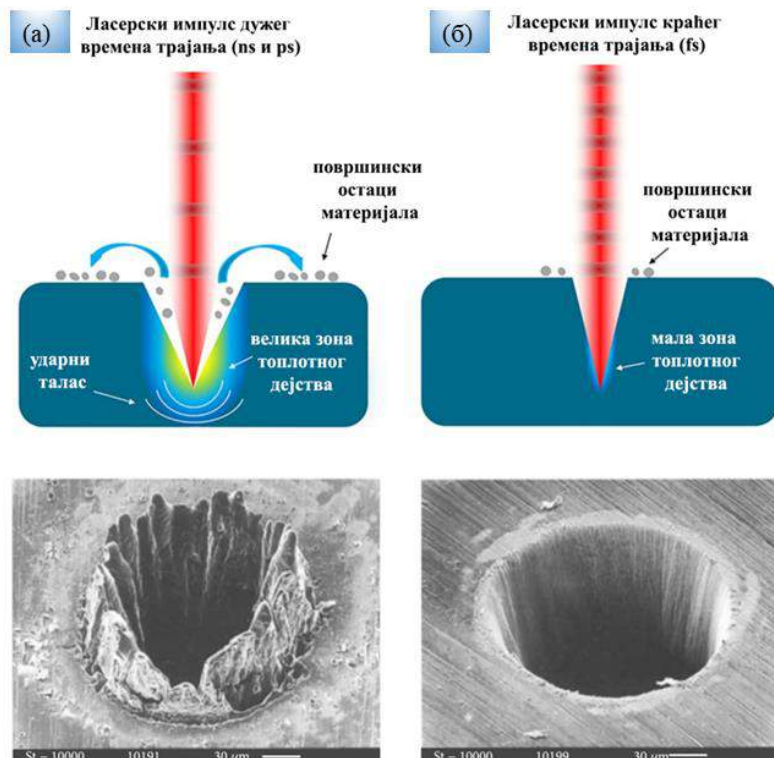
Слика 2.15. Шематски приказ главних механизма аблације површине чврстог материјала под утицајем фемтосекундног ласерског зрачења. I – Кулонова експлозија; II – фрагментација атома и малих кластера у стање плазме; III – фазна експлозија; IV – спалација; V – подручје које није захваћено аблацијом [78].

Представљени шематски приказ аблације указује на то да сви механизми могу постојати истовремено под одређеним условима зрачења и да се могу прилагођавати у зависности од параметара као што су: густине ласерске енергије, таласне дужина и врста материјала који се озрачује. Са смањењем густине ласерске енергије, слој који је фрагментован у стање плазме смањује се све док потпуно не нестане, након чега започиње фаза спалације и фазна експлозија. При нижим густинама ласерске енергије долази до спалације материјала, што се дешава процесом загревања и брзом апсорпцијом ласерског зрачења, када се ласерски импулс дужег трајања и велике густине фокусира на чврсту мету. Све док је апсорбована енергија

високо локализована на веома малу запремину, материјал у том подручју се брзо загрева до температура топљења и испаравања. Тада се процес аблације јавља директним испаравањем, што резултира прецизнијим резovima унутар озрачене области [79]. На слици 2.16. дат је шематски приказ деловања дужег (а) и краћег (б) временског трајања ласерског импулса на површину материјала, одговарајућим SEM микрофотографијама. Могу се приметити значајане промене на околну површину/запремину материјала код дужег и краћег импулса. Код краћих импулса не долази до промене у делу материјала који није третиран ласерским зрачењем и управо ово својство даје предност краћим импулсима за њихову примену. Иако, као резултат топлотне дифузије долази до загревања околне површине, количина истопљеног материјала у овом случају је изузетно мала. Разлог томе је што, у овом случају се систем брзо хлади након загревања и температура на површини мете не достиже тачку топљења као када се примене дужи импулси. Самим тим, смањује се зона топлотног дејства у којој долази до непожељних термичких ефеката као што су топљење, деформација материјала и оштећење околног дела материјала.

Предности ултракратких импулса у односу на аблацију дужим ласерским импулсима могу се издвојити према следећим карактеристикама:

- Прецизнија аблација
- Ниже вредности густине ласерске енергије потребане за покретање аблације
- Занемарљив утицај величине HAZ.



Слика 2.16. Шематски приказ деловања (а) дужег и (б) краћег временског трајања ласерског импулса са одговарајућим SEM микрофотографијама. Кратери аблационих области кроз челичну фолију од 100 μm су добијени коришћењем Ti:сафирног ласера на таласној дужини од 780 nm при ласерском импулсу од 3,3 ns и флуенса 4,2 J/cm² (лево) и ласерском импулсу од 200 fs при флуенсу од 0,5 J/cm² (десно) [80,81].

Последњих година, употреба ласера са ултра-кратким импулсима значајно је порасла у машинској индустрији микроканала, који се примењују у микрофлуидима и фотонапонским ћелијама. Фемтусекундни ласер могу се користити у обради материјала у распону од дијаманата до биоразградивих полимера. Ласерска аблација, која се остварује дејством ултра-кратких импулса, има широк спектар примене за формирање микро- и наноструктура у металима, керамици и стаклу. Ова врста модификације постала је значајна метода за стварање различитих функционалних структура у инжењерству, хемији, биологији, медицини, као и у другим научним и примењеним областима истраживања [82].

2.2.2.1. Фотохемијски механизми

Механизам аблације материјала је изузетно сложен и за његово разумевање неопходно је познавати основне процесе који се одвијају током интеракције ласерског зрачења и материјала који се посматра. У зависности од избора параметара ласерског зрачења и материјала који се озрачује, механизам аблације може бити хемијски, термички или њихова комбинација, када се говори о фотофизичким механизмима [83].

Фотохемијска аблација (не-термална) настаје услед раскидања ковалентних веза између атома под дејством енергије упадних фотона ласерског снопа. Овај тип механизма се дешава када се целокупни процес термализације електрона одвија споро, односно када је време релаксације система много краће од времена термализације $\tau_T \geq \tau_R$. Што значи да је систему потребно дуже време загревања од времена потребног да се врати у стационарно стање, да би дошло до хемијске реакције. У овом случају, често се дешавају хемијске реакције које се односе на интеракције између побуђених молекула или молекула на површини, као и трансфера фотоелектрона, фотохемијске десорпције супстанци са површине и других физичко-хемијских процеса. У случају чисто фотохемијских механизма, приликом дејства ласерског зрачења температура система остаје непромењена [84].

Механизам фотохемијске аблације је од великог интереса и за уклањање врста које контаминирају површину при ниским вредностима густине ласерског зрачења [85]. Фотохемијском аблацијом се могу модификовати све врсте материјала (органиски материјали, керамика и уопштено тешко резани материјали). Органиска једињења имају тенденцију да ефикасно апсорбују ласерско зрачење из ултраљубичасте области спектра. Наиме, енергија фотона ласерског зрачења из ултраљубичасте области креће се у распону од 3,5 до 6,5 eV, што одговара енергији везивања електрона унутар једног молекула. Када се органиски материјал озрачи ултраљубичастим снопом, електрон апсорбује енергију фотона у веома танком слоју у близини површине, где долази до раскидања хемијских веза и појаве аблације материјала у озраченој зони. Процес се јавља готово тренутно у првих неколико пикосекунди, а с обзиром да је топлотна проводљивост органиских материјала релативно ниска, ивице кратера су добро дефинисане уз минимално оштећење околне области. Овај поступак се често назива и хладно сечење јер се у току процеса ослобађа минимална количина топлоте [80].

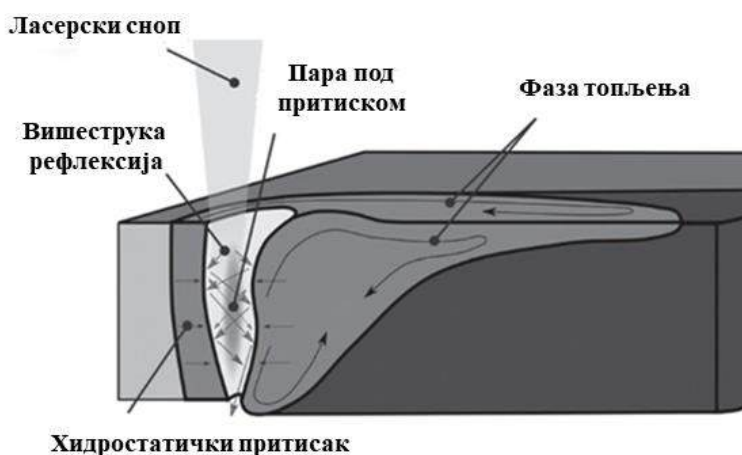
2.2.2.2. Термални механизми

Интеракција ласерског зрачења са материјалом током процеса аблације може бити и термалне природе, када се апсорбована енергија трансформише у топлотну и укључује узајамно дејство термалних (вибрационо загревање) процеса. Када се процес термализације електрона одвија брзо, односно када је време релаксације система дуже од времена потребног за загревање материјала, процеси су термичке природе. Ово је испуњено под условом када је

$\tau_T \leq \tau_R$. За неке системе τ_R може имати различито време, односно може представљати време потребно за процес десорпције са површине, структурно преуређење атома или молекула на површини, или време трајања почетне фазе неке хемијске реакције [86].

Наведени термофизички или термохемијски процеси изазвани ласерским зрачењем могу се знатно разликовати од оних које покрећу конвенционални извори топлоте. Фокусирано ласерско зрачење на површини материјала може да постигне температуру чак изнад 10^4 K и омогући загревање материјала брзином већом од 10^{15} K/s. У поређењу са хемијским реакцијама које се дешавају далеко од термодинамичке равнотеже, време релаксације код оваквих брзина загревања је спорије. Наиме, енергија ласерског зрачења се апсорбује процесом који укључује интеракцију између електромагнетног таласа ласерског снопа и електронске структуре материјала, те индукује унутрашње силе које изазивају вибрациона кретања молекула. Енергија предата молекулу може да повећа његову кинетичку енергију што доводи до повећања енергије активације и повећања броја молекулских судара. Тиме се молекули ексцитују и јонизују што се манифестује порастом температуре и загревањем материјала. На овај начин експоненцијално се повећава број слободних електрона у молекулу, чиме се додатно поспешује апсорпција ласерског зрачења.

Када вибрације у материјалу постану довољно интензивне, може доћи до раскидања међуатомских веза, што доводи до топљења материјала (слика 2.17.). Даљом апсорпцијом ласерског зрачења, везе у кристалној решетки додатно слабе, што изазива испаравање и доводи до формирања парне фазе и стварања плазме, која додатно апсорбује долазно зрачење. Када је ласерско зрачење довољно интензивно у домену наносекундних ласерских импулса, а време трајања импулса довољно споро, може се достићи тачка кључања већ истопљеног материјала.



Слика 2.17. Површинско топљење индуковано ласерским снопом [87].

2.2.3. Ласерски потпомогнута оксидација

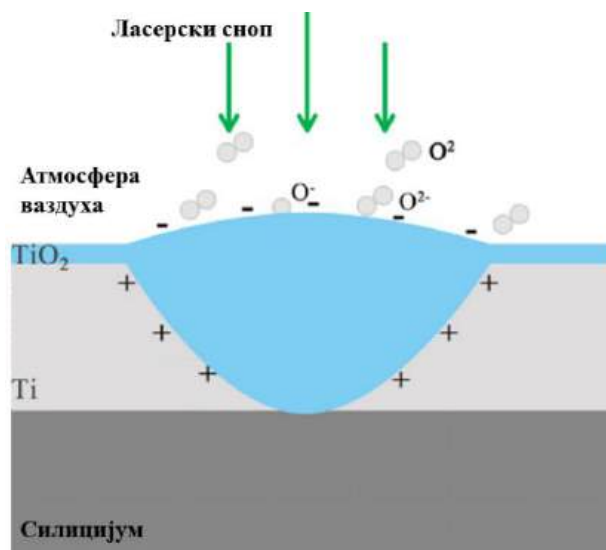
Модификација металних површина у облику танких слојева помоћу ласерског зрачења, огледа се у промени њиховог хемијског састава, структуре и стања озрачене зоне након деловања ласерског снопа. Ласерски третман овакве врсте материјала је од посебног интереса јер омогућава формирање стабилних и метастабилних једињења на локализованим местима за кратко време. Ласерским зрачењем могуће је изазвати побуђивање и појединачних

молекула, активирати осциловање њихових атома и тако изазвати или убрзати неку од хемијских реакција захваљујући уском спектралном опсегу примењеног електромагнетног зрачења [88].

При озрачивању металних узорака, ласерско зрачење доводи до побуђивања електрона до дубине продирања зрачења најчешће од 50 – 100 nm. Побуђени електрони теже да се термализују у периоду од неколико пикосекунди док у исто време, интеракције електрон – кристална решетка нису значајне. У временском опсегу од 10 – 20 fs одигравају се електрон – фонон судари који су неефикасни због неусклађености брзина електрона и фонона. Због пораста температуре приликом ласерског озрачивања металних површина у ваздуху долази до формирања оксидног слоја на површини. Оксидни слој на металној површини расте брже у односу на друге материјале. Промена апсорптивности површине са дебљином оксидног слоја може бити позитивна или негативна у зависности од интеракције упадног и рефлектованог снопа на граници метал-оксид, те се може рећи да оксидација поред природне може бити и ласерски изазвана. У том погледу, многи чврсти материјали имају висок афинитет за везивање атома кисеоника на површини и сходно томе показују тенденцију да брзо формирају танке оксидне слојеве када су изложени ваздуху. Дебљина формираног оксидног слоја може бити између 10 – 50 nm. У неким материјалима, овај оксидни слој може деловати као баријера која спречава даљу оксидацију врста које дифундују ка површини. Тамо где таква дифузија није ометана, оксидација се може одвијати у складу са афинитетом материјала према кисеонику као и спољним условима средине за реакцију [89].

Процес пасивизације материјала може се постићи формирањем заштитних ултра-танких оксидних слојева помоћу озрачивања површине материјала ласерским зрачењем у атмосфери ваздуха. Ласерски изазвана површинска оксидација зависи од почетног хемијског састава материјала и микроструктуре, параметара ласерског зрачења и атмосферских услова у којима се врши озрачивање. Један од основних разлога за корозиону постојаност металних биоматеријала је спонтано формирање танког површинског слоја у виду инертног и стабилног оксида, који делује као микрозаштита и доводи до потпуне пасивизације површине материјала [90–92].

Наиме, дифузија кисеоника из атмосфере у структуру металне решетке може довести до раскидања метал – метал веза у кристалу да би се формирала нова хемијска веза метал – кисеоник, што представља површинску оксидацију (слика 2.18.). Током интеракције метала и адсорбованог кисеоника, молекули кисеоника који су дифундовали унутар метала, могу преузети електроне од атома метала и постати негативно наелектрисани што доприноси повећању степена дисоцијације кисеоника. Овај процес преноса електрона хемијски активира металну компоненту, као позитивно наелектрисану врсту. Као последица тога, дисосовани атоми кисеоника могу да формирају везу са хемијски активним атомима метала. Формирана хемијска веза на овај начин смањује покретљивост кисеоника унутар потповршинског слоја и покреће формирање танког оксидног слоја, који се ствара на површини метала [93].



Слика 2.18. *Формирање оксидног слоја на површини титана на силицијумској подлози, изазвано дејством ласерског зрачења [93].*

2.2.4. *Легирање метала изазвано ласерским зрачењем*

Металне легуре представљају материјале који настају топљењем и мешањем два или више елемената метала или метала и металоида у одређеним размерама [83,94–96]. Међу различитим техникама површинске заштите материјала, ласерско површинско легирање је релативно нова техника која се користи за побољшање чврстоће, отпорности на корозију и хабање, као и повећање микротврдоће површине металних и композитних материјала. Додавање различитих елемената основном металу има за циљ побољшање тврдоће и издржљивости новонастале легуре која може бити једнофазна или вишефазна. Уобичајени поступак за производњу легура ласерским површинским легирањем подразумева озрачивање смеше чистих елементарних прахова или прахова са више легирајућих агенаса. Ласерско површинско легирање подразумева методу обраде материјала засновану на промени хемијског састава металних узорака топљењем танког површинског слоја ласерским зрачењем [88]. Прецизним одабиром и контролисањем параметара ласерског снопа може се утицати на хомогену расподелу компонената и микроструктуру металних компонената, што је одређено различитим брзинама хлађења. Различите брзине хлађења највише зависе од топлотног градијента и брзине очвршћавања, као и од топлотне проводљивости метала и температуре подлоге [97].

Успешно ласерско површинско легирање захтева довољну дубину ласерски легиране зоне и одређене концентрације легирајућих елемената, што је одређено избором оптималних параметара ласерског зрачења као што су: енергија по импулсу, пречник ласерског снопа, брзина скенирања и степен преклапања ласерског снопа. Под ласерски индукованим површинским легирањем вишеслојних система, подразумева се значајно мешање компонената из различитих слојева или подлоге са циљем да се формира легирани површински слој са новим фазама и микроструктурама. Материјали који учествују у процесу легирања треба да поседују што сличнија термо-физичка својства, укључујући коефицијент дифузије, тачку топљења, коефицијент топлотног ширења, топлотну проводљивост као и модул еластичности [98]. Вишеслојни системи у форми танких слојева са дебљином појединачних слојева између 10-20 nm су се показали као добри кандидати за синтезу легура

поступком ласерске модификације. Поред тога, несумњива предност примене ласерског површинског легирања у поређењу са другим техникама модификације попут нитрирања плазмом или јонске имплантације, је прецизност процеса модификације и значајно смањење утрошеног времена.

Легуре титанијума у комбинацији са елементима који поседују сличне термо-физичке карактеристике све више привлаче пажњу за индустријску и технолошку примену. Мала густина, умерено висок степен чврстоће и добра отпорност на корозију у воденим срединама, легуре титанијума чине посебним за површинску модификацију у циљу добијања интерметалних једињања [99]. Прелазни елемент цирконијум, који поседује сличну електронску структуру као титанијум (иста група периодног система елемената) показао се као добар легирајући елемент који побољшава чврстоћу легуре и њену еластичност [100]. Са друге стране цирконијум је метал од интереса за хируршке импланте, због чињенице да показује задовољавајућу механичку чврстоћу, биокompatibilност, остеоинтеграцију и високу отпорност на корозију. Више студија које су упоређивале цирконијумске и титанијумске импланте показале су да је степен контакта између коштаног ткива и импланта значајно већи у случају цирконијума [101].

2.2.5. *Формирање површинских микро/нано структура*

Појаве на граници фазе чврсто/гас су једноставније за разматрање у односу на феномене који се јављају у граничном подручју гас/течност због чињенице да су атоми на површини везани и да чине део кристалне решетке чврсте мете. Приликом преласка супстанце из течног у чврсто стање, формиране врсте ће тежити да заузму облик који има најмању површинску енергију, односно, површинска енергија γ увек има позитивну вредност и енергетски је нефаворизовани процес [102].

Интеракција између ласерског зрачења и материјала при оптималним условима омогућава контролисану модификацију структуре површине од макро- до микро-метарских димензија, што доводи до оптимизације својстава материјала. Деловањем ласерског зрачења, металне површине могу да се модификују у жељеном смеру у зависности од избора материјала и параметара ласерског снопа. Као што је истакнуто у поглављу 2.2.2., време загревања кристалне решетке при ласерском зрачењу је краће од времена хлађења електрона, те у времену од једне пикосекунде долази до преноса ласерске енергије до кристалне решетке [70]. Односно, ласерско побуђивање електронске структуре у оквиру кристалне решетке ултра-кратким импулсима, може да генерише лавину електронског гаса који је у неравнотежном стању са решетком. Као последица тога, директним озрачивањем материјала, ултра-брзим ласерским импулсима, долази до формирања сложених микро- и нано-метарских структура на површини, за које се често каже да имају јединствена својства и не могу се формирати другим техникама.

У току интеракције ласерског снопа са чврстим материјлом може бити индуковано неколико механизма преласка материјала из течне у чврсту фазу, што доводи до формирања различитих морфолошких структура на површини материјала. Најзаступљенији механизми су:

Хидродинамички ефекти – Формирање структура изазваних овим ефектима је изражено код деловања ласерског зрачења које је довољно дуго да апсорпција зрачења изазива топлење материјала у кратком временском интервалу. Уколико је топлење довољно интензивно

формирају се капљице које се услед различитог притиска околине избацују/потискују са површине. Уколико се хлађење и поновно очвршћавање растопљеног материјала одвија брже од кретања капљице са површине, долази до формирања издуженог вратног дела капљице која остаје „замрзнута” на површини услед хидродинамичке нестабилности [53,103].

Капиларни таласи – Представљају морфолошку структуру која се формира под утицајем ласерског зрачења, када дође до стварања течне фазе растовљеног материјала. До померања течне фазе може доћи услед присуства температурског градијента створеног у материјалу, који се формира због појаве стојећег таласа⁷. Током хлађења, растопљени материјал се замрзава и очвршћава, што доводи до стварања капиларних таласа који формирају чврсту структуру различитих димензија [104,105]. Растојање између суседних капиларних таласа може се одредити из једначине [106,107]:

$$d = \left[\frac{\sigma \cdot h}{\rho} \right]^{1/4} \cdot (2\pi\tau_l)^{1/2} \quad (8)$$

где је h висина растопљеног слоја, ρ густина течности, τ_l време трајања течне фазе, σ коефицијент површинског напона дате течне фазе (N/m).

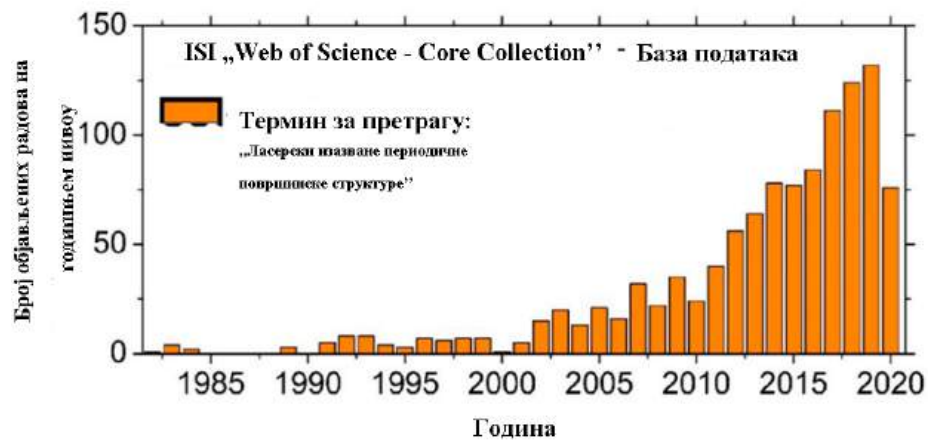
Ласерски изазване површинске периодичне структуре – Представљају површински феномен који се јавља на готово свим материјалима након што су изложени линеарно поларизованим ласерским сноповима, нарочито када се користе ултра-кратки ласерски импулси чије трајање варира од неколико пикосекунде до неколико стотина фемтосекунди [108]. Овај ефекат је познат под називом ласерски индуковане периодичне површинске структуре. LIPSS потиче од енглеске речи *Laser – Induced Periodic Surface Structures* и манифестује се у облику периодичних топографских линија које чине линеарну површинску решеткасту структуру. У литератури ове периодичне структуре се могу наћи под различитим називима попут: таласа, наноталаса, структуре блиске таласној дужини ласерског зрачења или дубоке под-таласне структуре [109]. Поред тога, постоје врсте површинских структура као што су хексагонално распоређене нано-димензионе избочине или такозвани микро-димензиони жљебови и шиљци, који су такође означени као LIPSS структуре [110].

2.2.5.1. Ласерски индуковане површинске периодичне структуре - LIPSS

Нанотехнологија заснована на модификацији материјала ласерским зрачењем сматра се једном од најуспешнијих области истраживања и индустријске технологије које су доживеле пораст у последње две деценије. Константан рад на истраживању и оптимизацији ласерских уређаја омогућила је функционализацију материјала за широк спектар индустријских примена. Један од интересантних приступа за формирање таквих наноструктура у флексибилном, робусном, бром и безконтактном процесу заснован је на стварању периодичних површинских структура индукованих ласером. Слика 2.19. приказује број објављених радова на годишњем нивоу од када су Driel и сарадници први пут увели

⁷ Стојећи талас – настаје као резултат интерференције између долазећег и рефлектованог електромагнетног таласа на површини материјала.

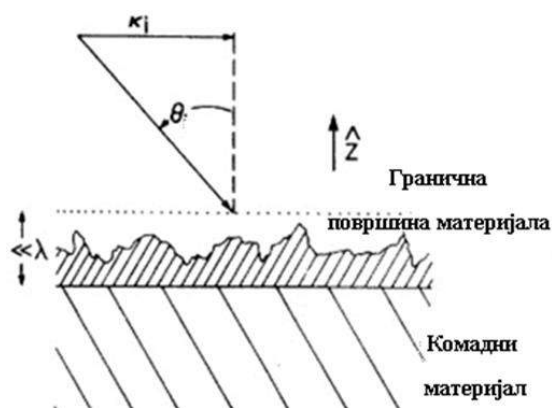
термин LIPSS у научну литературу [111]. Ипак, упркос значајном броју објављених експерименталних резултата и предложених модела, неки феномени остају делимично необјашњени.



Слика 2.19. Илустрација истраживачких података у области LIPSS-а приказана бројем објављених радова у периоду од 1985. до 2020. из базе података „ISI Web of Science – Core Collection“ претраживањем кључне речи: „Laser Induced Periodic Surface Structures“ [111].

LIPSS структуре се манифестују серијом рељефа насталих аблацијом и оксидацијом озраченог материјала који поседују одређену врсту уређености са периодичношћу која је упоредива или мања од таласне дужине ласера λ . Различити физички модели су коришћени за објашњење формирања и механизма настајања ових структура од којих неки узимају у обзир процесе који се дешавају током једног ласерског импулса, док су други засновани на вишеимпулсном озрачивању [112].

Први прихваћени модел, предложен од стране Sipe и сарадника, заснован је на електромагнетној теорији и објашњава неке од типова LIPSS структура [113]. Наиме, по овој теорији интеракција између ласерског електромагнетног таласа и микроскопске хрпавости површине материјала, доводи до стварања површинских електромагнетних таласа (слика 2.20.).



Слика 2.20. Приказ односа геометрије између упадног снопа и хрпавости површине [113].

Површински електромагнетни таласи настају као резултат интерференције упадног ласерског снопа и расејаног (рефлектованог) површинског таласа. Расејање упадног ласерског снопа може бити изазвано дефектима на површини, просторном оријентацијом кристалне решетке, различитим вредностима диелектричне константе као и површинском храпавошћу. Као резултат интерференције, долази до периодичне прерасподеле густине ласерске енергије што последично доводи до периодичног топљења и поновног очвршћавања материјала [114,115]. Материјал тада апсорбује већу количину енергије на одређеним местима, па LIPSS структура делује као дифракциона решетка, што доводи до јачег расејања упадног ласерског снопа и омогућава побуђивање површинских плазмона⁸. Површински плазмони, у интеракцији са фотонима, стварају квази-честице познате као површински плазмон поларитон (енгл. *Surface Plasmon Polariton - SPP*). Ове квази-честице се крећу дуж површине под утицајем електричног поља површинских електрона, који осцилују у фази нормално на површину. Удаљеност између новонасталих таласа зависи од правца расејаног снопа у односу на индуковане периодичне површинске модификације и приказана је следећим једначинама:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin\theta} \quad (9)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\cos\theta} \quad (10)$$

где је λ таласна дужина ласерског зрачења, а θ упадни угао ласерског снопа. Када је угао снопа нормалан на површину материјала, обе једначине предвиђају таласе са периодом раздвајања једнаком таласној дужини зрачења. Израз за периодичност новонасталих структура по теорији комбиновања површинских плазмона је представљен:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin\theta} \quad (11)$$

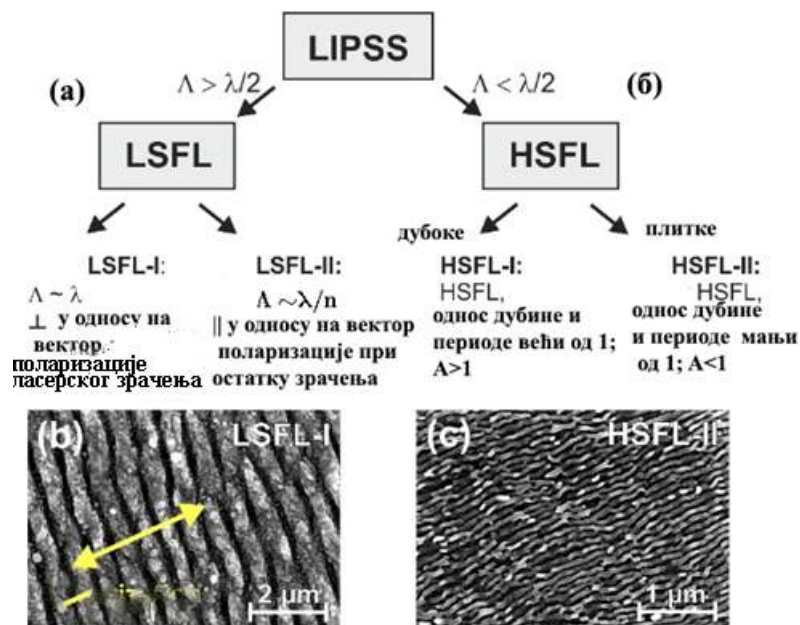
где је $\eta = R [\epsilon_m \epsilon_d / (\epsilon_d + \epsilon_m)]^{1/2}$ реални део индекса преламања за границу метал/ваздух, θ упадни угао ласерског снопа, а λ таласна дужина ласерског зрачења. Знак \pm се односи на површински талас који се шири унапред или уназад на површини материјала. ϵ_d представља диелектричну пермитивност, а $\epsilon_m = \epsilon_r + i\epsilon_i$ комплексну диелектричну константу метала. За метале је $\eta \sim 1$, па се при упадном углу од 90° , израз (10) своди на: $\Lambda_{LIPSS} = \lambda$. Међутим, велики број експерименталних испитивања је показао да деловање ултра-кратких импулса доводи до добијања периодичности мање од λ , што указује на потребу да се узму у обзир додатни процеси који су карактеристични за интеракцију кратких ласерских импулса овог типа [116].

Други модел за објашњење механизма формирања LIPSS структура заснива се на теорији реорганизације озраченог материјала. Модел претпоставља да се LIPSS структуре формирају као резултат механизма деловања Марангонијевих сила, које су изазване хидродинамичким нестабилностима и термодинамичким фазним прелазима. Ове силе су проузроковане периодичном модулацијом температурског профила услед градијента површинског напона [117].

LIPSS структуре могу бити оријентисане паралелно или нормално у односу на правац вектора линеарне поларизације упадног ласерског снопа. У зависности од вредности

⁸ Површински плазмони – представљају колективне лонгитудиналне осцилације електрона који се шире дуж граничне површине танког слоја метала побуђени електромагнетним поларизованим таласима [116].

величине Λ , могу се класификовати две под врсте LIPSS-a, као што је приказано на слици 2.21. Једне су нискофреквентне LIPSS структуре (LF-LIPSS енгл. *Low Spatial Frequency LIPSS* - LSFL) оријентисане нормално на правац поларизације упадног ласерског снопа, када периоде имају сличну вредност или су мало испод таласне дужине ласерског зрачења ($\Lambda \sim \lambda$ или $\Lambda < \lambda$) [118,119]. Друга врста су високофреквентне LIPSS структуре (HF-LIPSS енгл. *High Spatial Frequency LIPSS* - HSFL) чија је оријентација паралелна са правцем поларизације упадног ласерског снопа и периодичност је упола мања од таласне дужине ласерског зрачења. Ове под врсте LIPSS-a код диелектрика и полупроводника развијају се на већим дубинама, док се код метала формирају на површини. У већини случајева, HSFL се формирају коришћењем пико- и фемтосекундних импулса, док LSFL могу бити створене у широком распону дужине трајања импулса [120,121].



Слика 2.21. Општа класификација ласерски индукованих периодичних структура (а) ниске и (б) високе просторне фреквенције.

Истраживања ефеката ултра-кратких импулса у процесу ласерског текстурирања метала, полупроводника и полимера, добило је значајан подстицај за биомиметички⁹ процес имитирања природних система. У поређењу са наносекундним ласерским импулсима, фемтосекундни импулси формирају стабилније и поновљиве текстуре са мање израженим хидродинамичким ефектима на површини. Последњих година, значајно се повећао број истраживања текстурирања разних врста метаријала фемтосекундним импулсима у циљу добијања биоактивних површина. У зависности од хемијског састава, морфологије и осталих својстава површине, може се контролисати адхезија, раст и пролиферација ћелија са посебним акцентом за синтезу „скела“ (енгл. *Scaffold*¹⁰) у коштаном ткиву и израду импланта за остеоинтеграцију [122,123].

⁹ Биомиметички процес – означава процес опонашања природних система и структура у циљу решавања инжењерских, техничких и дизајнерских проблема. Овај појам потиче од грчких речи "био" (живот) и "миметика" (имитација), и користи се за описивање концепата и метода који су инспирисани природом, као што су обрасци у биологији, физици и хемији, како би се створили функционални и ефикасни вештачки системи.

¹⁰ Скеле у инжењерингу ткива – Потпорне структуре дизајниране да олакшају ћелијски раст и пролиферацију након имплантације у организам.

2.3. Основе биоматеријала

Биоматеријали су материјали, било синтетичког или природног порекла, који се користе за израду медицинских компонента намењених имплантацији или уграђивању у људски организам, са циљем да надокнаде оштећене делове и/или функције органа на биохемијски и финансијски економичан начин [124,125]. Ови материјали се ретко користе у изолованој форми и најчешће су интегрисани у биомедицинске уређаје и импланте. Савез за биоматеријале на Универзитету Клемсон у САД-у, дефинисао је биоматеријале као „системски и хемијски инертне супстанце са циљем уградње у живи систем“ [126]. Једна од дефиниција за биоматеријале је објашњена од стране Barrère [127] да су то „материјали намењени за повезивање са биолошким системима за процену лечења, повећање или замену биолошког ткива, органа или функције тела.

Најзаступљенији биоматеријали су метални, керамички и стакласти материјали, неразградиви синтетички полимери, композитни материјали у форми металних легура, пасивне и биоактивне превлаке. Ови материјали се могу користити као премази за ливене или машински обрађене делове фолија, танких слојева и влакана. Биоматеријали у медицини и стоматологији су од великог значаја и данас се све чешће користе у разним областима примене као што су: различити импланти, срчани залисци, уређаји за регенерацију коже, контакта сочива, протезе за крвне судове, вештачке тетиве и лигаменти. У складу с тим, да би ови материјали могли бити у контакту с биолошким течностима или ткивима без негативног утицаја на живи организам, постоје одређени захтеви које такви материјали морају испунити:

- 1) **Биокомпатибилност** – Дефинише се као способност материјала да се понаша у складу са одговарајућим одговором биолошког система за специфичну примену [127]. Односи се на то да материјали не смеју да испољавају алергогено, токсично, радиоактивно и канцерогено дејство. У погледу токсичности, изузетак су материјали који се користе у области биомедицине за доставу лека у организам, као што су „паметне нано-честице“ које се користе у терапији против канцера за уништење дисфункционалних ћелија, остављајући здраве ћелије неоштећеним [128].
- 2) **Биоадхезивност** – Односи се на појаву пријањања природних и синтетичких материјала на биолошким површинама односно на афинитет ћелија према површини имплантата. Способност имплантног материјала да буде биоадхезиван огледа се у томе да околним ткивима и телесним течностима омогући адекватно квашење, односно да се течност равномерно расподели преко површине имплантата [129].
- 3) **Биофункционалност** – Огледа се у томе да материјал треба да поседује извесну чврстоћу, жилавост, високу дуктилност и издржљивост, при чему су димензије самог материјала од кључне важности због ограниченог простора у људском организму. Висока биофункционалност се може постићи комбиновањем материјала са биоактивном керамиком, полимерним материјалима и металним материјалима [130,131].

- 4) **Биоинертност** – Представља способност материјала да се не раствара у људском организму, те да поседује висок степен отпорности на корозију. У идеалном случају би било да метални материјали имплантата уопште не кородирају када су у контакту са биофлуидима и ткивима у људском телу. Разлог за то је чињеница да корозија има негативан утицај на околна ткива повећавајући на тај начин доступност отпуштених металних јона који могу изазвати алергију, некрозу, инфламаторне реакције и различите деформитете [132].

2.3.1. Биоматеријали на бази титанијума

Титанијум је прелазни метал IV_B групе периодног система елемената, који је откривен 1790. године, од стране хемичара и минеролога, William Gregor-а [133]. Основни проблем за употребу титанијума у било којој грани индустрије, са којим су се тадашњи истраживачи сусретали, био је одвајање титанијума од кисеоника, све док Wilhelm Kroll није развио комерцијалну процедуру издвајања титанијума, која се заснивала на дезоксидацији титан-тетрахлорида кроз реакцију редукције уз присуство магнезијума и натријума. Овим поступком добијен је сунђерасти титанијум који је могао да се извучи и топи у облику чврстих дугих шипки. Управо због овог открића, Kroll је познат у свету као „отац титанијумске стоматологије“ [134]. У новије време, због својих специфичних својстава, титанијум и његова једињења су материјали који се све чешће примењују у разним областима науке и технике. Основне карактеристике због којих су титанијум и његове легуре важни конструкциони материјали су: висока температура топљења, добра отпорност према корозији (до високих температура од 500 °C), мала густина и механичка стабилност у широком температурском интервалу (200 – 600 °C). Поред тога, предност титанијума у односу на друге метале је изванредна специфична чврстоћа (однос између чврстоће и густине материјала) која је четири пута већа од гвожђа и око шест пута већа од специфичне чврстоће алуминијума [135]. Са аспекта физичких својстава, титанијум је полиморфан метал који се јавља у две алотропске модификације, и то у виду α – Ti хексагонално густо паковане *hcp* структуре постојане на температурама нижим од 882,5 °C и β – Ti запремински центриране кубичне *bcc* структуре на температурама вишим од 882,5 °C. На овој температури долази до прелаза, α – Ti у β – Ti фазу, која остаје непромењена до температуре топљења, тј. до 1672 °C. У зависности од тога да ли легирани елементи повећавају или снижавају температуру (882 °C) α – β трансформације, деле се на оне који стабилизују α фазу и на оне који утичу на стабилност β фазе. Поједине предности β – легура у односу на тип α - легуре је што могу постићи висок степен чврстоће термичком обрадом, имају већу жилавост, као и висок однос чврстоће и густине на собној температури. У табели 2.2. су дате густине неке од наведених металних биоматеријала.

Табела 2.2. Густина Ti легура и металних биоматеријала [136].

Материјал	Легуре α титанијума	Легуре β титанијума	Нерђајући челик 316 L	Co-Ni-Cr-Mo легура
Густина [g/cm ³]	4,5	4,3	7,9	9,2

Познато је да титанијум на својој површини гради заштитини слој у виду стабилног оксидног слоја када се нађе у контакту са ваздухом или у воденим растворима [99]. Такође је потврђено да ласерским озрачивањем површине титанијума, долази до формирања веома танког слоја прозирног или полупрозирног оксида дебљине од неколико нанометара (3-5 нанометара). Дебљина танког оксидног слоја, хемијски састав, кристаличност и расподела наелектрисања утичу на интеракцију титанијума са ћелијама и другим биолошким материјалима, стварајући на тај начин биоактивну површину [137]. Протеини који чине ванћелијски матрикс, адсорбовани на оксидованој површини титанијума, омогућавају колонизацију ћелија (добра адхезију, раст и размножавање) и имају значајан утицај на иницирање и усмеравање ћелијских активности [138]. Титанијум и његове легуре су идеални биоматеријали захваљујући доминантној биокомпатибилности која потиче од оксидног слоја који површини обезбеђује негативно наелектрисање при физиолошком рН и спречава растварање метала и њихово продирање у биолошке течности [139].

За израду имплантата, као и за њихову потенцијалну примену, потребна је висока вредност чврстоће и ниска вредност модула еластичности. Поједини термомеханички поступци обраде материјала доводе до повећања механичке чврстоће, али и до пораста модула еластичности. Из тог разлога титанијуму се додају легирајући елементи за стабилизацију β фазе, пошто легуре код којих доминира β фаза у микроструктури, имају ниже вредности модула еластичности, што је значајно за њихову примену у имплантологији [140]. Метали који се најчешће користе за легирање са чистим титанијумом су тантал, ниобијум, цирконијум, бакар и молибден, јер не показују цитотоксичну реакцију у контакту са ћелијама [141,142].

2.3.2. *Функционалност титанијумских танких слојева у инжењерингу ткива*

Инжењеринг ткива је биомедицинска дисциплина која се ослања на ћелијске културе, методе њиховог узгајања, одговарајуће физичко-хемијске принципе и материјале, с циљем стварања функционалних елемената за обнову различитих типова биолошких ткива [143]. Основни циљ ове дисциплине је повезивање биолошке интеграције живих ћелијских линија са материјалима који ће осигурати високу стабилност имплантата за употребу у различитим гранама медицине. У складу са тим, могу се истаћи два паралелна приступа. Први подразумева да живе ћелије имају изворни и самодовољни потенцијал за биолошку регенерацију. Увођење одговарајућих типова ћелија у потпорну матрицу, омогућава пролиферацију и њихово кретање, што доприноси формирању функционалног и организованог ткива. Овај приступ се сматра најједноставнијим и најекономичнијим за биомедицинску примену. Други приступ захтева већи степен контроле над тим како ћелије функционишу у производњи нових и функционалних структура ткива. У том контексту, сматра се да ћелије поседују способност самоуређивања, а слојеви епителних и ендотелних ћелија показују већи степен самоорганизације. На пример, кератиноцити и васкуларне ендотелне ћелије интерагују међусобно снажним адхезионим силама и повезују се са својим ћелијским суседима уз помоћ специјализованих молекула (протеина)[144].

Култивисање ћелија је техника узгајања живих ћелија које живе, размножавају се и обављају метаболичке процесе у *in vitro* условима, уз употребу специјалних хранљивих подлога. Ове подлоге (медијуми) су изотонични раствори електролита који садрже различите састојке, као што су есенцијалне аминокиселине, витамини, серум и глукоза [145]. У области биомедицинске технологије, ћелијске културе омогућавају контролу ћелијске пролиферације и диференцијације, као и могућност повећања броја ћелија од појединачних до више од 10.000

ћелија/ml у контролисаним условима. За припрему ћелијских култура користе се хумана, анимална, туморска и ембрионална ткива, а најчешће се користе епителне ћелије и фибробласти [146].

Историјски развој узгајања ћелијских култура започео је средином 20. века, док је сам концепт одржавања матичних ћелија изолованих из изворног ткива реализован крајем 19. века. Технике узгајања ћелијских култура значајно су напредовале у периоду између 1940. и 1950. године, посебно у истраживањима вирусологије, када је први пут произведена „Salk polio“ вакцина против дечије парализе, коју изазива вирус полиомијелитиса (енгл. *Poliomyelitis*) [147]. Истраживачи са Harvard Универзитета су добили Нобелову награду из области медицине 1954. године за успешан развој и комерцијалну употребу ове вакцине, добијене методом развијања вируса из ћелијских култура бубрега групе примата - човеколиког мајмуна. Узгајање ћелијских култура изолованих из одређеног ткива у *in vitro* условима спроводи се под строго контролисаним лабораторијским условима, који подразумевају праћење различитих параметара како би ћелије могле да опстану у окружењу које имитира живи организам. Данас се често користе специјални инкубатори за узгој ћелија, јер подешавањем температуре, степена влажности и нивоа угљен-диоксида у контролисаним и стабилним условима, омогућавају оптималан раст ћелија. Уопштено, температура може бити подешена у распону од 28 °C (за ћелије инсеката), до 37 °C (код ћелија сисара), са нивоом угљен-диоксида у интервалу између 5% и 10%, док поједини инкубатори поседују инсталацију и за контролу нивоа кисеоника.

Степен успешности ћелијске интеграције у инжењерингу ткива зависи од подобности ћелија и одговарајуће ћелијске адхезије за дати материјал, који служи као потпорна структура за добар раст ћелија. Биохемијске информације се тада могу анализирати као што су површинске реактивне групе које могу поспешити или смањити пријањање на подлогу материјала и активирати рецепторе ћелијских мембрана. У вези са тим, просторно окружење ћелије и њихово усмеравање у специфичне облике укључује постојање контакта са подлогом, хемијског градијента између подлоге, ћелијског монослоја и механичке чврстоће. Материјали који испуњавају ове захтеве су метали, биоактивне керамике, ресорптивни полимери, модификовани природни материјали и композитни материјали који су у последње време од највећег интереса за испитивање. Постоје два потенцијална недостатка када је у питању употреба металних материјала у форми биоматеријала, а то су степен корозије и некомпатибилност појединих метала у биолошком смислу. С обзиром да физиолошке течности у људском организму садрже оксиде као хемијске врсте, корозивна разградња метала може да се јави као нежељени ефекат. Познато је да су гвожђе и челик склони корозији у присуству воде и кисеоника [148], док су хром, никл и титанијум метали који су отпорни на ову врсту електрохемијског процеса. Поред тога, важан фактор за ћелијску интеграцију представља негативно наелектрисање површине попут стакала и метала који показују високу вредност површинске енергије погодне за везивање ћелија.

Титанијум и његове легуре, се сматрају материјалима отпорним на корозију, јер у контакту са људским течностима показују висок степен инертности захваљујући способности титанијума да спонтано формира оксидни слој који пасивизује материјал и делује као заштитна баријера [149]. Од различитих техника које су доступне за модификацију површине, физичка метода депоновања из парне фазе се показала као најпрецизнија за површинску обраду наношењем жељеног материјала на металну подлогу у форми танког слоја [32][130]. Титанијумски танки слојеви представљају обећавајуће материјале за површинску модификацију и примену у виду металних имплантата, због њихове хемијске стабилности, ниског коефицијента трења, отпорности на корозију и биокомпатибилности. У табели 2.3. су приказани најчешће коришћени материјали у форми танких слојева за биолошка испитивања добијени различитим техникама депоновања.

Табела 2.3. Танки слојеви, методе њиховог добијања и антибактеријски одговор према објављеним литературним изворима.

Референца	Танки слојеви	Метода депоновања	Ћелијски одговор
Lee, Liou and Duh [150]	Zr/Cu/Al-Ag-N	DC распршивање	99,999% заштита материјала против <i>E. Coli</i> и <i>S. Aureus</i>
Wojcieszak et al. [151]	Cu-Ti	Распршивање у магнетном пољу	Бактеријска и фунгицидна заштита
Stranak et al. [152]	Ti-Cu	Магнетрон распршивање високе снаге	Ослобођени јони Cu спречавају бактеријску активност (модификација имплантата)
Ditta et al. [153]	TiO ₂ , CuO/TiO ₂ , CuO	CVD у атмосфери ваздуха и сол-гел процес	Материјали са антивирусном активношћу (као премази у прехранбеној индустрији)
Liu, He, Xue and Ding [154]	Ag наночестице/PVA композитни материјали	Депоновање из течне фазе на ротирајућој подлози од стакла	Заштита животне средине, добра антибактеријска заштита против <i>E. Coli</i>
Balasubramanian Subramanian [155]	Zr ₄₈ Cu ₃₆ Al ₈ Ag ₈	Магнетрон распршивање на нерђајућем челику	Студије цитотоксичности над L929 ћелијама су показале нецитотоксичност ових превлака

3. Поглавље

МОТИВ РАДА И ЦИЉЕВИ

Због чињенице да танки слојеви поседују својства која су супериорна у односу на комадни материјал, јавила се идеја за развој и производњу материјала који су засновани на титанијуму, користећи технике које би биле једноставне за употребу и финансијски доступне. С друге стране ради побољшања својстава полазних танких слојева депонованих на силицијумским подлогама, било је неопходно пронаћи методу за модификацију њихове површине, што би довело до добијања уређених површинских структура. Као метода која испуњава све потребне захтеве, изабрана је и примењена метода модификације ласерским зрачењем са ултра-кратким импулсима у пико- и фемтосекундном временском домену. Главни фокус истраживања је допринос бољем разумевању сложених фотохемијских и фотофизичких процеса који настају као резултат интеракције ласерског зрачења са чврстим металним узорцима. У циљу стварања специфичних биоактивних површина, дејством ласерског зрачења модификовани су хемијски састав и морфологија депонованих танких слојева у смислу формирања оксида на контактним површинама, с намером оптимизације интеракције са биолошким препаратима, али и стварања одговарајућих легура у потповршинском слоју, што доприноси побољшању механичких својстава анализираних материјала.

Главни мотив овог истраживања је мултидисциплинарне природе, усмерен на испитивање материјала који би ласерском модификацијом могли постати биоактивни и функционални за интеграцију ћелијских култура анималних и хуманих фибробласта. У том контексту, истраживање у оквиру ове дисертације обухвата следеће конкретне циљеве:

- Депоновање танкослојних система Ti/Cu/Ti , Ti/Zr/Cu/Ti , $15 \times (\text{Ti/Zr})/\text{Si}$, Ti/Zr/Ti на бази титанијума на силицијумској подлози кристалне оријентације (100). Наведене танкослојне структуре су депоноване коришћењем методе катодног распршивања, где је укупна дебљина слојева била у опсегу од 300 до 500 nm. Слојеви бакра и цирконијума су депоновани у потповршинској области, са дебљином око 10 nm, док је на површини слојева депонован танак слој титанијума (дебљине ~ 10 nm).
- Испитивање процеса модификације депонованих танкослојних структура методом једно импулсног и више импулсног озрачивања ласерским сноповима у пико- и фемтосекундном режиму. С обзиром на чињеницу да ефекат ласерског зрачења на мети зависи од бројних параметара и природе материјала, било је важно испитати могућности рада Nd:YAG и Yb:KGW ласера који су коришћени у експериментима описаним у овој дисертацији. Како наведени танки слојеви имају комплексну микроструктуру и топлотна својства која се разликују од једнослојних Ti, Zr и Cu система, било је веома важно испитати утицај дужине трајања импулса, енергије ласерског зрачења и таласне дужине из IR области електромагнетног спектра зрачења, на својства модификованих структура. Такође, посебна пажња је била усмерена на утврђивање минималних вредности енергије импулса при којима се јављају аблативне промене (праг аблације) током дејства обе врсте ласерских импулса.

- Испитивање услова формирања LIPSS-a са различитом периодичности и променом брзине скенирања током процеса ласерског зрачења. Циљ је био истражити под којим условима ласерски импулси у фемтосекундном режиму могу прецизно модификовати површину и довести до формирања периодичних структура различите периодичности.
- Испитивање потенцијала ласерски модификованих танких слојева као биоактивних површина, односно подлога за биолошке препарате, спроведено је уз употребу анималних L929 мишјих фибробласта и хуманих MRC-5 фибробласта плућа. У првој фази тестирања, анализирана је цитотоксичност металних материјала коришћењем колориметријског теста са тетразолијум солима (МТТ). Испитивање морфологије и адхезије ћелија на површини металних материјала реализовано је применом електронске микроскопије.

4. Поглавље

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ

Метода депоновања танких слојева на бази титанијума за следеће системе: Ti/Cu/Ti, Ti/Zr/Ti, Ti/Cu/Zr/Ti и $15 \times (\text{Ti/Zr})$, као и експериментална метода ласерског озрачивања депонованих танких слојева, представљени су у овом поглављу. Карактеризација депонованих и ласерски озрачених танких слојева извршена је различитим методама које су испитивале морфологију, хемијски састав, структуру и својства квашења површине одређеним течностима. Током интеракције ласерског зрачења са депонованим танкослојним структурама, коришћени су Nd:YAG и Yb:KGW ласери, који емитују зрачење таласне дужине из инфрацрвене области електромагнетног спектра, са пикосекундним и фемтосекундним дужинама трајања импулса. Експеримент је подељен у три целине. Прва обухвата депоновање танких слојева и модификацију њихове површине ласерским зрачењем. У другој је спроведена карактеризација морфолошких и микроструктурних промена насталих услед ласерског озрачивања, док се трећа целина односи на испитивање биокомпатибилности танких слојева на ћелијским линијама анималних фибробласта (L929) и хуманих фибробласта плућа (MRC-5) након деловања фемтосекундних импулса.

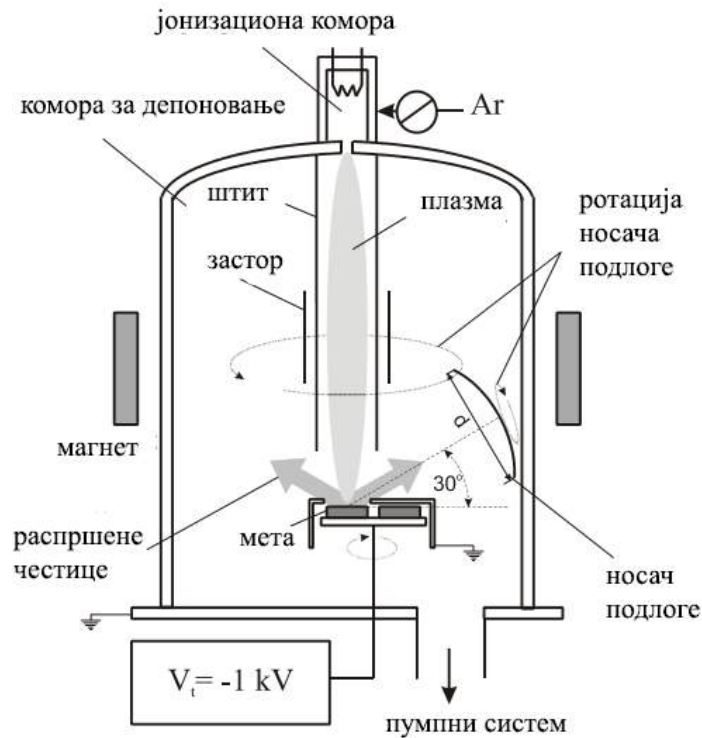
4.1. Методе припреме танких слојева

4.1.1. Физичка метода катодног распршивања

Танки слојеви на бази титанијума су депоновани на монокристалним силицијумским подлогама, коришћењем методе катодног распршивања. У оквиру експеримента коришћене су следеће металне мете: титанијум и цирконијум за системе Ti/Zr/Ti и $15 \times (\text{Ti/Zr})$, те титанијум, цирконијум и бакар за системе Ti/Cu/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti. Депоновање танких слојева вршено је на уређају BALZERS SPUTTRON II у режиму диодног распршивања једносмерним напоном (енгл. *Direct Current – DC*) распршивање. Основна шема уређаја приказана је на слици 4.1.1.

Основни делови уређаја су јонизациона комора, у којој се током процеса јонизације формирају високо-енергетске честице (јони), и комора за распршивање мете и депоновање материјала на одговарајућој подлози. Аргон (99,98%) је коришћен као носећи гас који је посебним вентилом уведен у јонизациону комору. Процесом дифузије аргон прелази из јонизационе коморе у радну комору за распршивање, када долази до изједначавања притиска ($1 \cdot 10^{-1}$ Pa). У јонизационој комори је смештено влакно од торијум-волфрамске жице кроз коју протиче струја јачине од 70 А до 90 А. Проласком струје кроз влакно долази до емисије електрона који се сударају са атомима гаса аргона, што доводи до стварања јонских врста у процесу јонизације. Како се јонизациона комора заједно са влакном налазе на позитивном

потенцијалу од 30 V до 50 V), формирано позитивно наелектрисани јони аргона се крећу кроз узан отвор на дну јонизационе коморе и улазе у комору за распршивање. Спољни магнети контролишу путању јона аргона, усмеравајући их ка носачу мете који се налази на нултом потенцијалу. Као резултат јонизације гаса, који у процесу судара интерагује са материјалом мете, формира се стуб плазме дуж осе коморе. Контрола параметара плазме је од кључне важности за постизање жељеног квалитета танког слоја. Поред тога, да би се одржали радни услови при депоновању, унутар коморе се одржава високи вакуум од $p = 5,5 \times 10^{-4}$ Pa.



Слика 4.1.1. Шема уређаја за депоновање BALZERS BA 510 Automatic [30,156].

Танки слојеви су депоновани на плочицама монокристалног силицијума р – типа кристалне оријентације (100). Пре постављања у комору за депоновање, плочице су очишћене у разблаженој флуороводоничној киселини, а затим испране у дестилованој води, ради уклањања оксида и честица нечистоћа са површине. Овакав процес припреме подлоге примењује се како би се осигурала добра адхезија танког слоја/подлоге, с циљем формирања квалитетних танких слојева на Si подлогама. У табели 4.1. су приказани параметри депоновања, те дебљине појединачних металних слојева у испитиваним структурама.

Табела 4.1. Параметри депоновања испитиваних танких слојева.

Мете за распршивање	U [kV]	I [A]	t [min]	v_d [nm/s]	d [nm]
Ti	0,5	0,7	37,0	0,13	280
Cu	1,2	0,5	1,0	0,25	10
Zr	1,2	0,5	1,2	0,25	10

4.1.2. Ласерски системи коришћени за модификацију танких слојева

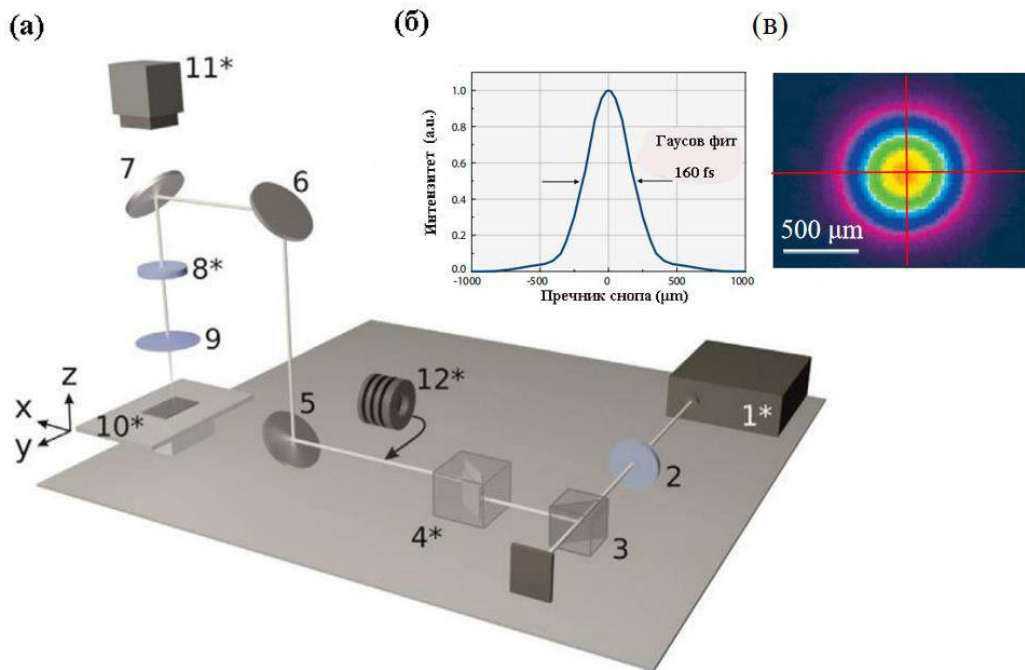
За проучавање интеракције ласерског зрачења са депонованим танкослојним структурама коришћени су Nd:YAG и Yb:KGW Pharos ласерски системи. Системом ласерских сочива постигнуто је фокусирање снопа које је било усмерено ка површини мете. Сочиво и мета су били смештени у специјалне металне носаче који су омогућили прецизно померање мете у x и y - правцу. Поред тога, коришћени системи омогућавају адекватно подешавање излазних параметара ласерског зрачења, који одређују механизме преноса енергије на озрачени материјал и утичу на модификацију површине, као и на промену својстава чврсте мете након деловања снопа ласерског зрачења.

Yb: KGW Pharos импулсни ласер

Pharos је интегрисани фемтосекундни ласерски систем високе просечне снаге који је развијен у Институту за истраживање и технологију у Хераклиону, у Грчкој. Међу различитим материјалима који чине активну средину ласерског система, итербијум (Yb) допиран калијумом, гадолинијумом и волфрамом (KGW) чини овај систем стабилнијим због добре топлотне проводљивости ових материјала. Овај ласер се састоји од диодне пумпе, интегрисаног осцилатора и појачивача који може да испоручи енергију импулса минималне вредности од 1,5 mJ и излазну снагу од 20 W. Поред тога, излазни параметри ласерског снопа који се могу подесити укључују: време трајања импулса (у опсегу од 160 fs – 20 ps) и учесталост понављања ласерског импулса (1 kHz – 1 MHz). У табели 4.1.3. су приказани излазни параметри Yb:KGW ласера који су коришћени у процесу озрачивања Ti/Zr/Ti, 15 × (Ti/Zr) и Ti/Cu/Ti танких слојева, а на слици 4.1.2. је приказана шема ласера коришћеног у експерименталном раду.

Табела 4.2. Излазни параметри ласерског снопа Yb: KGW Pharos SP lasera

Ласерски параметри	Карактеристике импулса
таласна дужина (nm)	1026
време трајања импулса (fs)	160
излазна енергија импулса (mJ)	1,5
структура мода	мултимодни излаз TEM ₀₀
учесталост импулса (kHz)	1
пречник снопа (μm)	~ 58

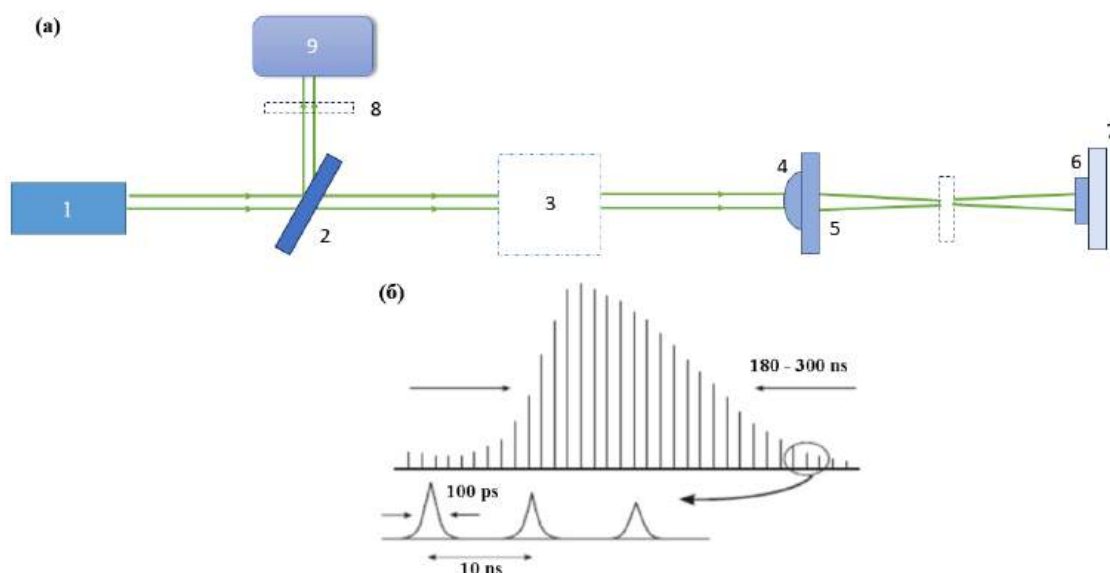


Слика 4.1.2. Шема експерименталне поставе за фемтосекундну ласерску модификацију испитиваних танкослојних структура. (а) 1* - извор таласне дужине 1030 nm, 2 - полуталасна плоча за промену смера поларизације упадног зрака, 3 - поларизациони разделник, 4- атенуатор, 5,6 и 7 - огледала, 8* - покретна полуталасна плоча, 9 - сочиво, 10 - покретно постоље по x, y, и z осима са носачем узорка, 11 - CCD камера, 12* - ласерски мерач снаге са термоелементом као сензором. Звездице поред бројева означавају контролу ласерског снопа помоћу рачунара. (б) Гаусов профил расподеле интензитета ласерског снопа и (в) мапа профила снопа далеког поља на 1 kHz [157].

Nd:YAG импулсни ласер

Nd:YAG су полупроводнички ласери са чврстим извором који као извор зрачења користи кристал итријум алунијум граната (YAG) (енгл. *Neodymium-Yttrium-Aluminium-Garnet* неодијум итријум-алуминијум-гранат $Y_3Al_5G_{12}$), допирану атомима неодијума (Nd^{+} у облику Nd_2O_3). Паралелно са кристалом је позиционирана криптонска лампа са лучним пражњењем на високом притиску. Саставни елементи ласера су смештени у жиљној тачки елиптичног рефлектора где се емитована светлост из криптонске лампе преноси на кристалну шипку [156]. Инверзна насељеност енергетских нивоа се постиже у јону неодијума када долази до стимулисане емисије ласерског зрачења. Стимулисана емисија представља процес у којем упадни фотон одређене фреквенције интерагује са побуђеним електронима, подстичући их да пређу у ниже енергетско стање, при чему емитују други фотон који има исту фреквенцију, фазу и смера као упадни фотон.

У експерименталном делу проучавања интеракције ласерског зрачења са испитиваним танкослојним системима, коришћен је модел Nd:YAG Ekspla S1212P ласера, који ради у импулсном режиму. Кључне компоненте за континуалне као и импулсне режиме рада овог ласера су мод брава (Модел 352) и Q-прекидач (Модел 351). Експерименти су изведени коришћењем типичне поставке за ласерско озрачивање која је приказана на слици 4.1.3.

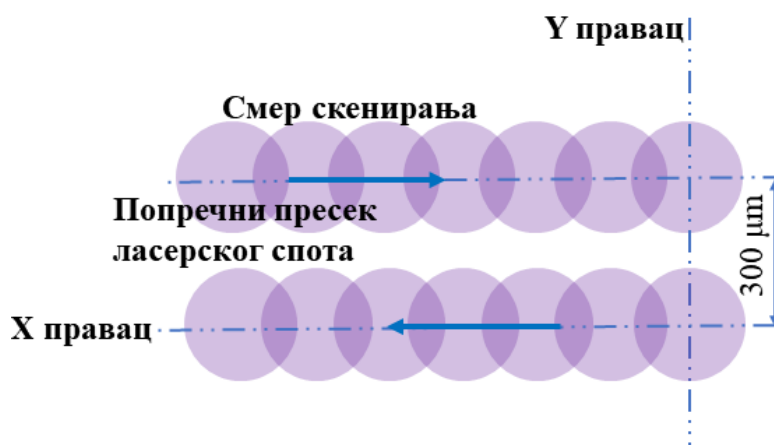


Слика 4.1.3. (а) Шема експерименталне поставке за озрачивање испитиваних танкослојних система Nd:YAG ласером: (1) ласер, (2) огледало, (3) мерач енергије, (4) сочиво, (5) држач сочива, (6) мета, (7) држач мете, (8) атенуатор, (9) фотодиода. (б) Временски дијаграм излазног импулса при симултаном деловању мод браве и Q - прекидача код Nd:YAG ласера.

Ласерска модификација површине постигнута је линеарно – поларизованим дефокусираним ласерским импулсима при вредностима параметара приказаних у табели 5.1.2. Жижна даљина коришћеног конвексног сочива је била 152 mm, при чему су узорци били постављени 5 cm иза жишне даљине за постизање шире области озрачивања. Ласерски сноп је био усмерен нормално на површину узорака, а покривао је површину од 5×5 mm са константном брзином скенирања од 300 $\mu\text{m/s}$ дуж x – осе и са кораком дуж y – осе од 300 μm . Избором ових параметара постигнуто је преклапање два суседна ласерска снопа од 75% у циљу добијања периодичних линија (слика 4.1.4).

Табела 4.3. Излазни параметри ласерског снопа ND:YAG ласера

Ласерски параметри	Карактеристике импулса
таласна дужина (nm)	1064
време трајања импулса (ps)	150
излазна енергија импулса (mJ)	5
структура мода	мултимодни излаз TEM ₀₀
учесталост импулса (Hz)	10
пречник снопа (mm)	~ 10



Слика 4.1.4. Мапа путање преклапања ласерских импулса током процеса озрачивања.

4.2. Методе карактеризације танких слојева

4.2.1. Сканирајућа електронска микроскопија

Сканирајућа електронска микроскопија (енгл. *Scanning Electron Microscopy* - SEM) је техника електронске микроскопије код које се увећана слика узорка формира сканирањем његове површине, коришћењем добро фокусираног снопа електрона. Када фокусирани електронски снап дође до површине узорка могу се јавити различите интеракције. У судару примарних електрона са површином узорка, неки електрони могу бити повратно расејани, може доћи до побуђивања секундарних електрона као и до емисије карактеристичних X - зрака. За формирање увећане слике узорка најчешће се користе секундарни електрони. Ова врста електрона настаје као резултат нееластичних судара у интеракцији упадног снопа и електрона узорка. Број секундарних електрона који се могу детектовати, а самим тим и интензитет сигнала, зависе од неколико фактора:

- Карактеристике примарног снопа (енергија и струја примарних електрона). Сноп електрона веће енергије има тенденцију да произведе више секундарних електрона због повећане дубине продирања и запремине интеракције унутар узорка.
- Својстава материјала за анализу. Хемијски састав, густина и топографија узорка имају утицај на генерисање секундарних електрона.
- Интеракције између примарног електронског снопа и површине узорка. Упадни угао и густина струје снопа утичу на ову интеракцију.
- Карактеристике детектора – Детектори са већом ефикасношћу могу детектовати више секундарних електрона, обезбеђујући бољи квалитет слике.

SEM-EDS (енгл. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS) техником испитиване су морфолошке промене површине танких слојева као и расподела појединачних елемената у слоју пре и после модификације узорака ласерским зрачењем. Коришћен је FESEM, FEI

SCIOS 2 Dual Beam микроскоп, у условима радног напона од 10 kV. Пре анализе, узорци Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti су након култивисања ћелијских линија препаравани танким слојем злата како би се повећала проводљивост узорка и добио бољи квалитет микрофотографија.

4.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија (енгл. *Transmission Electron Microscopy* - TEM) је техника електронске микроскопије у којој се електронски сноп пропушта кроз ултра танак узорак. Интеракција електрона са узорком резултује у формирању слике која се затим увећава и фокусира у уређају за добијање слике, најчешће на флуоресцентном екрану и слоју фотографског филма, или се детектује помоћу сензора попут CCD камере (енгл. *Charge-Coupled Device*). TEM анализа омогућава добијање слике са веома високом резолуцијом, због чега пружа могућност испитивања јако ситних детаља, попут низа атома. Ова техника се користи за детаљну морфолошку анализу, али и за добијање кристалографских информација, као што је детекција дефеката на атомском нивоу и испитивање уређења атома у узорку, те за микроаналитичку карактеризацију (анализа хемијског састава) различитих врста материјала.

Слика која се добија помоћу трансмисионог електронског микроскопа настаје као резултат расејања електрона приликом проласка кроз узорак и представља 2D пројекцију унутрашње структуре материјала. За добијање информација овом методом неопходно је да узорци буду довољно танки да пропусте што већи број електрона из електронског снопа, а оптимална дебљина је до 100 нанометара. Квалитет слике зависи од резолуције (моћи разлагања) микроскопа, која је дефинисана енергијом односно таласном дужином упадног снопа електрона по следећој једначини:

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (12)$$

где је λ - де Брољева таласна дужина електрона, а NA - нумеричка апертура система (уређаја). У зависности од енергије снопа електрона и примењеног радног напона, TEM уређаји се могу поделити на конвенционалне и високо-резулционе (енгл. *High Resolution TEM* – HR-TEM). Конвенционални TEM микроскопи углавном користе убрзавајући напон испод 200 kV, док високо-резулциони раде са напоном од 200 kV и више. Захваљујући томе, HR-TEM уређаји могу постићи резолуцију од 0,1 - 0,2 нанометра (видети једначину 13), чиме се омогућава директно посматрање атомске структуре узорака.

За TEM анализу Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева коришћен је микроскоп FEI Talos F200X (Институт за нуклеарне науке „Винча“, Београд), са максималним радним напоном 200 kV и резолуцијом 0,12 nm. Микрофотографије су снимљене помоћу CCD камере, резолуције 4096×4096 пиксела, коришћењем софтверског пакета „User Interface“. Морфолошка и микроструктурна анализа депонованих и ласерски модификованих слојева добијена је конвенционалном TEM микроскопијом, док је HR-TEM анализом одређен фазни састав и дефинисана структура узорака на атомском нивоу. Поред микрофотографија добијених коришћењем микроскопије светлог поља, у тези су представљене и STEM - HAADF микрофотографије, те EDS линијски профили и STEM - EDS просторне расподеле (мапе) присутних хемијских елемената. За испитивање кристалне структуре узорака коришћена је метода електронске дифракције са одабране површине (*Selected Area Electron*

Diffraction – SAED), заједно са Фуријеовим трансформацијама (*Fast Fourier Transform – FFT*) са одговарајућих HR-ТЕМ микрфотографија. Слојеви су анализирани у попречном пресеку, а за припрему узорака коришћена је конвенционална метода припреме чврстих узорака за ТЕМ анализу. Дебљина узорака је механичким полирањем смањена на $\sim 100 \mu\text{m}$, а узорци су затим бомбардовани јонима Ar^+ у уређају GATAN PIPS-691 Ion-Miller. Коришћена су два јонска снопа, убрзавана напоном од 5 kV и усмеравана на узорак под углом од 4° у односу на нормалу на површину узорка.

4.2.3. Микроскопија атомских сила

Микроскопија атомских сила (енгл. *Atomic Force Microscopy - AFM*) је моћна техника за снимање 3Д приказа површине узорка на нанометарској скали. У основи уређаја се налази сонда за коју је причвршћен носач са иглицом која може бити величине до неколико нанометара. Снимање се одвија скенирањем површине узорка уз помоћ сонде. Врх игле се помера, а променом положаја носача, услед интеракције између иглице и површине узорка, региструју се површинске карактеристике (као што су јаме и избочине на површини), те се формирају слике. АФМ микроскопи најчешће раде у контактном режиму, у којем сонда са врхом игле сукцесивно додирује површину узорка константном силом и вертикална промена положаја сонде претвара се у аналогну слику топографије. Ласерски снап детектује вертикално померање сонде, а рефлектовани зрак се детектује помоћу четири позиционо осетљива фотодетектора, који реагују на померање полуге.

АФМ микроскопијом је анализирана топографија Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева пре и после ласерске модификације. Површине узорака су пре снимања припремљене у уређају за уклањање органских нечистоћа, у атмосфери јона. АФМ слике су снимане у вибрирајућем режиму рада (енгл. *Tapping Mode*) на Quesant микроскопу у радном режиму наизменичног контакта стандардне силиконске сонде (Q-WM300, константне силе од 40 N/m) са површином узорка. АФМ слике су анализирани софтверским пакетом „Gwyddion“ [158].

4.2.4. Оптичка профилометрија

Промене у висини површинских неправилности као што су удубљења, микропукотине и испупчења дефинишу храпавост материјала, која се може испитивати техником профилометријске анализе. Оптичка профилометрија је бесконтактна техника мерења површинских својстава високе прецизности. За карактеризацију површине узорака и анализу храпавости, најчешће се користи параметар средње храпавости, R_a . Овај параметар описује просечну апсолутну вредност одступања неравнина површине дуж одређене дужине:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (13)$$

где је L дужина праве линије у одабраној области за процену параметра храпавости. Снимање слика у овој докторској дисертацији је одрађено бесконтактним профилометром Zygo 7300, SWLI Optical Profiler. Предност бесконтактне профилометрије је у томе што је метода

недеструктивна јер се не нарушавају површинска својства узорка у току снимања. Принцип рада профилометра је заснован на интерференцији светлости између снопа који се рефлектује од референтне површине и снопа који се добија од испитиване површине узорка. Оба снопа се усмеравају на камеру, где долази до интерференције, стварајући јединствену слику са истакнутим тамним и светлим деловима, који одражавају структуру испитиване површине. Добијене слике су анализирани помоћу програмског пакета „MetroPro“ где су одређени параметри попут површинске храпавости R_a као и димензије специфичних морфолошких структура формираних услед деловања ласерског зрачења [159].

4.2.5. Фотоелектронска спектроскопија изазвана X зрачењем

Једна од најзаступљенијих спектроскопских техника за проучавање хемијског састава површине чврстих материјала је фотоелектронска спектроскопија изазвана X – зрачењем (енгл. *X - ray photoelectron spectroscopy* - XPS). XPS метода се убраја у површински изузетно осетљиву методу, која даје информације у првих 3 – 5 nm, мерене у односу на површину узорка. Принцип рада методе се заснива на фотоелектричном ефекту. Када се анализирани материјал изложи X зрацима енергије $h\nu$, може доћи до потпуне предаје енергије електрону у атомској орбитали и до његове емисије са површине материјала. Да би дошло до фотоелектричног ефекта, потребно је да енергија упадног фотона буде већа од енергије везе ($E_{\text{везе}}$) електрона у атому. Избачени електрон из атомске орбитале пролази кроз материјал и долази на површину где превазилази површинску баријеру да би је напустио. Најмања енергија коју је потребно довести електрону да би дошло до превазилажења површинске баријере, назива се излазни рад (ϕ). Кинетичка енергија избачених електрона у тренутку детекције износи [160]:

$$E_k = h\nu - E_{\text{везе}} - \phi \quad (14)$$

где је ϕ - излазни рад спектрометра и реда је неколико eV. Тако се мерењем кинетичке енергије емитованих електрона и познавањем излазног рада спектрометра и енергије упадног X – зрачења, може одредити енергија везе електрона, а самим тим и идентификовати елементи присутни у узорку. XPS спектар се најчешће представља као зависност броја детектованих електрона (y – оса) од њихове енергије везивања (x – оса). Сваком елементу одговара карактеристични скуп XPS линија од којих свака одговара енергијама везе електрона у атому, тј. електронској конфигурацији елемената. Поред квалитативне карактеризације, овом методом се може урадити и квантитативна анализа где је број регистрованих електрона у сваком од карактеристичних пикова директно повезан са количином елемената у запремини која је озрачена.

Мерења XPS спектра је обављена на уређају „SPECS“ који поседује XP50M извор X – зрачења и RHOIBOS 100/150 анализатор. Као извор зрачења користила се AlK α линија (1486, 74 eV). Притисак у комори за анализу је у току снимања био $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. У току анализе коришћен је и електронски топ (извор електрона ниских енергија) који служи као неутрализатор вишка наелектрисања на површини узорка, с обзиром да је током снимања долазило до нагомилавања наелектрисања, што је резултовало у померању фотоелектронских линија. Параметри електронског топа су подешавани тако да је C 1s линија била на положају 284,8 eV. Узорци су чишћени непосредно пред снимање у плазми аргона.

Прегледни спектри¹¹ су снимани у режиму рада FAT 40 (енгл. *Fixed Analyzer Transmission mode* - FAT) у коме анализатор пропушта енергију од 40 eV са кораком од 0,5 eV и временом снимања од 0,2 s по каналу. Високорезолуциони XPS спектри појединачних линија Ti 2p и Cu 2p су снимани у FAT 20 моду са константном енергијом проласка од 20 eV, са резолуцијом од 0,1 eV и временом снимања од 2 s по каналу. Енергијски интервал високорезолуционе XPS линије Zr 3d је скениран у три циклуса са мало дужиим временским интервалом снимања од 4 s по каналу.

4.2.6. Метода за одређивање слободне површинске енергије

Појаве на граничним површинама чврсто/течно се јављају услед различитих међумолекулских сила које делују између молекула чврсте и течне фазе материјала. Једна од значајних површинских карактеристика материјала је слободна површинска енергија (енгл. *Surface Free Energy* – SFE), која се може посматрати као мера афинитета површине одређеног материјала у чврстом стању, према другим материјалима, односно течностима. Слободна површинска енергија се може посматрати као термодинамичка величина која описује стање равнотеже атома у површинском слоју материјала. Ова величина зависи од различитих врста међумолекулских интеракција, као што су оријентационе (између дипола), индукционе (између дипола и индукованих дипола), дисперзионе (Лондонове силе), као и од јонских интеракција. У том контексту, пропорционална је енергији неопходној за раскидање хемијских веза између молекула који чине одређени материјал, по јединици површине (mJ/m²).

Најчешће примењивана метода одређивања површинске енергије чврстих материјала је директним мерењем контактеног угла капљица различитих течности са површином испитиваног материјала. За боље разумевање површинске енергије и њено одређивање коришћена су два модела: Owens Wendt-ов модел (OW) према којем је површинска енергија дефинисана на следећи начин:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (15)$$

где су γ_s^d и γ_s^p дисперзивна, односно поларна компонента референтних течности [161]. Други модел помоћу којег је одређена слободна површинска енергија био је Van Oss - Chaudhury – Good [162]. Површинска енергија према овом моделу је дефинисана следећом релацијом:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p = \gamma_s^d + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (16)$$

где су γ_s^+ и γ_s^- Lewis-киселинска, односно Lewis-базна компонента. У тренутку контакта течности са површином материјала, зависност њихове међусобне адхезије се може приказати следећом једначином:

¹¹ Прегледни спектри обухватају широк опсег енергије (од 0 eV до 1400 eV) везе.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (17)$$

где је θ угао између капљице течности и површине материјала (видети слику 2.11). Вредности површинских енергија за величине γ_L^d , γ_L^- и γ_L^+ су познате за многе течности, а да би се добиле вредности непознатих γ_S^d , γ_S^+ и γ_S^- , потребно је измерити контактне углове површине материјала са капљицама две различите течности.

У овом раду, површинска енергија узорака је одређивана мерењем контактних углова капљица са две течности за танке слојеве озрачене пикосекундним импулсима и са три течности за слојеве озрачене фемтосекундним импулсима. Табличне вредности површинских енергија за референтне течности су приказане у табели 5.1.3.

Табела 4.4. Вредности компонента површинске енергије коришћених течности за израчунавање површинске испитиваних система [163].

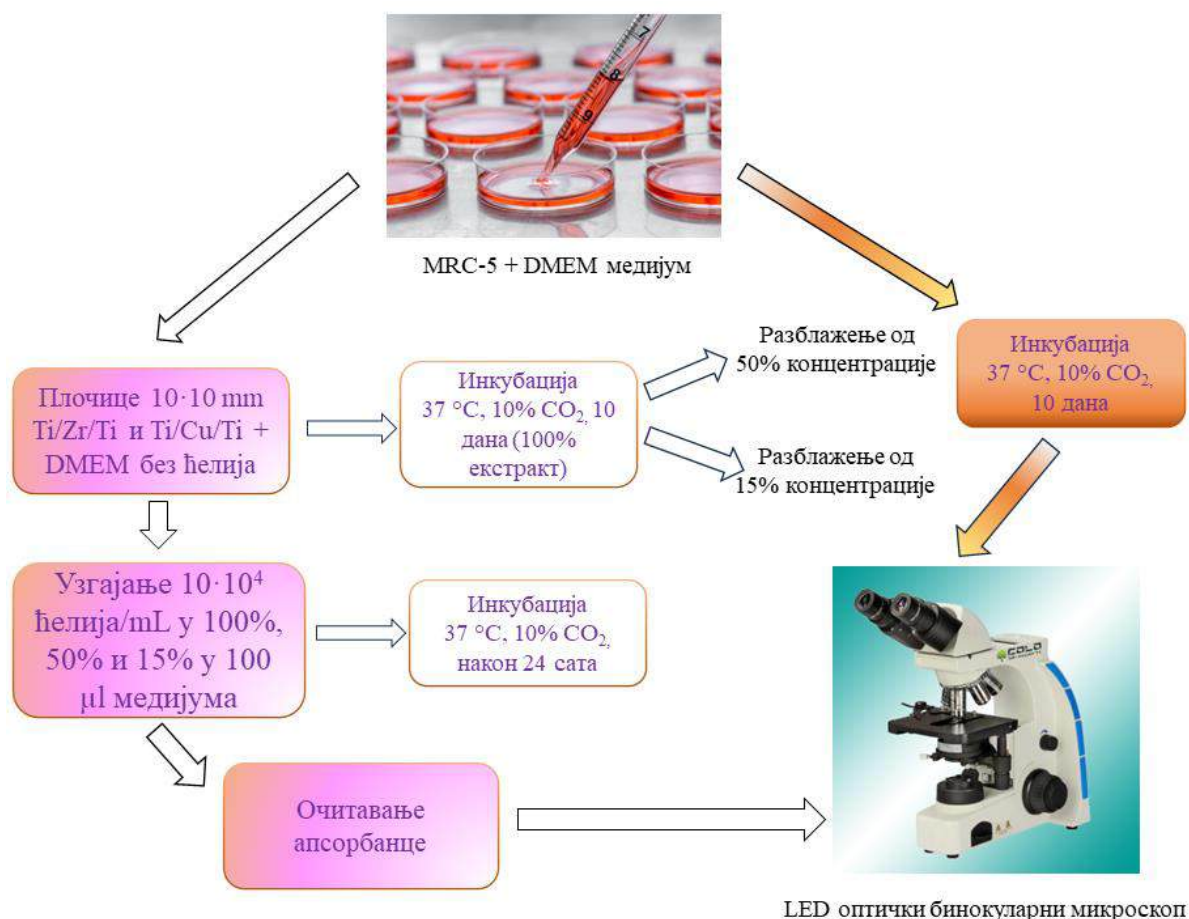
Течност	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^d [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]	γ_L^+ [mJ/m ²]	γ_L^- [mJ/m ²]
Вода	72,8	51,0	21,8	25,5	25,5
Дијодметан	50,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Етилен-гликол	48,0	29,0	19,0	1,29	47,0

4.2.7. *In vitro* испитивање цитотоксичности

На депонованим и ласерски модификованим узорцима Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti испитан је утицај цитотоксичности, као и степен пролиферације хуманих MRC-5 и анималних L929 фибробласта. Биолошки експерименти су урађени *in vitro*, коришћењем МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил тетразолијум бромид) колориметријске технике. Тест пролиферације је квантитативна метода која се користи за мерење вијабилности и способности умножавања ћелија. Метода се заснива на способности ензима-дехидрогеназе вијабилних ћелија да редукују жути МТS (3-(4.5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-karboksimetoksifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolijum)) у љубичасти формазин. Ова реакција се одвија искључиво у живим ћелијама у којима су дехидрогеназе активне. Количина добијеног формазина зависи управо од активних дехидрогеназа, па је добијени формазин сразмеран броју вијабилних ћелија.

MRC-5 хумани фибробласти

За мерење цитотоксичне активности ћелија на системима са танким слојевима Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti, коришћена је индиректна метода. Поступак експерименталног дела рада је приказан и објашњен на слици 4.1.5.



Слика 4.1.5. Шематски приказ поступка MTT теста индиректним методом.

Ћелијске линије MRC-5 (ATCC®, CCL-171TM, Manassas, VA, USA) хуманих фибробласта су засејане у модификованом медијуму (Дулбеков модификовани „Eagle“ медијум (DMEM) (Merck)) са додатком 10% говеђег серума, 4500 mg/L глукозе, 2 mmol/L L-глутамина и антибиотика/антимикотика (Invitrogen™, Grand Island, NY, USA). Ћелије су инкубиране на 37 °C у атмосфери 10% CO₂ у трајању од 10 дана и након тога су посматране помоћу DM IL LED оптичког микроскопа (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany). У другом делу експеримента су по две плочице сваког ласерски модификованог танког слоја Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti и депонованог чистог титанијума (контрола), димензије 10×10 mm, инкубиране са медијумом DMEM без присуства ћелија, под идентичним стерилним условима. Након инкубације, плочице танких слојева су уклоњене, а преостали медијум је посматран као 100% екстракт. За експерименте је коришћен разблажени медијум од 50% и 15% концентрације. Концентрација ћелија од око $10 \cdot 10^4$ ћелија/mL су узгајане у микроплочи са 96 бунарића са 100%, 50% и 15% медијума. Цитотоксична активност је мерена након 24h инкубације мерењем редуције тетразола MTT техником. Апсорбанција је мерена на 540 nm коришћењем

читача микротитар плоча (Tecan, Austria). За експериментална мерења цитотоксичности, коришћене су следеће контроле:

- MRC-5 ћелије узгајане у DMEM без плочица са танким слојевима (на сликама обележено са „ћелије без танких слојева“).
- MRC-5 ћелије узгајане у свежем 100% концентрованом DMEM медијуму (на сликама обележено са „C“).
- MRC-5 ћелије третиране са пириметанилом (на сликама обележено са „P“), за које је цитотоксични ефекат већ испитан [164].

L929 анимални фибробласти

Вијабилност ћелија и испитивање њихове морфологије је одређена на ћелијској линији L929 мишић фибробласта (European Collection of Animal Cell Cultures, Salisbury, UK). Ћелије су узгајане у медијуму (Дулбеков модификовани „Eagle“ медијум (DMEM) (Merck)) са додатком 5% говеђег серума (FBS), 2 mmol/L L-глутамин и пеницилин/стрептомицин-а (Capricorn Scientific, Ebsdorfergrund, Немачка) и одржаване на 37 °C у влажној атмосфери са 5 % CO₂. За потребе експеримента ћелије су припремане коришћењем конвенционалне процедуре-трипсинизације са трипсин/EDTA (енгл. *Ethylenediaminetetraacetic acid* – EDTA) и засејане на претходно стерилисаним узорцима Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti депонованим и ласерски модификованим, као и на чистом титанијуму на микроплочи са 24 бунарића (Sarstedt; Numbrecht, Germany).

Морфологија ћелија је испитана коришћењем сканирајућег електронског микроскопа (FESEM- Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA, USA). Након 24h и 72h ћелије су испиране у претходно загрејаном фосфатном пуферу (енгл. *Phosphate-Buffered Saline* – PBS) и фиксирани са 3% глутар-алдехидом и сушене на ваздуху у времену трајања од једног сата. Након тога, узорци танких слојева су били изложени дехидратацији у етанолу са разблажењима од 30%, 50%, 70%, 90% и 100% током 15 минута при сваком разблажењу. Пре снимања сканирајућим електронским микроскопом, узорци са засејаним ћелијама су били напарени танким слојем злата, у циљу спречавања оштећења ћелијских компоненти. Пролиферација је испитана мерењем активности митохондријалне дехидрогеназе помоћу 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолијум бромид (МТТ раствор). За снимање након 72h ћелијског узгајања, медијум је уклоњен и МТТ раствор је додат у завршној концентрацији од 0,5 mg/ml, а ћелије су затим инкубирани још један сат до развијања љубичасте боје. Након тога, раствор МТТ је уклоњен а ћелије су лизирани помоћу диметил-сулфоксида (енгл. *Dimethyl sulfoxide* – DMSO) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Апсорбанца је прочитана на аутоматском читачу микроплоче на 570 nm таласне дужине (Sunrise; Tecan, Dorset, UK).

Резултати су представљени у виду процентуалних вредности живих ћелија у односу на контролне ћелијске културе засејане на немодификованом титанијуму, узете као 100 % живе ћелије.

Статистичка обрада података за обе врсте ћелијских култура је урађена коришћењем „SPSS“ статистичког пакета [165]. Добијени резултати су представљени средњим вредностима из четири независна експеримента ± средња вредност стандардне грешке (енг. *Standard Error Mean* – SEM). Статистичка грешка резултата је анализирана коришћењем Студентовог т-теста. Добијена вредност која је износила мање од 0,05, сматрана је статистички значајном и обележена је звездом (*).

5. Поглавље

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

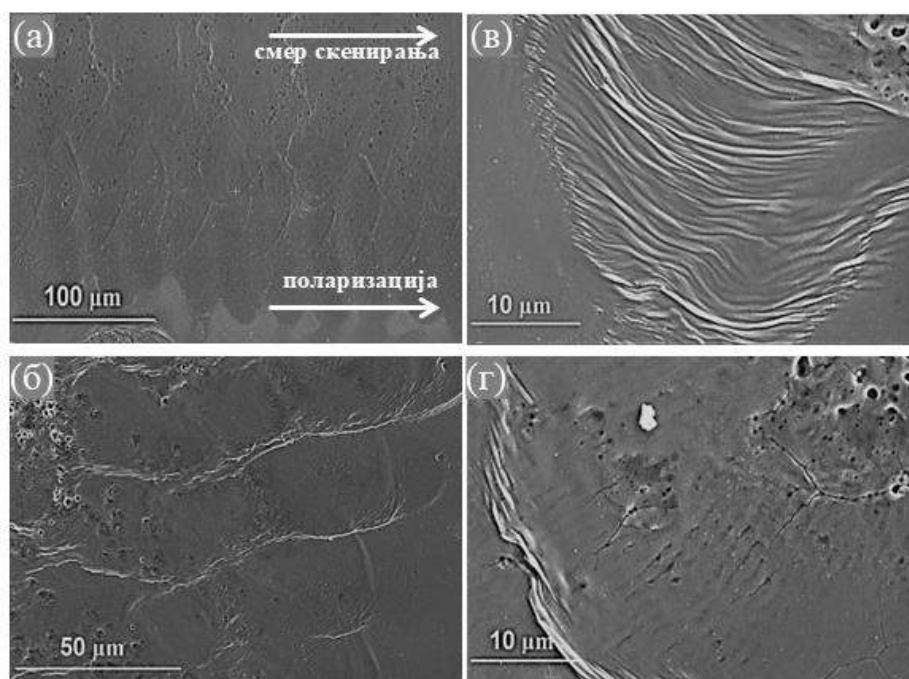
Резултати истраживања танкослојних система Ti/Cu/Ti, Ti/Zr/Ti, Ti/Cu/Zr/Ti и $15 \times$ (Ti/Zr) након депоновања и накнадне модификације ласерским зрачењем су приказани у овом поглављу. Поглавље је подељено у четири целине. У првој целини су представљени резултати модификације ласерским зрачењем Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti танких слојева, који се односе на анализу површине након дејства пикосекундних ласерских импулса коришћењем Nd:YAG ласера. У другој целини су представљени резултати анализе површине $15 \times$ (Ti/Zr) вишеслојног система, након деловања фемтосекундних ласерских импулса у статичком и динамичком режиму. Морфолошке промене изазване под дејством једно-импулсног ласерског зрачења $15 \times$ (Ti/Zr) танког слоја изведене су при различитим енергијама импулса, у интервалу енергије импулса од 10 - 17 μJ . LIPSS структуре су формиране у динамичком режиму при различитим брзинама скенирања и оријентацији смера ласерске поларизације. У трећој целини овог поглавља представљени су резултати морфолошке карактеризације и промена хемијског састава Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti система, као и ефекат потповршинских слојева бакра и цирконијума на формирање биоактивних површина. Такође, у овом делу је детаљно представљена карактеризација LIPSS структура формираних на ласерски уцртаној мрежи деловањем фемтосекундних ласерских импулса. У оквиру четвртог поглавља приказана су испитивања биокомпатибилности Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева на ћелијским линијама анималних фибробласта (L929) и хуманих фибробласта плућа (MRC-5), коришћењем *in vitro* МТТ теста биокомпатибилности.

5.1. Испитивање модификације Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti танких слојева након деловања пикосекундних ласерских импулса

У првој фази истраживања у оквиру ове докторске дисертације изабрана су два танка слоја Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti, депонована поступком катодног распршивања, описаном у поглављу 4.2. Овакав приступ синтезе и накнадне ласерске модификације, где се слој титанијума налази на површини слојева, доводи до стварања биоактивне површине, која утиче на интеракцију са ћелијама и биолошким препаратима (видети поглавље 2.3.). Промене хемијског састава и морфолошке структуре испитиване су методом сканирајуће електронске микроскопије (SEM) са енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (EDS) као и оптичком профилометријом. На тај начин добијена је расподела појединачних компонената танких слојева пре и после ласерског деловања. Методом капљице, у којој су коришћене референтне течности, су измерени контактни углови и одређена је слободна површинска енергија. Овим поступком је одређен афинитет површине посматраних танких слојева према другим течностима. Депоновани и ласерски модификовани слојеви су пре анализирања били иуложени ваздуху, на собној температури, што је резултирало спонтаном оксидацијом површине.

5.1.1. Анализа површинске морфологије Ti/Cu/Ti система

Резултати морфолошке карактеризације Ti/Cu/Ti танког слоја добијени сканирајућом електронском микроскопијом приказани су на слици 5.1.1. Ласерски уцртане шаре на површини узорка су састављене од периодично поновљених морфолошких облика као последица преклапања ласерских импулса. Растојање између ових морфолошких група је око 30 μm , у складу са брзином скенирања коришћеног ласерског снопа од 300 $\mu\text{m/s}$ и фреквенције ласерског импулса од 10 Hz (слика 5.1.1.а). Два типа периодичних структура се јављају као последица интеракције ласерског зрачења са површином узорка, који се могу описати помоћу два различита механизма. Један механизам представља резултат хидродинамичких појава које су одговорне за стварање морфолошких облика, а то се одражава на акумулацију растопљеног материјала на ивицама ласерских зона (слика 5.1.1.б). На ивицама се јављају глатке периодичне структуре које подсећају на наборани материјал услед кретања површинске течне фазе у правцу скенирања ласерског снопа (слика 5.1.1.в). Периодичност структура је у опсегу од 400 – 700 nm, што се може довести у везу са ефектом замрзнутих капиларних таласа. Сличне наборане структуре, раније су добијене на кристалном силицијуму коришћењем пикосекундних импулса, при чему је утврђен механизам заснован на теорији капиларних таласа, који је одговоран за формирање насталих морфолошких облика [15].

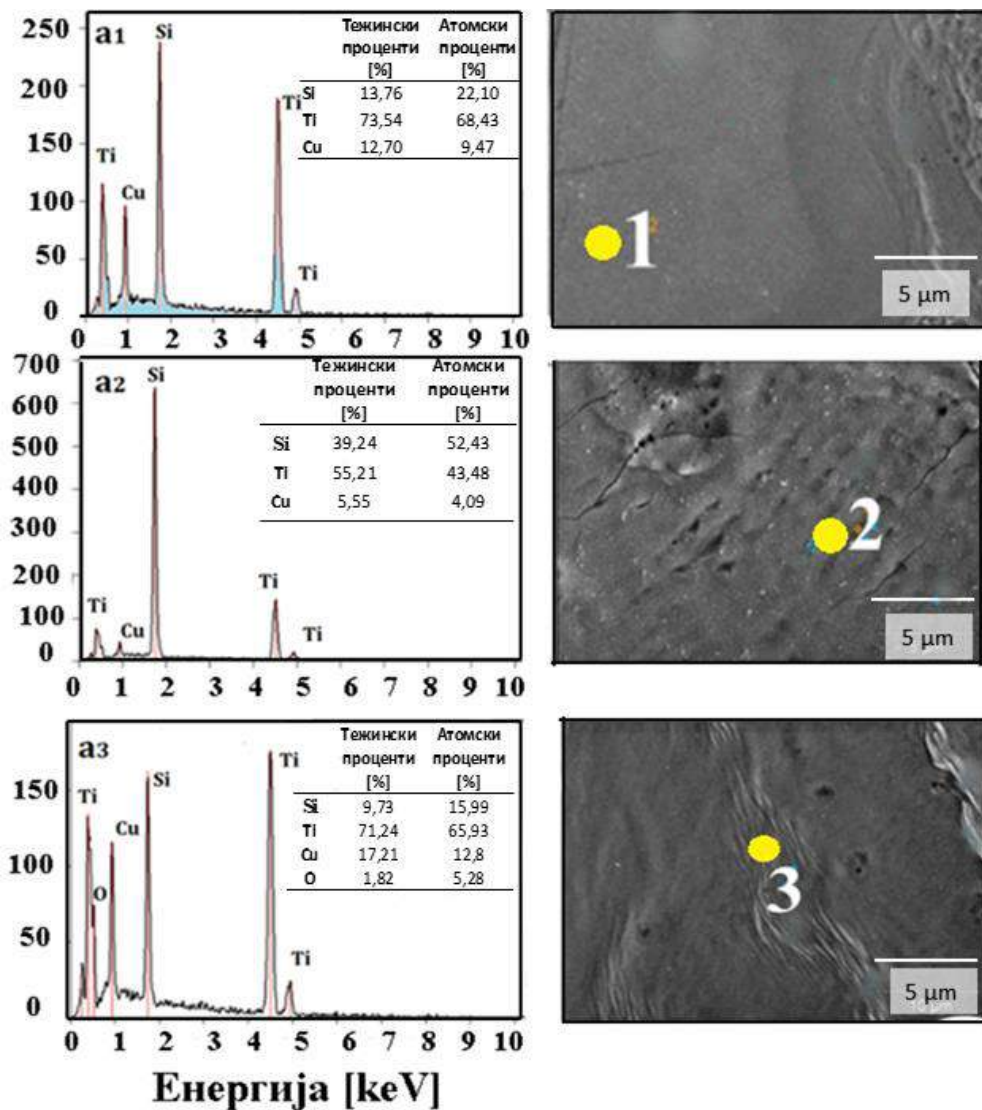


Слика 5.1.1. SEM микрофотографије Ti/Cu/Ti танког слоја након ласерске модификације: а) шири преглед модификоване површине са преклапајућим ласерским траговима, б) приказ сложених морфолошких облика при већем увећању, в) и г) детаљи набораних периодичних структура [166].

На слици 5.1.1.г) приказан је други тип структура, ласерски индукованих периодичних структура (LIPSS), на набораном материјалу. Растојање између периода је око 960 nm, што доводи до закључка да су формиране периодичне структуре ниске просторне фреквенције (енгл. *Low Spatial Frequency* – LSFL). Поред њих, присутне су и LSFL периоде

које су нормално оријентисане на правац поларизације ласерског снопа. Ове периоде настају као резултат интерференције упадног ласерског зрака и расејаног таласа на површини Ti/Cu/Ti узорка [167]. Како се правац поларизације поклапа са смером скенирања ласерског зрачења по површини узорка, оба типа периодичних структура (LSFL и наборане) су исто оријентисане и померају се паралелно са ласерски уцртаном линијом.

На слици 5.1.2. приказана је EDS анализа састава узорка, која одговара површини означеној на одговарајућим микрофотографијама (жуте тачке са обележеним бројевима).



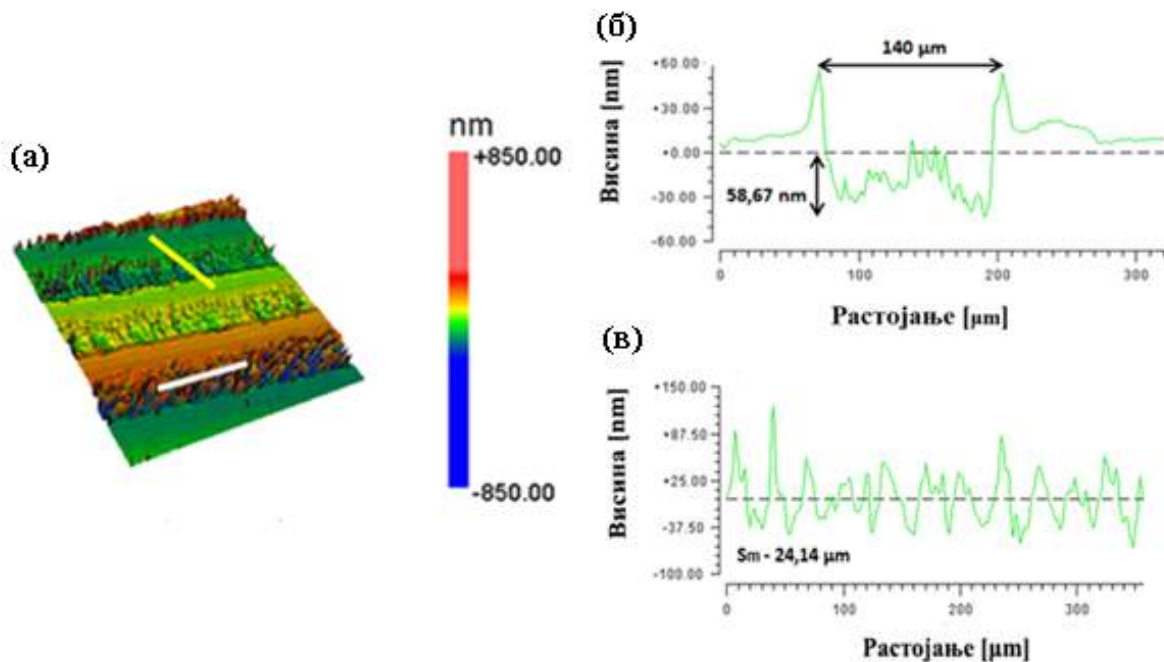
Слика 5.1.2. Енергетски дисперзивна анализа различитих Ti/Cu/Ti система: a₁) немодификовани танак слој, a₂) LSFL периодична структура и a₃) наборана периодична структура. Представљени EDS спектри одговарају саставу површина означених на одговарајућим SEM микрофотографијама жутим тачкама (бројеви 1-3). [166].

На слици под (a₁) је представљен депоновани систем са спектралним линијама присутних елемената и њиховим саставом у виду тежинских и атомских процената. Највећи удео елемената у овом систему потиче од титанијума чији је састав приближно 69%, затим силицијума од 14% и бабра са атомским процентом од 13%. Након ласерске модификације, уочене су значајне промене у саставу компоненти (a₂ и a₃) у односу на депоновани узорак.

Резултат се огледа у промени састава присутних елемената између LIPSS и набораних структура. У LIPSS структурама примећено је смањење садржаја титанијума и бакра за приближно 40 – 50% атомских процената, док је удео силицијума повећан, ово указује да је дошло до аблације материјала у површинском слоју. Смањење титанијума и бакра у узорку се огледа и кроз интензитета линија у EDS спектру (a_2) који су у односу на немодификовани узорак, значајно нижи. На местима где су се формирале наборане периодичне структуре (a_3), уочено је благо повећање атомског удела кисеоника у односу на LIPSS периоде. Линија кисеоника указује на присуство или промене у садржају кисеоника на површини Ti/Cu/Ti узорка и може бити резултат стварања оксида услед уклањања слојева током процеса аблације.

5.1.2. Профилометријска анализа Ti/Cu/Ti танког слоја

Уређајем за профилометријска мерења извршена је детаљнија анализа површине у области оштећења, насталих под дејством ласерског зрачења. Детаљнија морфолошка карактеризација приказана је на слици 5.1.3. у виду профила ласерски исписаних линија на површинама вишеслојног система.



Слика 5.1.3. Топографија површине танког слоја Ti/Cu/Ti након деловања ласерског зрачења: (а) 3D и (б), (в) 2D профили озрачене области. Жута линија са слике (а) означава профил приказан под (б), док бела линија дефинише профил који је приказан на слици под (в) [166].

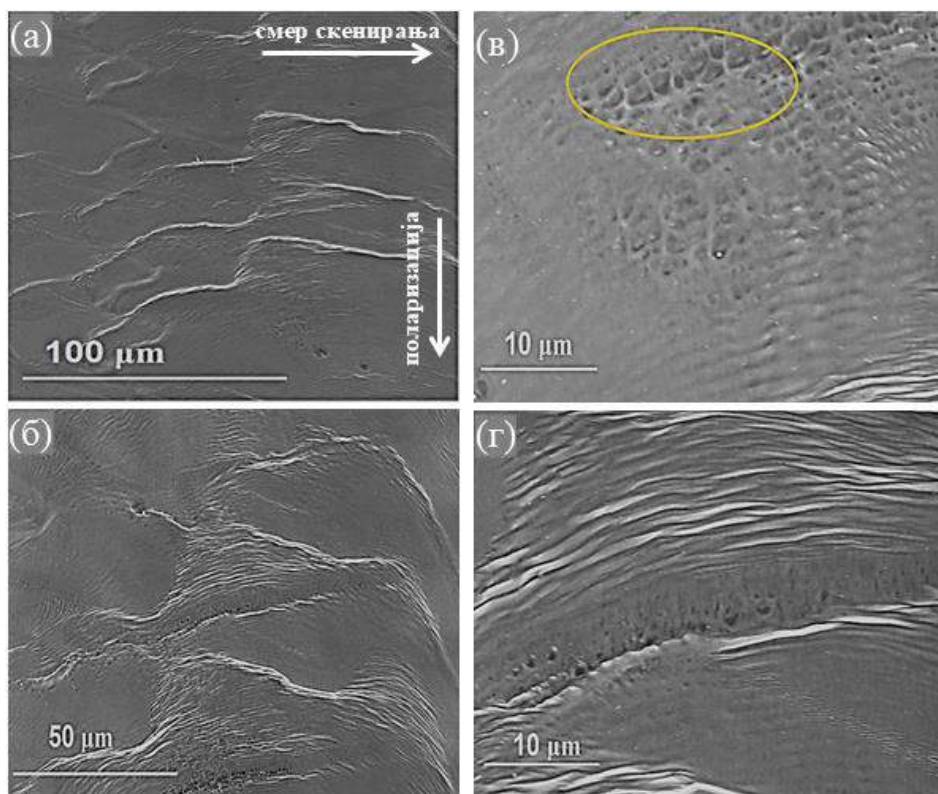
Испитивана је дубина трагова озрачена ласерским сноповима, као и површинска храпавост танког слоја. Резултати анализе су показали јасне промене у топографији испитиваних система након деловања ласерског зрачења. Наиме, нађено је да при енергији импулса од 5 mJ долази до формирања ласерских линија просечне ширине од 140 μm.

Вредност храпавости површине која одговара области слоја између ласерских линија показала је да се храпавост не мења ($R_a = 3 \text{ nm}$) у поређењу са немодификованим слојем и да одговара вредности силицијумске подлоге [139].

За разлику од тога, у ласерски озраченим областима примећују се различите морфолошке карактеристике, које су довеле до повећања средње храпавости површине на приближно 120 nm . Ове промене у морфологији могу се објаснити топљењем материјала уз хидродинамичке нестабилности, као и формирањем ударног таласа, што је резултирало повећањем храпавости и изbacивањем материјала на ободу ласерских зона. 2D профил са слике 5.1.3.(в), дуж ласерски уцртане линије, показује да су периодичне структуре формиране пикосекундним ласерским зрачењем, са просечним размаком између врхова од $24 \mu\text{m}$, што се може повезати са последицом преклапања ласерских импулса. Поред тога, са исте слике се може закључити да су просечна удубљења $\sim 60 \text{ nm}$ ($58,67 \text{ nm}$), што указује на то да су морфолошке промене обухватиле само танак слој, без оштећења силицијумске подлоге.

5.1.3. Анализа површинске морфологије Ti/Cu/Zr/Ti система

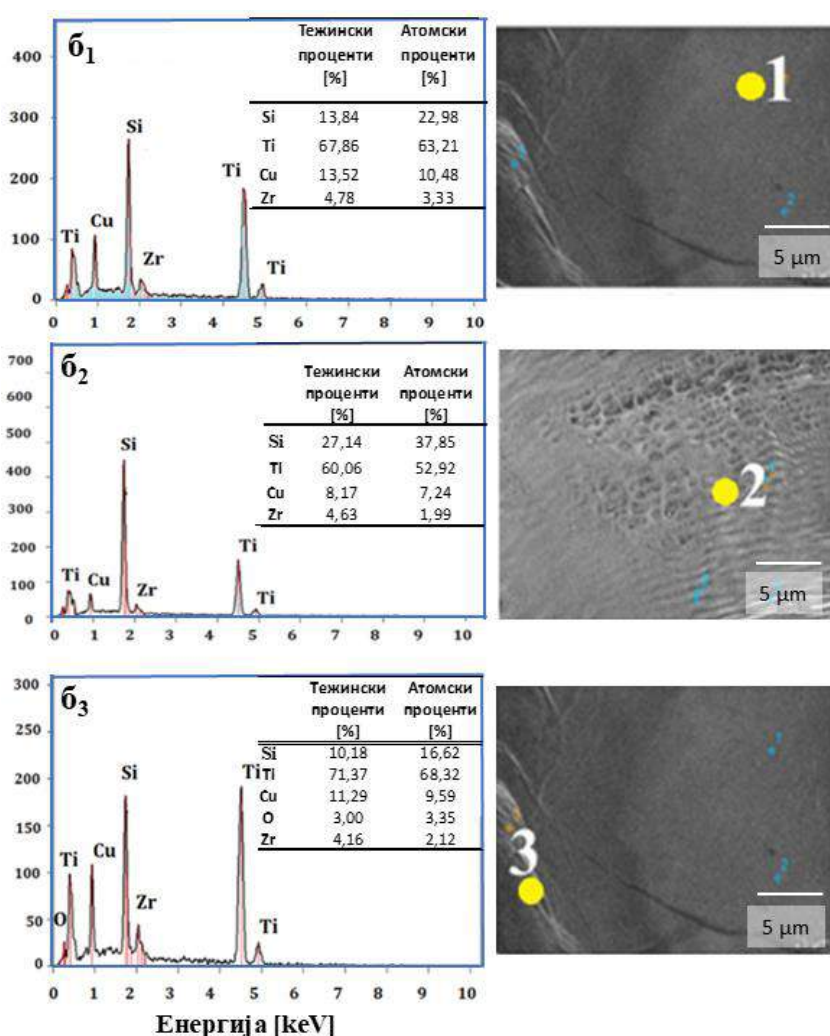
Ласерска модификација вишеслојног Ti/Cu/Zr/Ti урађена је при једнаким условима озрачивања коришћеним код система Ti/Cu/Ti , а морфолошке промене настале услед дејства зрачења су приказане на слици 5.1.4.



Слика 5.1.4. SEM микрофотографије Ti/Cu/Zr/Ti танког слоја након ласерске модификације: а) шири преглед модификоване површине са преклапајућим ласерским траговима, б) приказ сложене морфолошке форме, в) детаљи ћелијске структуре при већем увећању са LSFL г) детаљи набораних периодичних структура [166].

На слици 5.1.4. (а) је приказана SEM микрофотографија површине након озрачивања на којој је смер поларизације ласерског снопа био нормалан у односу на смер скенирања. На овај начин су добијене LSFL структуре чија је периодичност измерена као просечна вредност између више суседних структура, учитавањем слике у „ImageJ“. Периодичност LSFL је мерена у одабраном подручју са слике (в) и износила је око 1030 nm (мања вредност од примењене таласне дужине од 1064 nm). Може се приметити да је формирање LSFL таласа нешто израженије и да су ове структуре бројније у поређењу са системом танког слоја који садржи бакар. Присуство цирконијума, као ултра – танког под-површинског слоја погодовало је креирању LIPSS структура, које настају истим механизмом (интерференцијом упадног ласерског снопа и расејаног таласа са површине узорка) као и код система Ti/Cu/Ti. Поред ових структура, на истој слици се примећује област која подсећа на порозну ћелијску текстуру, која је настала акумулацијом растопљеног материјала горњег слоја титанијума.

На слици 5.1.5. је представљена EDS анализа састава површине Ti/Cu/Zr/Ti узорка пре и након озрачивања пикосекундним импулсима. Одговарајући EDS спектри представљају карактеристичне линије Ti, Zr и Cu депонованих елемената из области означених жутом бојом на SEM микрофотографијама.

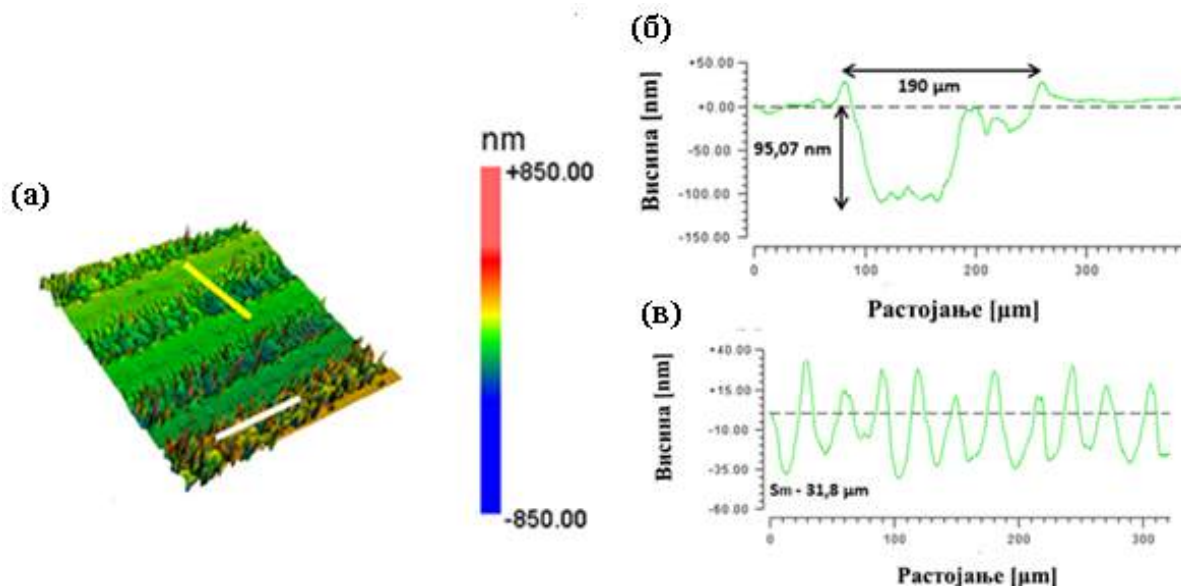


Слика 5.1.5. Енергетски дисперзивна анализа различитих Ti/Cu/Zr/Ti система: б₁) немодификовани танак слој, б₂) LSFL периодична структура и б₃) наборана периодична структура. Представљени EDS спектри одговарају саставу површина означених на одговарајућим SEM микрофотографијама жутиим тачкама (бројеви 1-3). [166].

У систему $Ti/Cu/Zr/Ti$, потповршинска област садржи депоноване слојеве бакра и цирконијума до дебљине од 10 nm. Услед мањег атомског пречника бакра у поређењу са цирконијумом, већи број атома бакра је започео нуклеарни раст при депоновању, што резултује његовом већом концентрацијом у слоју [168]. У складу с тим, EDS спектар депоноване (немодификоване) области, приказан на слици (б1), показује да је удео бакра три пута већи од удела цирконијума (видети табелу поред EDS спектра). Ово значи да је пик карактеристичне линије бакра знатно израженији у спектру, што указује на већу концентрацију бакра у анализираној области. Осим карактеристичних линија бакра и цирконијума, спектар на истој слици приказује присуство титанијума из површинског слоја и силицијума који потиче од подлоге коришћене у току депоновања. Након ласерског озрачивања (слика 5.1.5.б₂), значајно смањење интензитета линија бакра и цирконијума у односу на немодификовани слој указује на аблацију материјала, односно уклањање дела депонованог слоја на местима где су уцртане ласерске линије. Овај феномен је приметан код LSFL и резултује смањењем концентрације бакра и цирконијума у озраченим областима, слично као у $Ti/Cu/Ti$ танком слоју. Поред тога, приметно је благо повећање кисеоника до 5 ат.% код набораних периодичних структура (б₃). Ова промена указује на формирање оксидних врста титанијума, највероватније као резултат термичких ефеката ласерског зрачења, које доводи до оксидације титанијума на површини. Такав процес може играти важну улогу у модификацији хемијске реактивности и биокомпатибилности површина третираних ласером.

5.1.4. Профилметријска анализа $Ti/Cu/Zr/Ti$ танког слоја

Површински линијски профили снимљени су на оптичком профилметру прецизним подешавањем параметара у опсегу микро- и нанометарске скале и представљени на слици 5.1.6.

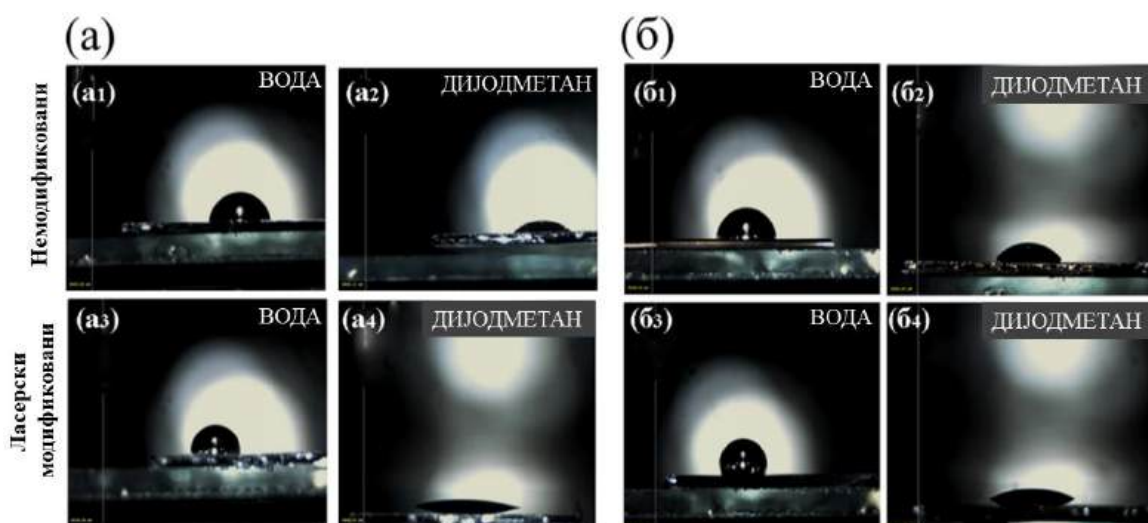


Слика 5.1.6. Топографија површине танког слоја $Ti/Cu/Zr/Ti$ након деловања ласерског зрачења: (а) 3D и (б), (в) 2D профили озрачене области. Жута линија са слике (а) означава профил приказан под (б), док бела линија дефинише профил који је приказан на слици под (в) [166].

Са слике се јасно види да је просечна ширина ласерских уцртаних линија $190 \mu\text{m}$, док је максимална дубина озраченог подручја већа у односу на ширину линија код Ti/Cu/Ti, са димензијама приближно од 100 nm (слика 5.1.6.(б)). 2D профили дуж ласерских линија, слика 5.1.6.(в), показују да је периодичност око $32 \mu\text{m}$, што је у складу са растојањем између два суседна ласерска импулса. Добијени резултати указују да присуство Zr у виду ултра-танког потповршинског слоја, значајно утиче на ефекте ласерске модификације, те да је у Ti/Cu/Zr/Ti систему формиран већи број ласерски изазваних периодичних структура у поређењу са Ti/Cu/Ti узорком. Објашњење ове појаве може се повезати са термофизичким својствима као што су коефицијент топлотног ширења и топлотна проводљивост. Наиме, код цирконијума, ове вредности су значајно ниже у поређењу са бавром, што резултира знатно мањом количином отопљеног материјала на површини овог узорка [169].

5.1.5. Испитивање слободне површинске енергије Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti

Степен квашења течности на депонованим и ласерски модификованим танким слојевима је одређен мерењем контактнoг угла са две течности различитих површинских енергија (дејонизованом водом и дијодметаном). Измерени контактни углови између испитиваних течности и додирне површине танких слојева су приказани на слици 5.1.7.



Слика 5.1.7. Фотографије капљица $3 \mu\text{l}$ воде на Ti/Cu/Ti (а) и Ti/Cu/Zr/Ti (б) танким слојевима.

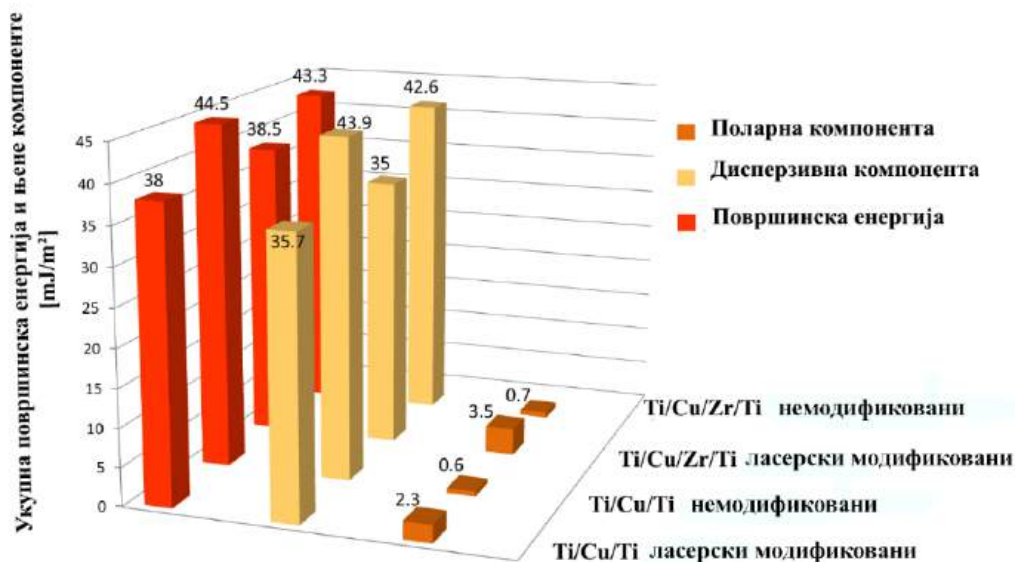
Упоређивањем вредности углова, посебно након ласерске модификације, примећују се знатно мање вредности контактнoг угла код дијодметана у односу на воду, што указује на то да површине узорака показују хидрофобнији карактер, слика 5.1.7.(а4 и б4). Боља адхезија модификованих узорака према неполарним органским течностима у поређењу с водом указује на то да, под утицајем ласерског снопа на танке слојеве, долази до повећања површинске енергије, односно дела њене дисперзивне компоненте. Недавне студије су такође показале да површинска енергија указује на већу склоност површине титанијума ка неполарним органским течностима него према води [170]. Измерени контактни углови капљица дијодметана и дејонизоване воде са испитиваним површинама танких слојева су дати у табели 5.1.1.

Табела 5.1.1. Контактни углови референтних течности са узорцима и слободном површинском енергијом [166].

Танки слојеви	Контактни угао Θ [$^{\circ}$]		Површинска енергија [mJ/m^2]	
	Дејонизована вода	Дијодметан	Поларна компонента	Дисперзивна компонента
Ti/Cu/Ti немодификовани	87 ± 3	39 ± 4	$0,6 \pm 0,8$	$43,9 \pm 2$
Ti/Cu/Ti ласерски модификовани	90 ± 4	18 ± 3	$2,3 \pm 0,1$	$35,7 \pm 1$
Ti/Cu/Zr/Ti немодификовани	84 ± 2	52 ± 2	$0,7 \pm 0,4$	$42,6 \pm 2$
Ti/Cu/Zr/Ti ласерски модификовани	89 ± 3	26 ± 2	$3,5 \pm 0,1$	35 ± 1

Према Owens Wendt-овом моделу, две врсте течности супротне поларности користе се за одређивање површинске слободне енергије материјала на основу мерења њихових контактних углова [171]. Из резултата добијених у табели може се приметити да сви узорци имају за око 50% мање контактне углове за дијодметан у односу на дејонизовану воду. Такође, контактни угао за дијодметан се смањује на 18° за Ti/Cu/Ti и на 26° за Ti/Cu/Zr/Ti у поређењу са угловима на немодификованим површинама третиране дијодметаном, што указује на већи степен квашења услед присуства индукованих периодичних структура [172]. Боља адхезија модификованих узорака према неполарним органским течностима у поређењу с водом указује на то да, под утицајем ласерског снопа на танке слојеве, долази до повећања површинске енергије, односно дела њене дисперзивне компоненте. Иако је познато да са повећањем површинске енергије расте степен квашења (што подразумева мањи контактни угао), то не мора бити увек случај, јер на међуграничну површину између течне и чврсте фазе може утицати широк спектар фактора.

Након мерења контактних углова између ове две врсте течности и површине танких слојева, израчунате су вредности укупне слободне површинске енергије и представљене на хистограму на слици 5.1.8. Може се уочити да је стање површине код оба танка слоја након модификације показало знатно већи удео дисперзивне компоненте, док је поларна компонента увећана за половину вредности у односу на немодификоване системе. Вредности израчунатих површинских енергија за слојеве након ласерске модификације су износиле 38 mJ/m^2 односно $38,5 \text{ mJ/m}^2$ за Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti, што је за око 17% мање у односу на вредности добијене за немодификоване танке слојеве. Овакви резултати указују на то да течности са мањим вредностима SFE теже квасе површину (контактни угао је једнак или већи од 90°), што је у сагласности са горе измереним угловима (видети табелу 5.1.1.). Са друге стране, слободна површинска енергија зависи и од поларне компоненте течности (вода), чије су вредности биле скоро четвороструко веће након ласерског озрачивања површине танких слојева (слика 5.1.8.).



Слика 5.1.8. Вредности површинске енергије, поларних и дисперзивних компоненти испитиваних танких слојева Ti/Cu/Ti и Ti/Cu/Zr/Ti.

У вези са тим, повећање контактних углова између капи течности дејонизоване воде и ласерски озрачених површина, указује на хидрофобност насталу услед присуства ласерски индукованих периодичних структура. Ово се може објаснити име да промена хемијског стања површине, узрокована модификацијом деловањем ласерског снопа, доводи до тога да ваздух остаје заробљен у простору између периодичних структура. Овај ефекат је могуће повезати са Cassie-Baxter стањем, при чему се контактни угао повећава са растом храпавости површине [17].

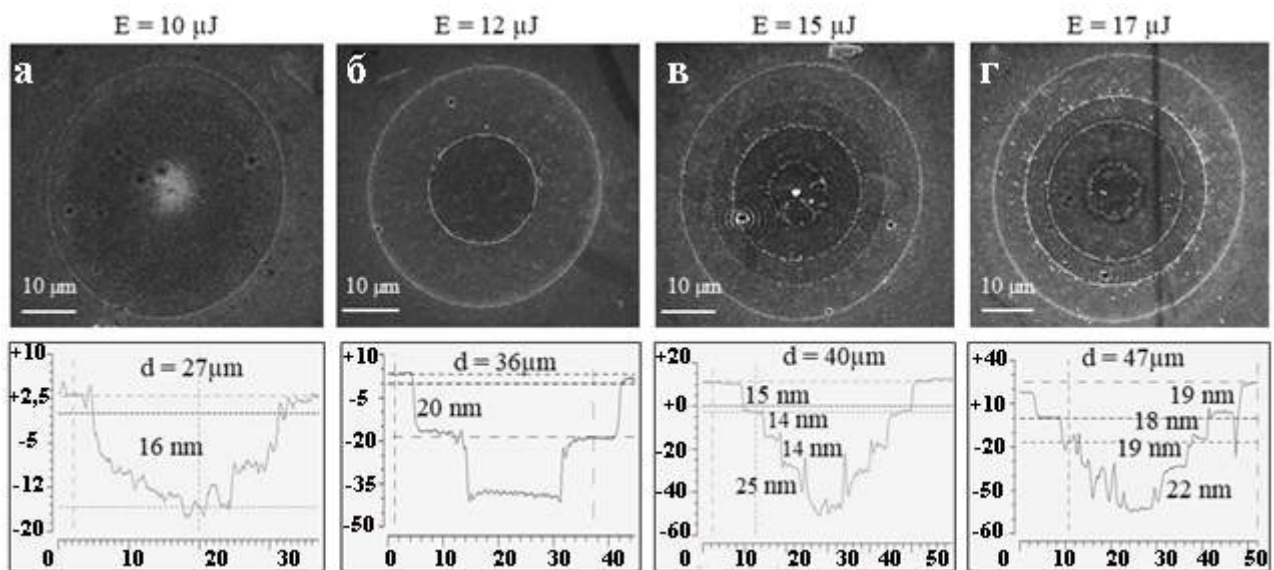
5.2. Анализа модификације изазвана фемтосекундним ласерским импулсима вишеслојног $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ танког слоја

Експериментална испитивања статичке и динамичке модификације фемтосекундним ласерским импулсима извршене су на вишеслојном танком слоју $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ у атмосфери ваздуха. Статички режим модификације узорака подразумевао је озрачивање једним ласерским импулсом, док је динамички режим обухватио померање снопа преко површине узорака (уцртавање линије или скенирање веће површине). Површина је озрачена фокусираним линеарно поларизованим импулсима са следећим карактеристикама: време трајања импулса 160 fs, брзина понављања 1 kHz, таласна дужина 1030 nm и пречник ласерског снопа од 40 μm . Укупна дебелина депонованог слоја била је 500 nm, где је сваки појединачни слој титанијума и цирконијума износио око 17 nm.

Механизам селективне аблације је анализиран помоћу сканирајуће електронске микроскопије у статичком једно - импулсном режиму у опсегу енергије ласерског импулса од 10 μJ до 17 μJ . Селективна аблација се на озраченој површини манифестовала у виду концентричних кругова у модификованим зонама који су се ширили са порастом енергије импулса. У динамичком ласерском режиму формирале су се периодичне структуре при различитим брзинама скенирања и оријентацији смера поларизације ласерског снопа.

5.2.2. Статички режим озрачивања $15 \times (\text{Ti/Zr})$

Морфолошке промене изазване под дејством једно-импулсног ласерског зрачења чврсте мете танког слоја $15 \times (\text{Ti/Zr})$ испитиване су при различитим енергијама импулса у опсегу од 10 - 17 μJ . Одговарајуће SEM микрофотографије озрачене области површине добијене за различите система су приказане на слици 5.2.1. Применом ласерског импулса на било којој вредности енергије, уочени су концентрични кругови са јасно видљивом границом између немодификоване и аблиране области, као и између различитих аблираних зона. Најмања енергија импулса била је довољна да изазове аблацију материјала која се огледа у виду плитког и равнoг кратера (5.2.1.а). Измерена вредност дубине кратера је 16 nm, што се подудара са дебљином површинског слоја титанијума који је у целости уклоњен при дејству ласерског импулса. Са повећањем енергије импулса, број концентричних кругова се постепено увећава, па тако за енергију импулса од 12 μJ постоје два јасно дефинисана круга (слика под б). Профилметријским приказом аблиране области на овој енергији, измерена је дубина кратера од 20 nm. Порастом енергије на 15 μJ и 17 μJ (видети под в и г), број кругова је у оба случаја четири, односно повећање енергије ласерског импулса, не води ка порасту броја концентричних кругова. Ово се објашњава тиме што при високим енергијама импулса, материјал достиже тачку zasiћења, где додатна енергија више не повећава формирање нових структура, већ доводи до брже аблације (уклањања материјала) или чак разарања већ постојећих површинских структура.

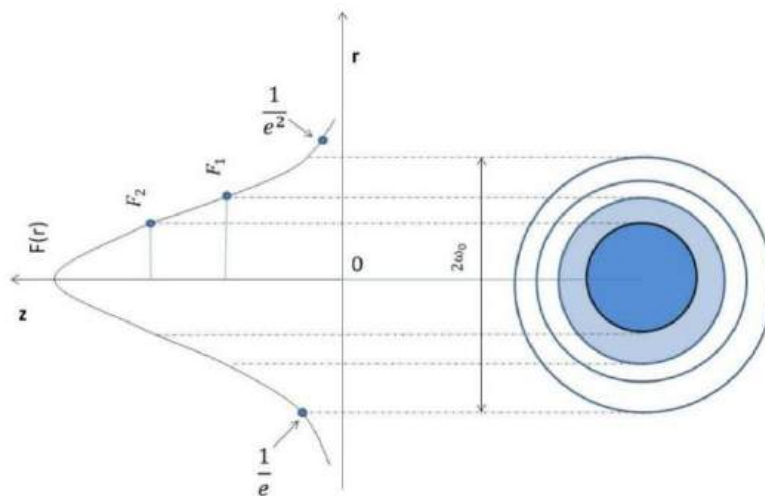


Слика 5.2.1. SEM микрофотографије озрачене области површине $15 \times (\text{Ti/Zr})$ вишеслојног система и одговарајући профили при различитим енергијама импулса: а) 10 μJ , б) 12 μJ , в) 15 μJ и г) 17 μJ [173].

Приказани резултати су показали да са порастом енергије импулса постепено расте максимална дубина у центру ласерског снопа, при чему дебљине уклоњеног материјала за појединачне кругове приближно одговарају дебљини појединачних слојева (17 nm) испитиваног система. Анализом ових резултата, може се закључити да је код $15 \times (\text{Ti/Zr})$ заступљена селективна аблација материјала, по принципу слој по слој. За дати опсег енергије импулса, пречници ласерског снопа на месту интеракције су у области између 27 – 47 μm , док је праг аблације одређен експериментално на основу пречника области дејства ласера и

вредности логаритма енергије примењених импулса. Разлике у вредности димензије кратера потичу управо од различите расподеле енергије у Gauss-овом профилу за дату енергију импулса. Са друге стране, границе између аблираних области у близини централног дела ласерског снопа, указују на делимично топљење површинских слојева титанијума и цирконијума, што такође може бити последица Gauss-ове расподеле енергије, слика 5.2.1.(в) и (г).

Распоред концентричних кругова који одговарају селективној аблацији могу се повезати са Gauss-овом расподелом интензитета енергије ласерског снопа према шеми приказаној на слици 5.2.2. Сваки снап се шири у r и z правцу, тако да за $z=0$, интензитет снопа опада са повећањем r на $1/e$ од своје вредности на оси снопа. Сноп је најужи за $z=0$, а минимална ширина снопа тада износи $2w_0$.



Слика 5.2.2. Илустрациони приказ Гаусове расподеле густине енергије ласерског импулса за аблацију при енергији снопа од $17 \mu J$ [173].

Да би се одредила минимална густина енергије у свакој аблираној области ($F_1 - F_4$), потребно је наћи вредност w_0 и F_{th} из једначине праве:

$$D^2 = 2 w_0^2 \ln E_p - 2 w_0^2 \ln F_{th} \quad (18)$$

која представља однос између пречника D (пречник модификоване области) и енергетских параметара ласерског снопа, где је:

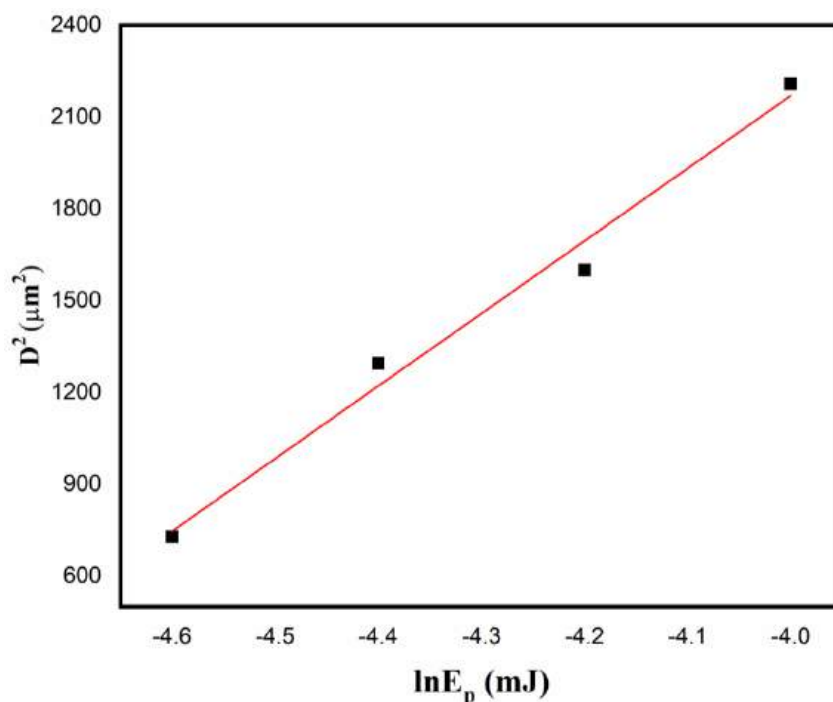
D – кратер (траг) који ласерски снап направи на површини,

$2w_0$ – минимална ширина снопа,

E_p – енергија примењеног ласерског импулса,

F_{th} – максимална густина енергије у центру ласерског снопа, када је $r=0$

График зависности квадрата пречника трага у функцији логаритма примењених енергија импулса приказан је на слици 5.2.3.



Слика 5.2.3. График зависности квадрата пречника лазерског снопа у области интеракције у функцији логаритма енергије импулса од 160 fs на таласној дужини 1030 nm.

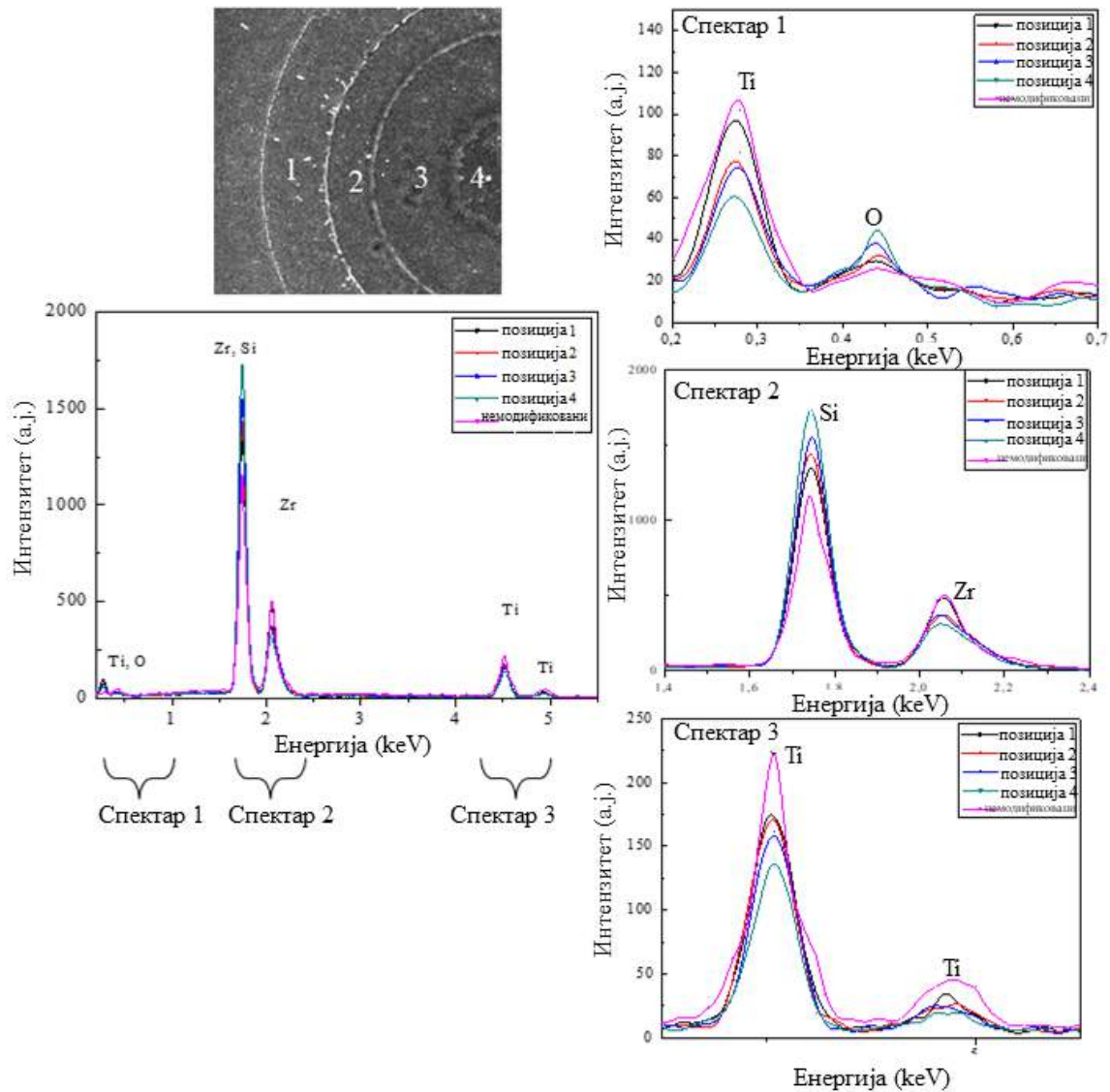
Из параметара једначине праве, добијене су вредности 34,4 μm за полупречник лазерског снопа (ω_0) и 0,2 J/cm^2 за F_{th} . Након тога, израчунате су густине енергије у свакој аблираној области, према једначини за Gauss-ову расподелу интензитета:

$$F_{(1-4)} = F_{th} e^{\left(\frac{-2r^2}{w_0^2}\right)} \quad (19)$$

Вредности густине енергије од центра лазерског снопа према периферији су: $F_1 = 0,597 \text{ J}/\text{cm}^2$, $F_2 = 0,503 \text{ J}/\text{cm}^2$, $F_3 = 0,418 \text{ J}/\text{cm}^2$, $F_4 = 0,342 \text{ J}/\text{cm}^2$.

EDS анализа елемената модификованих области (обележених бројевима од 1-4) на површини $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$, применом енергије импулса од 17 μJ , представљени су на слици 5.2.4. Идући од периферије ка центру, ефекат аблације постаје израженији, са постепеним повећавањем релативне концентрације силицијума. Ово је јасно видљиво на спектру 2. приказаном на слици 5.2.4., где се уочава пораст интензитета Si максимума, што показује већи допринос подлоге у различитим аблираним областима танког слоја. Интензитети линија титанијума и цирконијума су се мењале другачије. На местима аблираних области (на спектру 1 и 3), концентрација титанијума опада, од периферије ка центру, док цирконијум остаје непромењен. Међутим, спектар 2 приказује смањење интензитета карактеристичне линије цирконијума, те оваква расподела елементарног састава титанијума и цирконијума кроз процес аблације, указује на то да се у режиму статичког једно-импулсног лазерског озрачивања, слојеви уклањају један за другим (слој по слој). У последњој, централној области лазерског снопа, примећује се смањење концентрације оба елемента, титанијума и цирконијума. Ово је последица тога што је густина енергије била довољно висока да изазове мешање слојева и интензивнију аблацију материјала. Поред тога, посматрајући области од периферије ка центру тачке, долази до повећања концентрације кисеоника услед површинске

оксидације), што је такође повезано са Гаусовом расподелом енергије за дати импулс (за највећу вредност енергије концентрација кисеоника је била највећа). Због мешања компонената и површинске оксидације у централној области снопа, очекује се формирање веома танког слоја оксида титанијума и цирконијума.

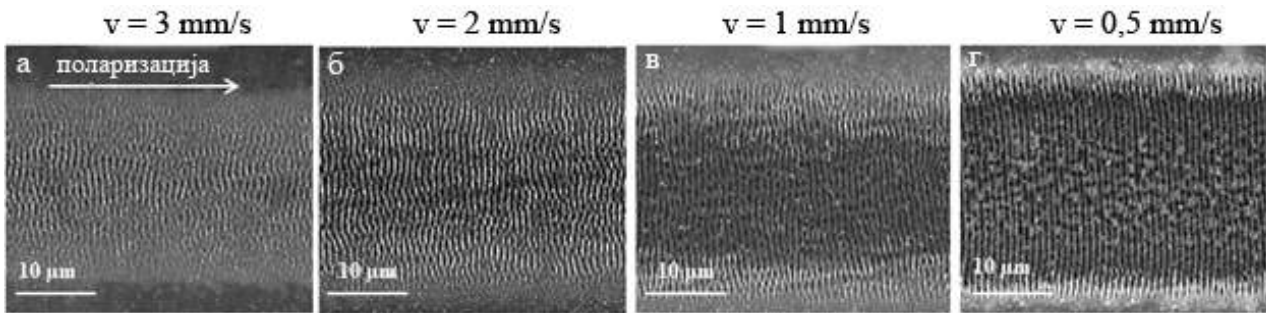


Слика 5.2.4. EDS спектар са различитих положаја аблираних области на површини $15 \times$ (Ti/Zr) система након озрачивања фемтосекундним ласерским импулсима енергије од $17 \mu\text{J}$, означених на SEM микрофотографији бројевима 1-4 [173].

5.2.2. Динамички режим озрачивања $15 \times$ (Ti/Zr)

Ефекти динамичке фемтосекундне модификације танког слоја испитивани су при различитим брзинама скенирања, на константној енергији ласерског импулса $2,5 \mu\text{J}$ и вектором ласерске поларизације паралелне и нормалне на правац скенирања ласерског снопа. За изабрани опсег брзине скенирања ($0,5 - 3 \text{ mm/s}$) дошло је до стварања периодичних

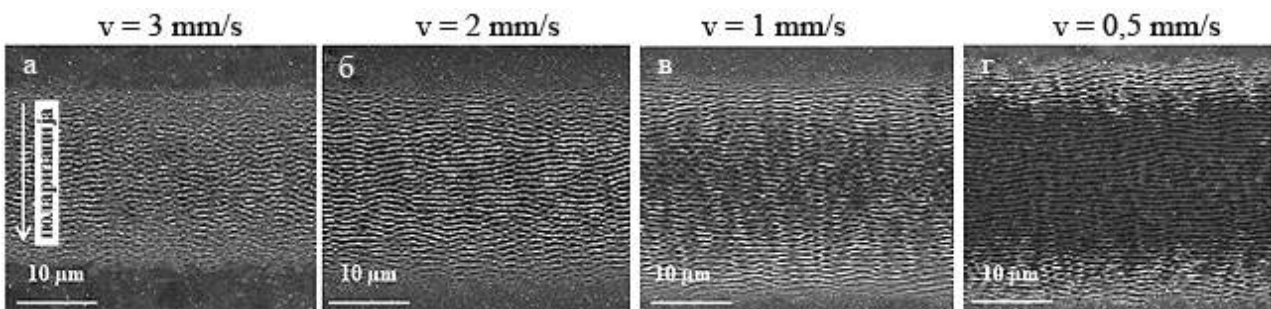
површинских структура (LIPSS) оријентисаних нормално на правац ласерске поларизације, дефинисане као LSFL (слика 5.2.5).



Слика 5.2.5. SEM микорфотографије LIPSS структура формиране након фемтосекундне модификације $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ при енергији импулса од $2,5 \mu\text{J}$ са различитим брзинама скенирања [173].

Формиране периоде су биле оријентисане нормално на вектор поларизације и за мање брзине скенирања, њихова дужина се приближно поклапа са ширином линија. Примећује се да су периоде израженије при мањим брзинама скенирања и већим бројем импулса (б и в), при чему је степен аблације већи. Са смањењем брзине скенирања, аблација материјала постаје израженија. У том контексту, танак слој $15x(\text{Ti}/\text{Zr})$ је, при најнижој брзини и највећем ефективном броју импулса ($0,5 \text{ mm/s}$ и $N_{\text{eff}} = 1600$), био потпуно уклоњен, што је довело до формирања периода на силицијумској подлози, као што је приказано на слици 5.2.5.(г). Наиме, у средини области ласерске линије (при брзини од $0,5 \text{ mm/s}$), уочава се почетна фаза нарушавања периодичних структура као појава кластера на силицијумској подлози.

У случају промене вектора поларизације ласерског снопа за 90° , морфолошке карактеристике и елементарни састав танког слоја је приближно једнак као у претходном примеру, са одређеним променама у оријентацији периода (слика 5.2.6.). Периодичне LSFL структуре су распоређене дуж правца ласерског скенирања, али са смером оријентације нормално на вектор поларизације.

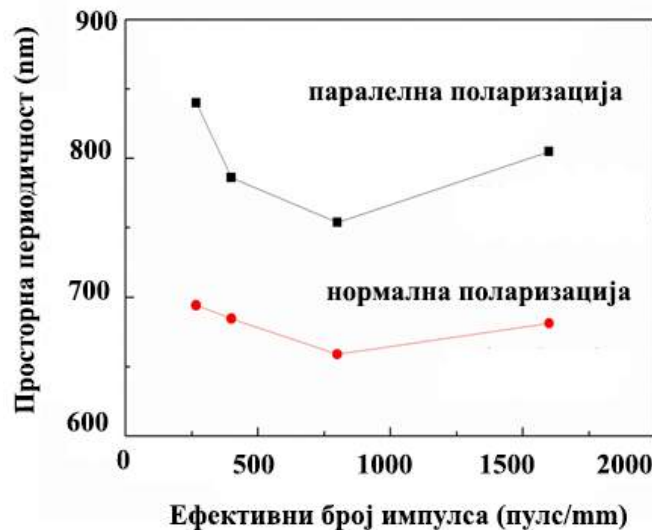


Слика 5.2.6. SEM микорфотографије LIPSS структура формиране након фемтосекундне модификације $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ система при енергији импулса од $2,5 \mu\text{J}$ са различитим брзинама скенирања. Вектор ласерске поларизације је био постављен нормално на смер ласерског скенирања [173].

При промени степена поларизације ласерског зрачења, модулација периодичних LSFL структура се мења у смислу мењања дужине периода при различитим брзинама скенирања.

Дужина периоде се повећава са смањењем брзине скенирања, услед већег броја преклопљених импулса. Дужина појединачних периода је у интервалу од 4 μm до 9 μm , са местима где се уочавају рачвања једне периоде у другу (тзв. места бифуркације). Вредности дужине таласа су у сагласности са средњим слободним путем побуђених носиоца наелектрисања (SPP) за ласерски озрачени титанијум, на таласној дужини 1030 nm [174]. Потврђено је да титанијум припада металима са малим вредностима средњег слободног пута (SPP), што омогућава добру интеракцију између побуђених поларитона и упадног ласерског снопа, чиме се олакшава формирање високо регуларних LIPSS структура [175].

Ласерски уцртане линије које су формиране на површини танког слоја при различитим ласерским импулсима и брзинама скенирања у динамичком режиму озрачивања, и разликују се у погледу просторне периодичности на следећи начин. На слици 5.2.7. се јасно види да с порастом броја импулса, периодичност LSFL структура има тенденцију опадања за оба случаја поларизације ласерског зрачења до вредности од 800 импулса по милиметру површине.



Слика 5.2.7. Просторна периодичност LIPSS-а у зависности од броја примењених ласерских импулса након фемтосекундног озрачивања мете $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ при ласерској поларизацији оријентисаној паралелно и нормално на смер скенирања ласерског зрачења [173].

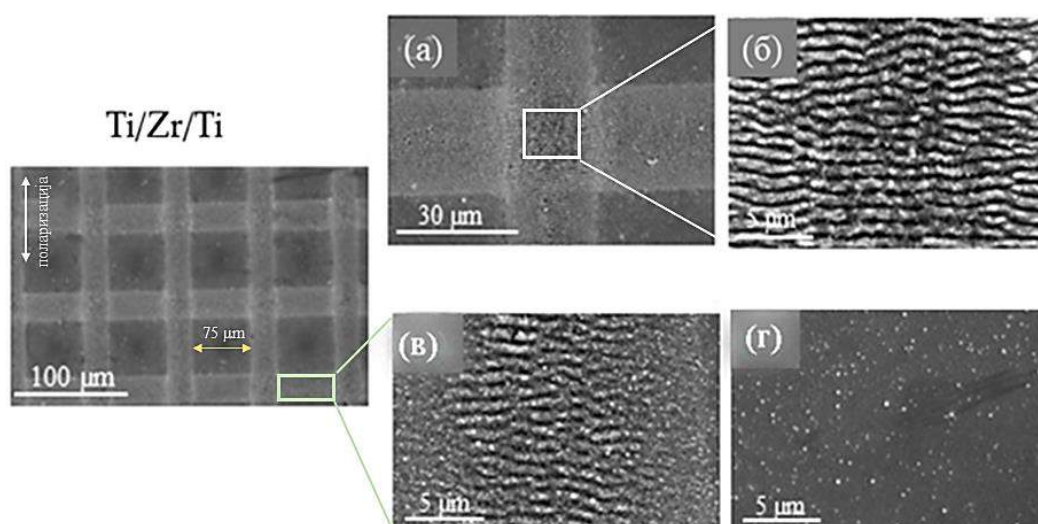
Са растом броја импулса до вредности 1600, где је брзина скенирања најнижа, уочава се благ пораст периодичности. Пораст периодичности LSFL-а при брзинама од 0,5 mm/s може се повезати са тим да, услед акумулације већег броја импулса, аблација постаје интензивнија на нижим брзинама у поређењу са вишим брзинама. Наиме, при брзини од 0,5 mm/s у краћем временском периоду се ласерска енергија конвертује у топлотну, чиме се повећава густина отопљеног материјала [176]. Поред тога, просторна периодичност је већа када је вектор поларизације паралелан са смером скенирања за приближно 100-130 nm, у поређењу са системом у коме је вектор поларизације нормалан на смер скенирања. Може се закључити да просторна периодичност варира и зависи од броја генерисаних носиоца наелектрисања у проводној зони ласерски побуђеног материјала као и од броја примењених импулса [177]. У том случају густина носиоца наелектрисања за вишеслојни танак слој $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ је већа са порастом ласерских импулса, што значи да у том случају долази до стварања структура мање периодичности.

5.3. Карактеризација хемијског састава, морфологије и структуре Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева после модификације фемтосекундним импулсима

Један од постављених циљева истраживања у овој докторској дисертацији је добијање ласерски-индукованих периодичних површинских структура (LIPSS) за испитивање утицаја адхезије ћелија на граничној површини ћелија/танак слој у поређењу са немодификованим слојевима. Дизајнирање површине (енгл. *patterning*) металних материјала на овај начин је постигнуто применом ласера кратких импулса. Ласерско озрачивање танких слојева спроведено је коришћењем Yb:KGW извора Pharos SP чије су карактеристике представљене у поглављу 4.2. у табели 4.1.3.

5.3.1. Анализа морфолошких промена Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева

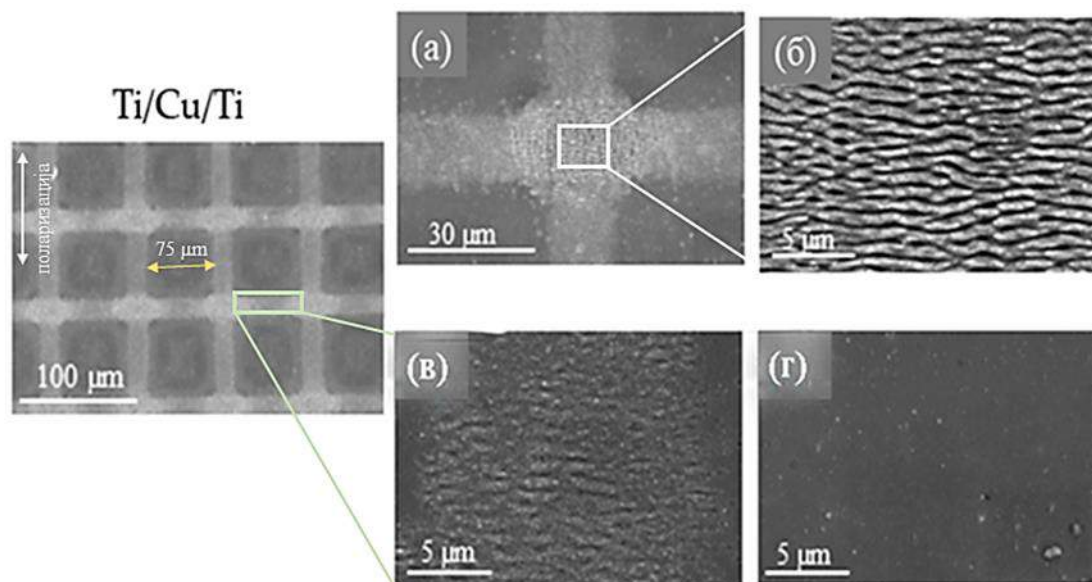
Морфолошке промене на површини Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева, изазване деловањем фемтосекундних ласерских импулса, анализирани су помоћу сканирајуће електронске микроскопије. На слици 5.3.1. приказана је SEM микрофотографија Ti/Zr/Ti система снимљена на мањем увећању са ласерски уцртаном мрежом и јасно дефинисаним растојањем између сваке ласерске линије. Модификација површине танког слоја је извршена импулсним ласерским зрачењем таласне дужине 1026 nm при вредностима густине енергије од $0,1 \text{ J cm}^{-2}$ и времену трајања импулса од 160 fs. При наведеним параметрима ласерског зрачења формирана је правилна мрежаста структура површине $5 \times 5 \text{ mm}$, са морфолошким детаљима у микрометарском опсегу. Ширина сваке ласерске линије је била око $30 \text{ }\mu\text{m}$ (слика 5.3.1.а).



Слика 5.3.1. SEM микрофотографије ласерски индукованих морфолошких линија у облику уцртане мреже (лево); (а) место укрштања линија, област двоструког деловања ласерских импулса, (б) формиране LSFL периоде на већем увећању из зоне укрштања линија (в) LSFL периоде на већем увећању из зоне једне ласерске линије (г) немодификована област између линија на површини Ti/Zr/Ti танког слоја [178].

На истој слици под (б) приказане су LIPSS периоде формиране у области двоструког деловања ласерских импулса (област означена белим квадратом на слици под (а)). Формиране LIPSS структуре се разликују у области где је ласерски сноп био примењен једном (в) и два пута, тј. у деловима преклапања ласерских линија (б). У областима где је ласерски сноп примењен два пута, примећују се јасније дефинисане периодичне стурктурае, што је последица интензивније аблације и стварања већих удубљења између структура. У оба случаја (б и в), LIPSS су оријентисане нормално на правац вектора ласерске поларизације са $\Lambda=900\text{ nm}$ (мало испод вредности таласне дужине ласерског зрачења 1026 nm). Једина разлика је дужина ових структура, односно, код двоструког деловања ласерских импулса, LIPSS су краће у поређењу са LIPSS (слика под в) са измереном дужином од $20\text{ }\mu\text{m}$. На слици под (г) приказана је немодификована област танког слоја Ti/Zr/Ti између ласерски исписаних линија, где се примећује прекривеност површине наночестицама. Пречник наночестица је у опсегу између 40 nm и 100 nm , и представљају честице које су се кондензовале на површини Ti/Zr/Ti система.

У циљу поређења морфолошких промена LIPSS периода са системом са потповршинским слојем бакра, површина Ti/Cu/Ti узорака је такође анализирана методом сканирајуће електронске микроскопије. На слици 5.3.2. представљена је SEM микрофотографија Ti/Cu/Ti танког слоја након деловања ласерског зрачења.

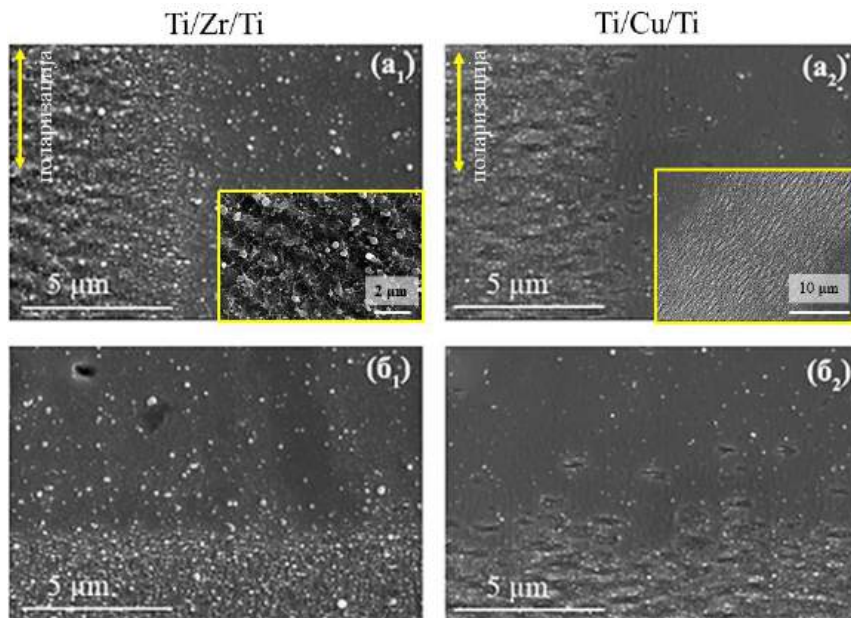


Слика 5.3.2. SEM микрофотографије ласерски индукованих морфолошких линија у облику укртане мреже (лево); (а) место укрштања линија, област двоструког деловања ласерских импулса, (б) формиране LSPFL периоде на већем увећању из зоне укрштања линија (в) LSPFL периоде на већем увећању из зоне једне ласерске линије (г) немодификована област између линија на површини танког Ti/Cu/Ti слоја [178].

Мерењем ширине појединачних периода примећују се уже линије у односу на Ti/Zr/Ti због различитог степена аблације и прерасподеле материјала у зони деловања ласерског зрачења. Измерене вредности дужине периода су $10\text{ }\mu\text{m}$ са местима бифуркације, поготову у зони укрштања ласерских линија. Уколико се претпостави да периодичне структуре настају ексцитацијом површинских плазмона, правилност формирања и оријентације LIPSS-а директно је повезана са дужином средњег слободног пута површинског плазмона поларитона (енгл. *length of surface plasmon polariton - LSP*). Познато је да метали чије се вредности за

LSPP налазе у интервалу између $1\ \mu\text{m}$ и $20\ \mu\text{m}$, показују тенденцију за формирање правилних периода, док метали са вредностима LSPP изнад ове границе, нису склони формирању правилних структура на површини. Подаци из литературе су потврдили да метални бакар има вредност LSPP од $73,8\ \mu\text{m}$ што објашњава неправилност при формирању периода у систему Ti/Cu/Ti [179]. Супротно томе, титанијум и цирконијум имају вредност LSPP-а реда величине испод $10\ \mu\text{m}$ и припадају металима где LIPSS структуре показују високу уређеност у простору. Ово је потврђено на слици 5.2. под (в) где се јасно уочава разлика у неправилности периода у делу где је формирана једна линија. Осим тога, на уређеност периода утичу и термофизичка својства различитих метала на којима се оне формирају. На собној температури, топлотна проводљивост бакра износи $401\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ што је скоро двадесет пута већа вредност у односу на проводљивост титанијума ($11,4\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$) и цирконијума ($18\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$), што је утицало на потпуну другачију морфологију ласерских линија на површини Ti/Cu/Ti слоја [71,180]. Ипак, на систему Ti/Cu/Ti, под (в), могу се уочити спорадично формиране структуре LIPSS-а настале последицом мање изражене ласерске аблације, иако је дебљина под-површинског слоја бакра око $10\ \text{nm}$. Разлог томе је велика покретљивост атома бакра и много бржег расипања предате ласерске енергије унутар система Ti/Cu/Ti у односу на систем са цирконијумом. Немодификована област је приказана на истој слици под (г) где су присутне наночестице у много мањем броју у односу на Ti/Zr/Ti након ласерског третмана. На истим позицијама на површини Ti/Cu/Ti има око 70% мање наночестица, са много мањим пречником (опсег између $10 - 50\ \text{nm}$ (e_2)), што је такође последица мање изражене ласерске аблације и високе топлотне проводљивости бакра.

На слици 5.3.3. је дато поређење за оба система у области непосредно уз уцртане линије, где је ласерски сноп деловао једном. Један од занимљивих резултата је примећен дуж ивица, где су се наночестице акумулирале код система Ti/Zr/Ti, (a_1) и (b_1), док је до формирања површинских периодичних структура дошло на Ti/Cu/Ti танком слоју, (a_2) и (b_2).

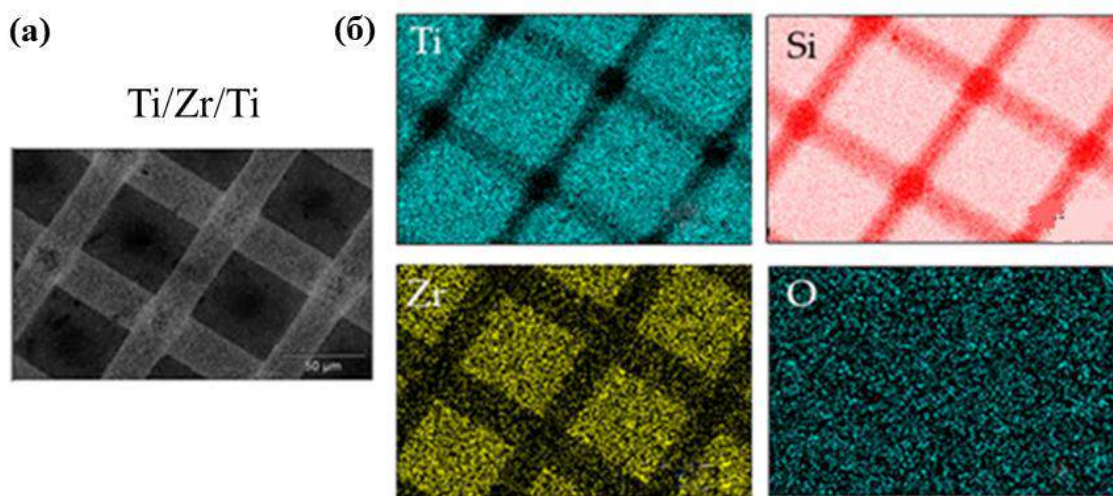


Слика 5.3.3. SEM микрофотографије ласерски индукованих морфолошких карактеристика: (a_1), (a_2) област непосредно уз ивицу вертикалних линија исписаних ласерским импулсима и (b_1) и (b_2) област непосредно уз ивицу хоризонталних ласерски исписаних линија.

На спољашњој страни ласерске линије на Ti/Zr/Ti систему, наночестице су биле насумично распоређене. Број и пречник наночестица смањује се са растојањем од ивице учртане ласерске линије, без приметних разлика између вертикалних и хоризонталних линија. Број наночестица унутар линије за систем Ti/Zr/Ti је знатно већи, што је допринело формирању ситнозрнасте структуре, настале услед аблације и кондензације избаченог материјала (уметак на слици (a₁)). У поређењу с тим, код танког слоја Ti/Cu/Ti, у оба случаја (хоризонталне и вертикалне линије) не уочавају се наночестице, већ се јавља формирање HSFL периода. То значи да се ласерским озрачивањем овог система, формирају периодичне површинске структуре нормално оријентисане на LSFL линије, а паралелне у односу на правац вектора поларизације ласерског снопа (a₂) и (b₂).

5.3.2. SEM/EDS анализа ласерски модификованих Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева

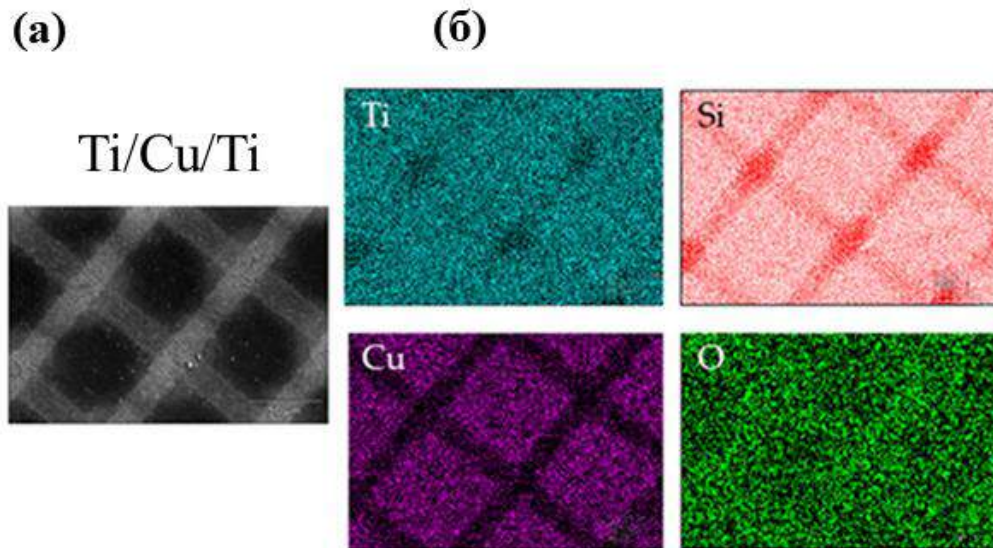
Након анализе морфологије ласерски-модификованих система, испитиван је елементарни састав слојева коришћењем енергетски дисперзивне спектроскопије. На слици 5.3.4.(a) је приказана SEM микрофотографија површине модификованог Ti/Zr/Ti система снимљена на мањем увећању, са одговарајућим EDS мапама за сваки елемент посебно, док је на слици 5.3.5. представљен ласерски-модификован Ti/Cu/Ti танак слој.



Слика 5.3.4. (a) SEM микрофотографија ласерски модификоване површине Ti/Zr/Ti система и (b) EDS мапе Ti, Si, Zr, Cu и O елемената које одговарају изабраној области са SEM слике под (a) [181].

Просторно-површинска расподела појединачних компонената прецизно осликава морфолошке промене индуковане деловањем ласерског зрачења и прати ласерски учртану мрежу. На основу представљених мапа, примећује се да је цирконијум углавном присутан на местима где ласерско зрачење није било примењено. Слично понашање примећује се и код система Ti/Cu/Ti, где је бакар углавном присутан унутар одређених делова ласерски учртане мреже. Ако се пажљиво посматрају EDS мапе титанијума и силицијума, може се видети да је аблација била израженија код Ti/Zr/Ti танког слоја што се може видети на позицијама ласерски учртаних линија, а посебно на местима њихових укрштања. Титанијум (слика 5.3.4.

и 5.3.5.) код система Ti/Cu/Ti је на истим положајима као и код Ti/Zr/Ti с тим што се код бакра задржава у површинској области више него код цирконијума, што указује на слабију албацију танког слоја Ti/Cu/Ti. Управо у аблираним областима титанијума, силицијум који потиче од подлоге, доминира као главна компонента. EDS мапа кисеоника показује хомогеност по површини код оба система, а његово присуство је резултат површинске оксидације изазване ласерским зрачењем.



Слика 5.3.5. а) SEM микрофотографија ласерски модификоване површине Ti/Cu/Ti система и б) EDS мапе Ti, Si, Zr, Cu и O елемената које одговарају изабраној области са SEM слике под (а) [181].

Хемијски састав елемената је приказан у табели 5.1.2., односно 5.1.3. за Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танак слој. Резултати показују да је у областима једне уцртане линије у систему са цирконијумом, ефекат аблације материјала знатно израженији (више од 30% у односу) на

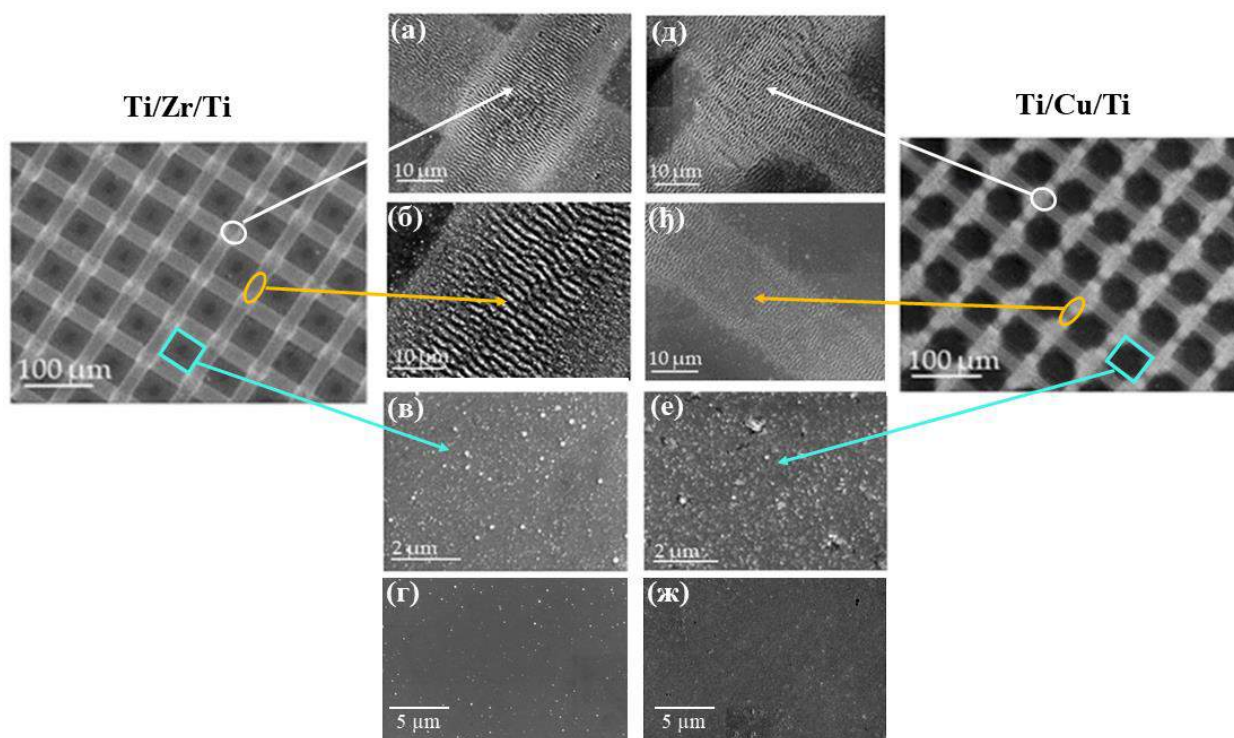
Табела 5.1.2. Тежински удео Ti, Si, Zr и O у узорку Ti/Zr/Ti на слици 5.3.4.

Ti/Zr/Ti	Ti	Si	Zr	O
немодификовани регион ван мреже	77,1	16,2	5,81	0,95
немодификовани регион унутар мреже	76,6	16,8	5,62	0,98
ласерски уцртана линија	49,4	47,8	0,71	2,01
ласерске линије у области укрштања	43,9	53,6	/	2,46

Табела 5.1.3. Тежински удео Ti, Si, Cu и O у узорку Ti/Cu/Ti на слици 5.3.5.

Ti/Cu/Ti	Ti	Si	Cu	O
немодификовани регион ван мреже	72,9	14,8	10,9	1,32
немодификовани регион унутар мреже	73,0	15,1	10,5	1,36
ласерски уцртана линија	74,3	17,9	5,11	2,63
ласерске линије у области укрштања	74,6	22,4	/	3,03

Ti/Cu/Ti слој, док у пресецима ласерски уцртаних линија (двоструко деловање ласерског снопа) није уочено присуство Zr и Cu елемената (видети обе табеле). Већа концентрација титанијума је задржана у узорку са баком (74,37%) у поређењу са системом са цирконијумом (49,37%), што је у сагласности са EDS анализом мапирања приказаној на слици 5.3.5. (б). Такође, након деловања ласерског зрачења на уцртаним линијама бакар је присутан у већој концентрацији у односу на цирконијума, као резултат мањег ефекта аблације.



Слика 5.3.6. SEM микрофотографије након ласерски уцртане мреже на површини Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti са морфолошким детаљима на различитим позицијама: (а) и (д) ласерске линије у области укрштања; (б) и (ђ) ласерски уцртана појединачна линија; (в) и (е) немодификована зона унутар мреже; (г) и (ж) немодификована зона ван мреже.

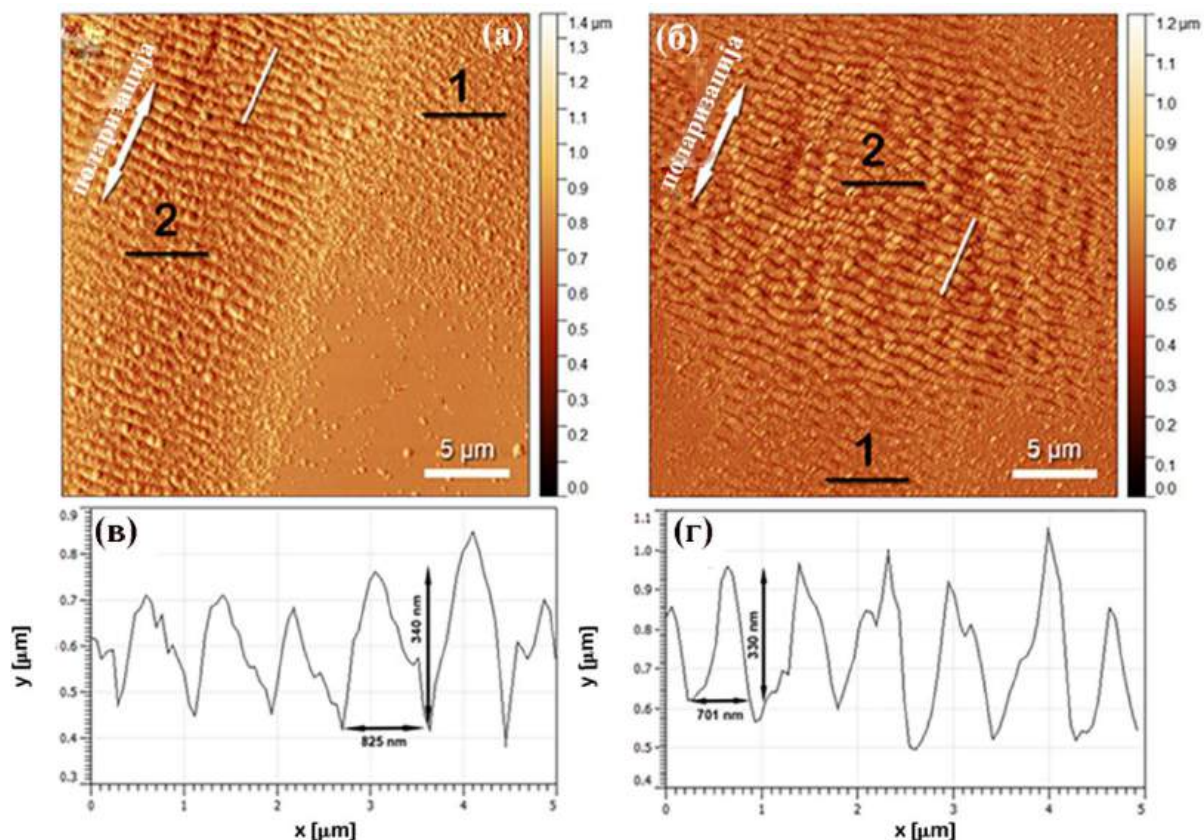
Поред тога, ради поређења расподеле елемената у различитим областима површине слоја, посматране су четири различите зоне: немодификована (ван ласерски уцртане мреже), унутрашњост мреже, ласерски уцртана линија и зона пресека два ласерска снопа (слика 5.3.6.).

Иако морфолошке промене у оба система делују слично, разлике у структури површине ових система доводе до различите просторне расподеле елемената. Основне морфолошке разлике између Ti/Cu/Ti система и Ti/Zr/Ti слоја су: (I) ширина ласерски уцртане линије је ужа код Ti/Cu/Ti слоја, што је резултат слабије изражене аблације материјала, (II) периодичне LSFL структуре на уцртаној линији код слоја са бакром нису добро дефинисане због хидродинамичких ефеката, и (III) на ивицама линија примећује се значајно мањи број наночестица код Ti/Cu/Ti система у односу на Ti/Zr/Ti слој, што је последица ефекта површинског топљења. Занимљиво је напоменути да потповршински слој бакра дебљине 10 nm значајно смањује ефекат аблације, што је последица његових термофизичких својстава. Већа покретљивост атома бакра, као и већа топлотна проводљивост у поређењу са цирконијумом, доприносе лакшој прерасподели апсорбоване енергије ласерског зрачења у систему Ti/Cu/Ti.

5.3.3. *Анализа топографије површине Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева*

Детаљна анализа топографије LIPSS структура извршена је помоћу микроскопије атомских сила, а добијени резултати су приказани на слици 5.3.7. Са слика (а) и (б) се јасно види да су након деловања ласерског снопа фемтосекундних импулса, на површини Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева добијене 3D LIPSS периоде. Измерени су и вертикални профили појединачних периода дуж правца вектора поларизације снопа (беле линије на сликама а и б) за области укрштања ласерски уцртаних линија, приказани су на истој слици (видети в и г). Средња периодичност је процењена из профила на месту пресека ласерских линија за оба система. Добијена вредност за Ti/Zr/Ti је око 830 ± 20 nm, док је за Ti/Cu/Ti утврђена периодичност износила 700 ± 20 nm. Средња вредност висине периода је скоро идентична за оба система и износи око 330 ± 20 nm, у пресеку ласерских линија (број 2 на слици а и б). На позицијама где је ласерски снап деловао једном (број 1), при проласку по површини, примећена је разлика у висини периода. Измерена вредност висине периода на тим местима је 260 nm и 180 nm за Ti/Zr/Ti односно Ti/Cu/Ti систем.

AFM методом је анализиран још један параметар, а то је средња површинска храпавост, што представља одступање профила анализираних површине од идеално равне. Средња површинска храпавост је одређена помоћу софтвера Gwyddion [158] и представља вредност која је мерена у више тачака на узорку. Добијена вредност средње површинске храпавости за оба система је око 100 ± 5 nm у центру линије. Храпавост се смањује са удаљавањем од центра линије, те достиже вредност од 5 nm на ивицама линије (област где је вредност густине енергије била најмања).



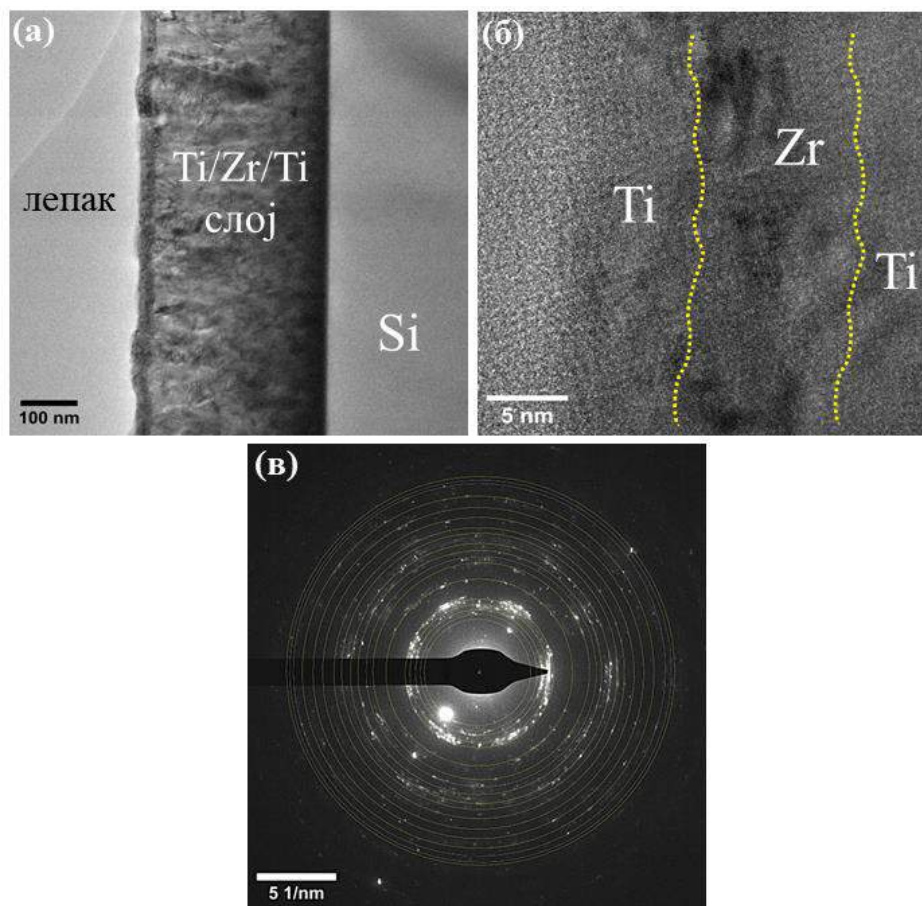
Слика 5.3.7. AFM слике периодичних површинских структура формираних деловањем фемтосекундних ласерских импулса, при густини ласерске енергије од $F=0,1 \text{ J/cm}^2$ за системе танких слојева: (а) Ti/Zr/Ti и (б) Ti/Si/Ti; (в) и (г) одговарајући профили просечне висине у области површине где је ласерски импулс деловао два пута (бела линија са слика а и б) [178].

Поређењем добијених резултата са недавном студијом у којој је прецизно одређен праг храпавости, изнад које пролиферација ћелија постаје све тежа, може се закључити да је ласерском модификацијом постигнута оптимална вредност храпавости површине. Наиме, Ponsonnet и његови сарадници су у свом истраживању показали да пролиферација ћелија постаје израженија када је храпавост мања од $1 \mu\text{m}$, без обзира на степен квашења површине. Вредности храпавости у опсегу од $0,08 \mu\text{m}$ до $1 \mu\text{m}$ су се показале као оптималне, док се за веће вредности храпавости, изнад ове границе, примећује опадање степена пролиферације [182].

5.3.4. *Анализа структуре и хемијског састава немодификованог Ti/Zr/Ti танког слоја*

У циљу детаљног испитивања ефеката ласерског зрачења на микроструктурне промене испитиваних танких слојева, депоновани и ласерски модификовани Ti/Zr/Ti системи су анализирани методом трансмисионе електронске микроскопије. На слици 5.3.8.(а) је приказана ТЕМ микрофотографија попречног пресека немодификованог танког слоја Ti/Zr/Ti снимљена у светлом пољу, при мањим увећањима. Слика показује да је депоновани слој

униформне дебљине (око 300 nm), са јасно дефинисаном границом слој/подлога, те да поседује карактеристичну стубичасто-зрнасту структуру, типичну за формирање металних танких слојева методом катодног распршивања. У слоју се могу уочити јасно видљиве промене у контрасту које указују на присуство кристалне структуре. Поред тога, разлика у контрасту се такође уочава у површинској зони слоја (тамнији регион дебљине око 20 nm), која одговара области депоновања под-површинског цирконијума и танког слоја титанијума, депонованог на површини испитиваног система. Вишак лепка који је присутан и може се уочити на врху слоја је резултат лепљења слојева у току припреме узорка за ТЕМ анализу.



Слика 5.3.8. ТЕМ микрофотографије снимљене у светлом пољу немодификованог Ti/Zr/Ti танког слоја: (а) попречни пресек на мањем увећању, (б) HR-ТЕМ анализа попречног пресека површинске области са означеним појединачним слојевима, (в) SAED електронска дифракција са карактеристичним дифракционим прстеновима који одговарају рефлексијама са одговарајућих кристалних равни.

Структура Ti/Zr/Ti система је даље испитивана коришћењем високо-резолуционе ТЕМ микроскопије. Типична HR-ТЕМ микрофотографија попречног пресека површинске области узорка је приказана на слици 5.3.8.(б). Слика јасно показује униформност микроструктуре унутар различитих области (одвојених испрекиданим линијама), где је дебљина Zr међуслоја, као и површинског Ti слоја, око 10 nm. На истој слици под (в) приказана је SAED електронска дифракција узорка, која даје информације о кристалној структури испитиваног система. Може се уочити да се електронска дифракција састоји од низа дифракционих прстенова, што потврђује да је слој поликристалан, односно да се састоји од великог броја различито оријентисаних кристалних зрна.

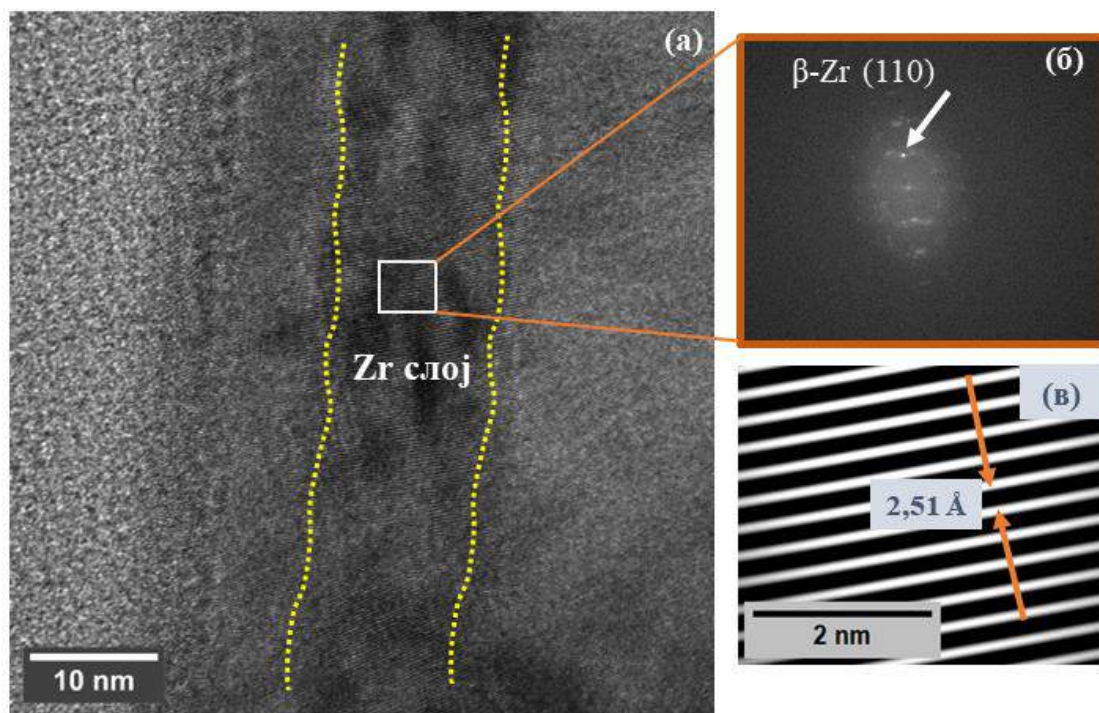
Табела 5.1.2. Вредности измерених величина са SAED електронске дифракције: D - пречник дифракционих прстенова; r -полупречник, d – међураванско растојање, hkl – Miller-ови индекси.

Дифракциони прстенови	$1/D$ (1/nm)	$1/r$ (1/nm)	r (nm)	d (Å)	d (Å) референтне вредности	hkl	Кристална фаза
1	5,66	2,83	0,35	3,52	3,512	(101)	TiO ₂
2	7,95	3,97	0,25	2,51	2,506	(110)	β -Zr
3	8,25	4,12	0,24	2,42	2,429	(103)	TiO ₂
4	8,64	4,32	0,23	2,31	2,317	(110)	β -Ti
5	8,53	4,26	0,23	2,34	2,330	(112)	TiO ₂
6	9,31	4,65	0,21	2,14	2,173	(101)	α -Ti
7	11,71	5,85	0,17	1,70	1,772	(200)	β -Zr
8	13,58	6,79	0,14	1,47	1,479	(204)	TiO ₂
9	14,57	7,28	0,13	1,37	1,363	(116)	TiO ₂
10	15,96	7,98	0,12	1,25	1,253	(220)	β -Zr
11	16,29	8,14	0,12	1,22	1,229	(202)	α -Zr
12	17,84	8,92	0,11	1,12	1,107	(202)	α -Ti
13	18,23	9,11	0,10	1,09	1,036	(310)	β -Ti
14	21,20	10,60	0,09	0,94	0,946	(222)	β -Ti
15	21,52	10,76	0,09	0,92	0,932	(110)	α -Ti
16	21,95	10,97	0,09	0,91	0,909	(114)	α -Ti
17	22,47	11,23	0,08	0,88	0,875	(321)	β -Ti
18	23,41	11,70	0,08	0,85	0,855	(204)	α -Ti

Појединачни дифракциони прстенови¹² су обележени у виду кругова где је за сваки прстен измерен дијаметар, а затим прерачунавањем инверзне вредности радијуса, добијена су одговарајућа међураванска растојања кристалита (табела 5.1.2.). Поређењем добијених d – растојања са референтним вредностима карактеристичних (hkl) кристалних равни, одређена је идентификација присутних фаза у слоју. Добијени подаци потврђују постојање α и β хексагоналне фазе титанијума и цирконијума, као и анатас кристалне фазе TiO₂, која се јавља као резултат спонтане оксидације површине депонованог слоја, услед изложености узорка ваздуху.

Надаље, у циљу утврђивања да ли је у току процеса депоновања Zr међуслоја дошло до формирања нових кристалних фаза, посебна пажња је била усмерена на микроструктурну анализу ове области депонованог Ti/Zr/Ti система. HR-ТЕМ микрофотографија под површинског Zr слоја, приказана је на слици 5.3.9.(а).

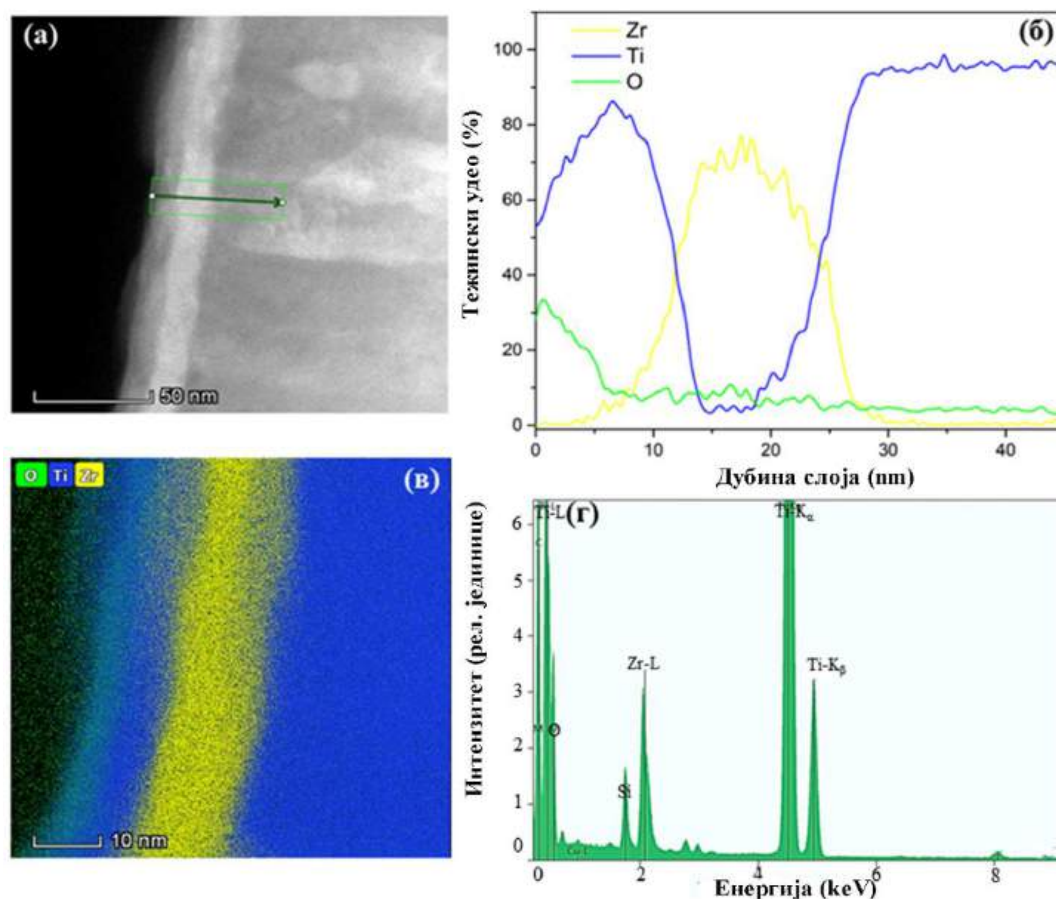
¹²Распоред измерених дифракционих кругова је приказан у низу од 1-18 од најмањег до највећег пречника.



Слика 5.3.9. (а) HR-ТЕМ микрофотографија под-површинске области депонованог Ti/Zr/Ti система, снимљена у попречном пресеку, са означеним Zr слојем, б) FFT анализа дела Zr слоја, означеног квадратом на HR-ТЕМ микрофотографији под (а), (в) одговарајућа инверзна FFT анализа са јасно дефинисаним кристалним равнима и измереним међураванским растојањем.

На микрофотографији се види депоновани танак слој, дебљине ~ 10 nm (област обележена жутим испрекиданим линијама), са јасно дефинисаним кристалним равнима. Коришћењем софтверског пакета „ImageJ“ [183] за анализу TEM слика, добијена је FFT анализа са изабраног дела Zr слоја, слика 5.3.6.(б). Мерењем удаљености обележених тачака од центра, одређена је вредност међураванског растојања од $2,51 \text{ \AA}$. Нађено је да се измерена вредност у потпуности слаже са подацима из картице коришћене за идентификацију просторно-центриране кубичне структуре β -Zr (просторна група 229, $Im-3m$, PDF картица: 01-089-4792), чиме је потврђено присуство ове кристалне фазе у под-површинској области депонованог Ti/Zr/Ti система. Слична вредност за међураванско растојање је такође добијена коришћењем инверзне FFT анализе HR-ТЕМ микрофотографије, представљене на истој слици под (в). Мерењем растојања између две суседне кристалне равни (представљене на слици белим линијама), добијено је међураванско растојање од $2,51 \text{ \AA}$, у складу са горе наведеним вредностима. На овај начин је потврђено да се коришћењем методе катодног распршивања за депоновање танких слојева формира вишеслојни Ti/Zr/Ti систем, при чему је сваки слој дефинисан специфичном (унапред задатом) дебљином и карактеристичном кристалном фазом, одређеном условима депоновања.

Да бисмо обезбедили додатни увид у елементарни састав Ti/Zr/Ti система и анализирали просторну расподелу титанијума и цирконијума у слоју, поред TEM и HR-ТЕМ микроскопије, коришћена је сканирајућа трансмисиона електронска микроскопија тамног поља, у комбинацији са EDS анализом. На слици 5.3.10.(а) је представљена STEM/HAADF микрофотографија слоја, снимљена на мањем увећању.



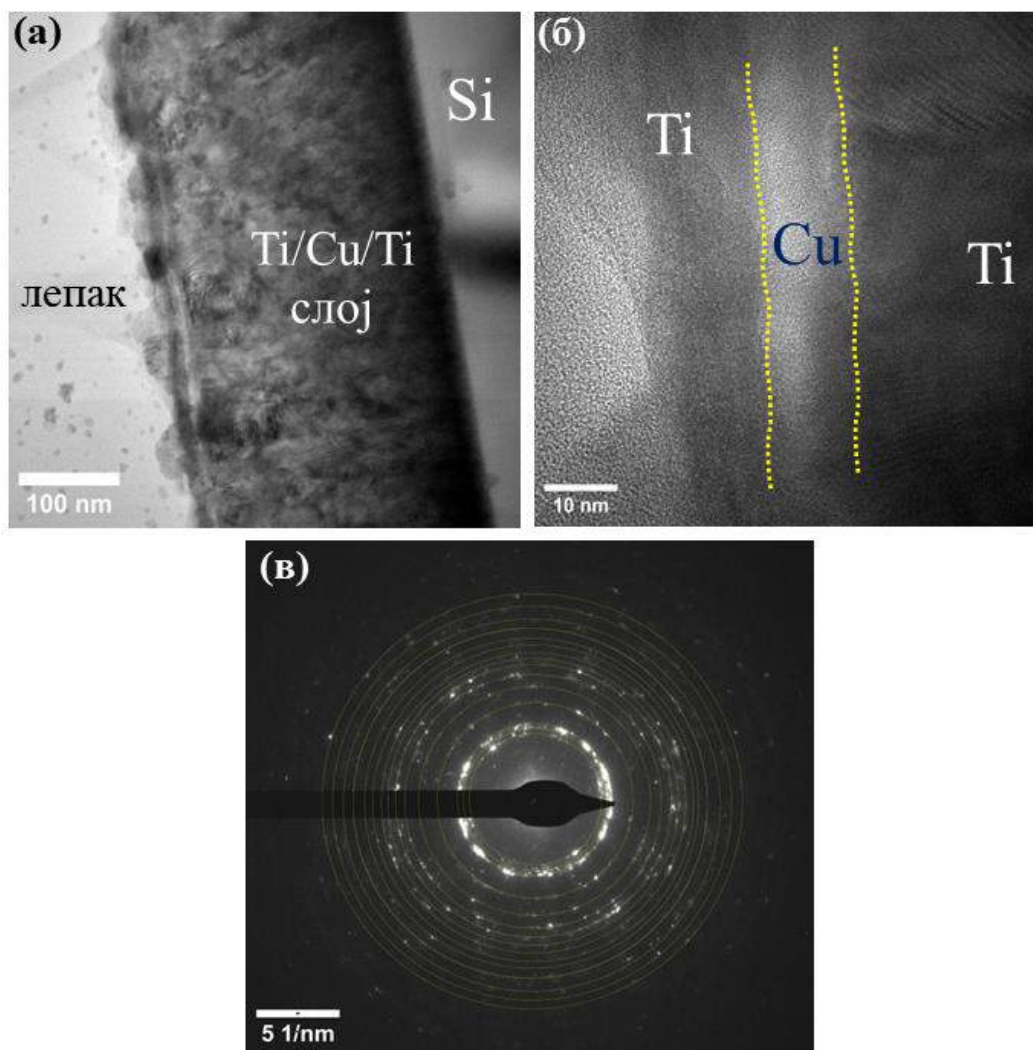
Слика 5.3.10. (а) STEM/HAADF микрофотографија немодификованог Ti/Zr/Ti танког слоја, (б) процентуални тежински удео елемената Ti и Zr дуж зелене уоквирене линије са слике под а; (в) EDS мапа Ti, Zr и O која показује расподелу елемената у попречном пресеку и (г) EDS спектар узорка.

Како варијације контраста на HAADF слици указују на разлику у атомском броју (осветљеност је приближно пропорционална квадрату атомског броја, Z^2), можемо закључити да светлија зона у под-површинском делу слоја одговара цирконијуму ($Z_{\text{Zr}}=40$), док су оба Ti слоја, због мање масе овог елемента, представљена тамнијим контрастом ($Z_{\text{Ti}}=22$). Ово запажање је потврђено линијским профилима, слика 5.3.10.(б), који представљају релативне концентрационе профиле Ti, Zr и O елемената у области узорка означеног зеленом линијом на слици под (а). Профили елемената су означени различитим бојама: титанијум плавом, цирконијум жутом, а кисеоник зеленом бојом. Анализа потврђује да светле области на STEM/HAADF микрофотографији потичу од Zr фазе, док околне, тамније зоне, одговарају титанијуму. Такође, профили јасно показују вишеслојну структуру испитиваног система, где је измерена дебљина од око 10 nm за сваки појединачни слој, под-површински Zr и Ti слој на површини узорка, са дефинисаном међуграницом којом су слојеви одвојени. Висока концентрација кисеоника у површинском делу узорка (тежински удео око 20 % до дубине ~ 5 nm) је резултат делимичне оксидације површине слоја и формирања анатас TiO_2 фазе, што је у сагласности са TEM анализом и резултатима електронске дифракције (видети слику 5.3.8. и табелу 5.1.2). Добијени резултати су такође потврђени EDS мапама Ti, Zr и O елемената, приказаним на слици 5.3.10.(в), које представљају њихову просторну расподелу у Ti/Zr/Ti систему. Одговарајући EDS спектар узорка, приказан на слици 5.3.10.(г), показује присуство

карактеристичних линија титанијума, цирконијума и кисеоника. Поред тога, уочава се присуство Si максимума, који одговара сигналу са силицијумске подлоге.

5.3.5. *Анализа структуре и хемијског састава немодификованог Ti/Cu/Ti танког слоја*

Промене микроструктурних својстава Ti/Cu/Ti система, настале као резултат модификације услед дејства ласерског зрачења, такође су испитиване методом трансмисионе електронске микроскопије. На слици 5.3.11. су представљени резултати анализе немодификованог Ti/Cu/Ti слоја, добијени у попречном пресеку.



Слика 5.3.11. *ТЕМ микрофотографије снимљене у светлом пољу немодификованог Ti/Cu/Ti система: (а) попречни пресек на мањем увећању, (б) HR-ТЕМ анализа попречног пресека површинске области са означеним појединачним слојевима, (в) SAED електронска дифракција са карактеристичним дифракционим прстеновима који одговарају рефлексима са одговарајућих кристалних равни.*

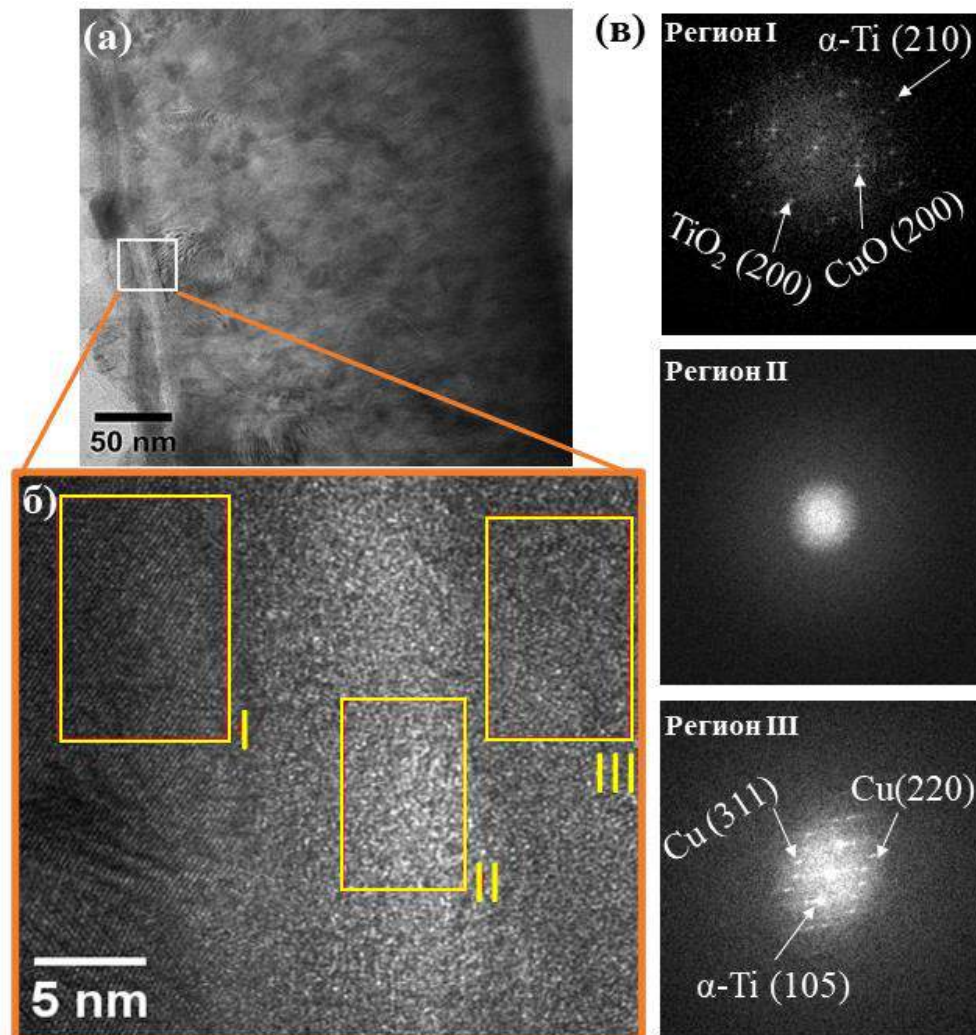
ТЕМ микрофотографија под (а) је снимљена у светлом пољу, при мањим увећањима, и приказује депоновани слој на силицијумској подлози, као и лепак на самој површини слоја, који је коришћен током припреме узорка за анализу. Са слике се види да је депоновани слој униформне дебљине (око 300 nm), те да је од Si подлоге одвојен јасно дефинисаном међуповршином. Слично као и код Ti/Zr/Ti система, видљива разлика у контрасту указује на кристалну структуру Ti/Cu/Ti слоја и показује присуство стубичасте структуре, карактеристичне за депоновање металних танкослојних система методом катодног распршивања. Поред тога, на основу контраста на ТЕМ микрофотографији, може се разликовати под-површинска област, дебљине око 20 nm, од остатка слоја, која одговара зони депонованог Cu међуслоја и Ti слоја, формираног на површини испитиваног система. Микроструктура Ti/Cu/Ti система је даље испитивана коришћењем високо-резолуционе ТЕМ микроскопије. HR-ТЕМ микрофотографија површинске области узорка, са обележеним зонама које одговарају различитим слојевима представљена је на слици 5.3.11.(б). Слика јасно показује разлику у микроструктури депонованих слојева, при чему је дебљина оба слоја, Cu међуслоја и површинског Ti слоја, око 10 nm.

За детаљно испитивање кристалне структуре Ti/Cu/Ti система коришћена је анализа електронске дифракције на одабраној површини, представљена на слици 5.3.11.(в). Може се уочити да SAED снимак карактерише присуство низа дифракционих прстенова, чиме је потврђено да је депоновани слој поликристалан, тј. да се састоји од великог броја различито оријентисаних кристалних зрна. Мерењем растојања тачака од центра дифракције, које одговарају појединачним дифракционим прстеновима, представљеним на слици у виду концентричних кругова, израчуната су међураванска растојања кристалита. Кристалне фазе које су присутне у слоју, идентификоване су поређењем добијених d – растојања са референтним вредностима карактеристичних (hkl) кристалних равни (табела 5.1.3.). Добијени резултати јасно показују да рефлексије на електронској дифракцији одговарају CuO, Cu, анатас кристалној фази TiO₂ и α -Ti фази (PDF картице: 01-080-0076, 01-089-2838, 86-1156 и ICSD 99778 редом). Формирање оксида CuO и TiO₂ је последица спонтане оксидације површине депонованог слоја, услед изложености узорка ваздуху.

Табела 5.1.3. Вредности измерених величина са SAED електронске дифракције: D - пречник дифракционих прстенова; r - полупречник, d – међураванско растојање, hkl – Miller-ови индекси.

Дифракциони прстенови	1/D (1/nm)	1/r (1/nm)	r (nm)	d (Å)	d (Å) референтне вредности	hkl	Кристалне фазе
1	7,99	3,99	0,25	2,50	2,535	(002)	CuO
2	8,22	4,11	0,24	2,43	2,429	(103)	TiO ₂
3	9,27	4,63	0,21	2,15	2,122	(200)	CuO
4	11,87	5,93	0,16	1,68	1,699	(105)	TiO ₂
5	13,92	6,96	0,14	1,43	1,479	(204)	TiO ₂
6	15,42	7,71	0,12	1,29	1,278	(220)	Cu
7	16,58	8,22	0,12	1,20	1,204	(023)	CuO
8	18,25	9,12	0,10	1,09	1,089	(311)	Cu
9	20,40	10,20	0,09	0,98	0,984	(203)	β -Ti
10	20,85	10,42	0,09	0,95	0,951	(210)	α -Ti
11	21,11	10,55	0,09	0,94	0,945	(222)	β -Ti
12	23,01	11,50	0,08	0,87	0,871	(105)	α -Ti

За даљу анализу, у циљу утврђивања да ли је у току процеса депоновања међуслоја бакра дошло до формирања нових кристалних фаза, посебна пажња је била усмерена на микроструктурну анализу површинске области и Cu слоја у немодификованом Ti/Cu/Ti систему. На слици 5.3.12.(a) је приказана TEM микрофотографија слоја снимљена на већем увећању, док је на истој слици под (б) представљена одговарајућа HR-TEM микрофотографија површинске области узорка.

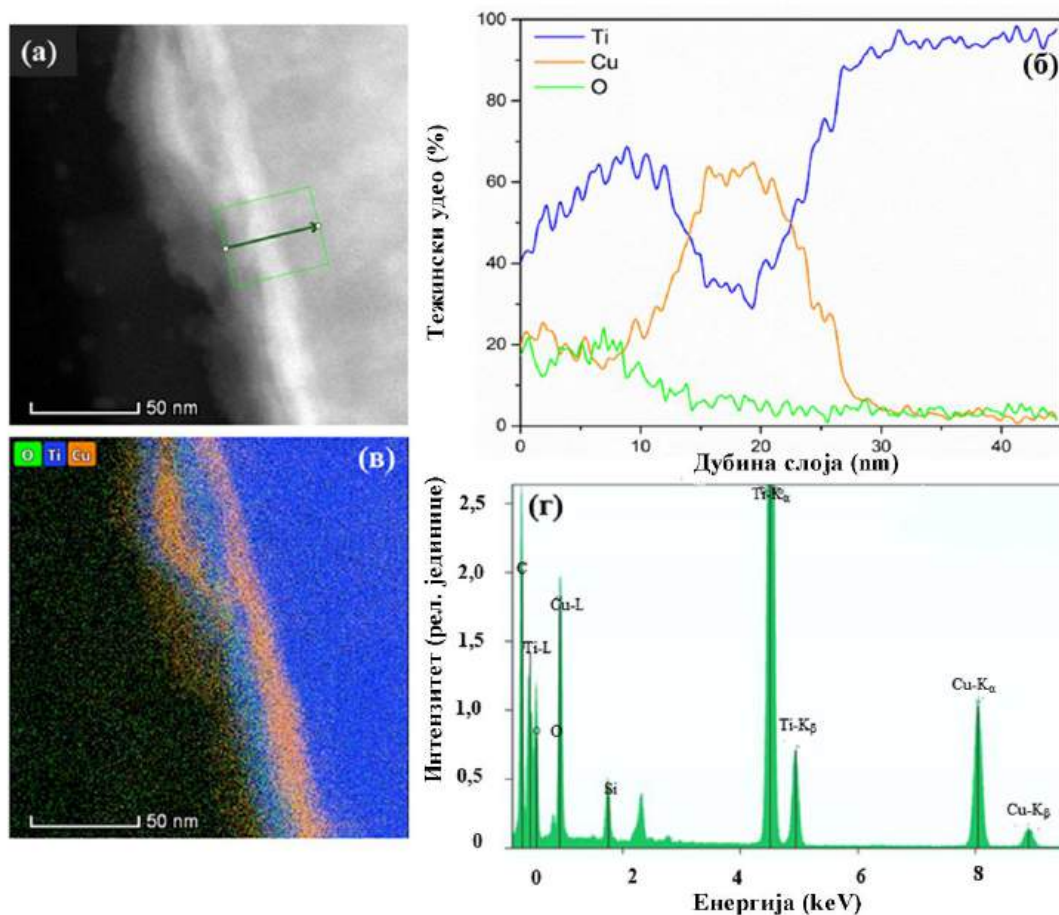


Слика 5.3.12. TEM анализа немодификованог Ti/Cu/Ti система: (a) TEM микрофотографија попречног пресека снимљена на већем увећању, (б) HR-TEM микрофотографија под-површинске области депонованог Ti/Cu/Ti система, снимљена у попречном пресеку, са означеним регионима, (в) FFT анализа означених региона са HR-TEM микрофотографије.

Са HR-TEM слике се јасно може уочити микроструктурна нехомогеност слоја, идући од површине ка дубини узорка. За испитивање микроструктуре различитих зона и одређивање присутних фаза у слоју, коришћени су резултати добијени FFT анализом, представљени на слици под (в). Мерењем растојања тачака од центра FFT снимака, одређена су карактеристична међураванска растојања, те упоређена са референтним вредностима одговарајућих фаза. На основу добијених резултата, показано је да се површинска област слоја, дебљине ~ 10 nm, означена као регион I, састоји од α -Ti (210) кристалних равни (просторна група $R\bar{6}3/mmc$ -hcp 194, ICSD картица: 99778), (200) равни анатас фазе TiO_2 и

кристалографских равни (200) које припадају фази CuO, у складу са претходно представљеним резултатима електронске дифракције. Следећа зона слоја дебљине око 10 nm (означена као регион II), одговара области депонованог међуслоја бакра, и дефинисана је slabим контрастом, те је представљена као светлија зона узорка. Одсуство тачака на Fourier-овој трансформацији која одговара овој области указује на одсуство уређене, кристалне структуре, и потврђује да је ова зона аморфна. За разлику од тога, у трећем региону, који се налази на дубини од 20-30 nm испод површине слоја, уочавају се кристална зрна у виду тамнијих области, које се могу лако разликовати од светлије околине. Тачке на FFT анализи ове зоне, означене као регион III, одговарају међураванским растојања од 1,311 Å, 1,122 Å и 0,881 Å, које дају добро слагање са референтним вредностима за (220) и (311) кристалне равни Cu фазе као и (105) равни α -Ti фазе, те потврђују да су ове фазе доминантне у испитиваној области слоја.

У циљу испитивања елементарног састава немодификованог Ti/Cu/Ti система и одређивања просторне расподеле елемената у слоју, узорак је даље анализиран коришћењем методе сканирајуће трансмисионе електронске микроскопије тамног поља, у комбинацији са EDS анализом. На слици 5.3.13.(a) представљена је STEM/HAADF микрофотографија слоја, снимљена на мањем увећању, која приказује цели слој депонован на силицијумској подлози.



Слика 5.3.13. (a) STEM/HAADF микрофотографија немодификованог Ti/Cu/Ti танког слоја, (б) процентуални тежински удео елемената Ti, Cu и O дуж зелене уоквирене линије са слике под (a); (в) EDS мапа Ti, Cu и O која показује расподелу елемената у попречном пресеку и (г) EDS спектар узорка.

Како варијације у контрасту на HAADF слици зависе првенствено од промене састава узорка, односно осветљеност је приближно пропорционална квадрату атомског броја, Z^2 , под-

површинска зона слоја, која одговара депонованом бакуру ($Z_{Cu}=29$) је светлија од остатка узорка, који представља Ti области ($Z_{Ti}=22$). Међутим, са слике се уочава да границе између Ti/Cu/Ti слојева нису јасно дефинисане и међуслој бакра није локализован у под-површинској зони депоновања, што указује на могућност мешања Ti и Cu зона, као последица дифузије атома на међуповршини различитих слојева. Заиста, ова претпоставка је потврђена анализом релативних концентрационих профила Ti, Cu и O елемената у испитиваном систему, слика 5.3.13.(б), која одговара области узорка означеним зеленом линијом на слици под (а), као и одговарајућим мапама елемената представљеним на слици 5.3.13.(в).

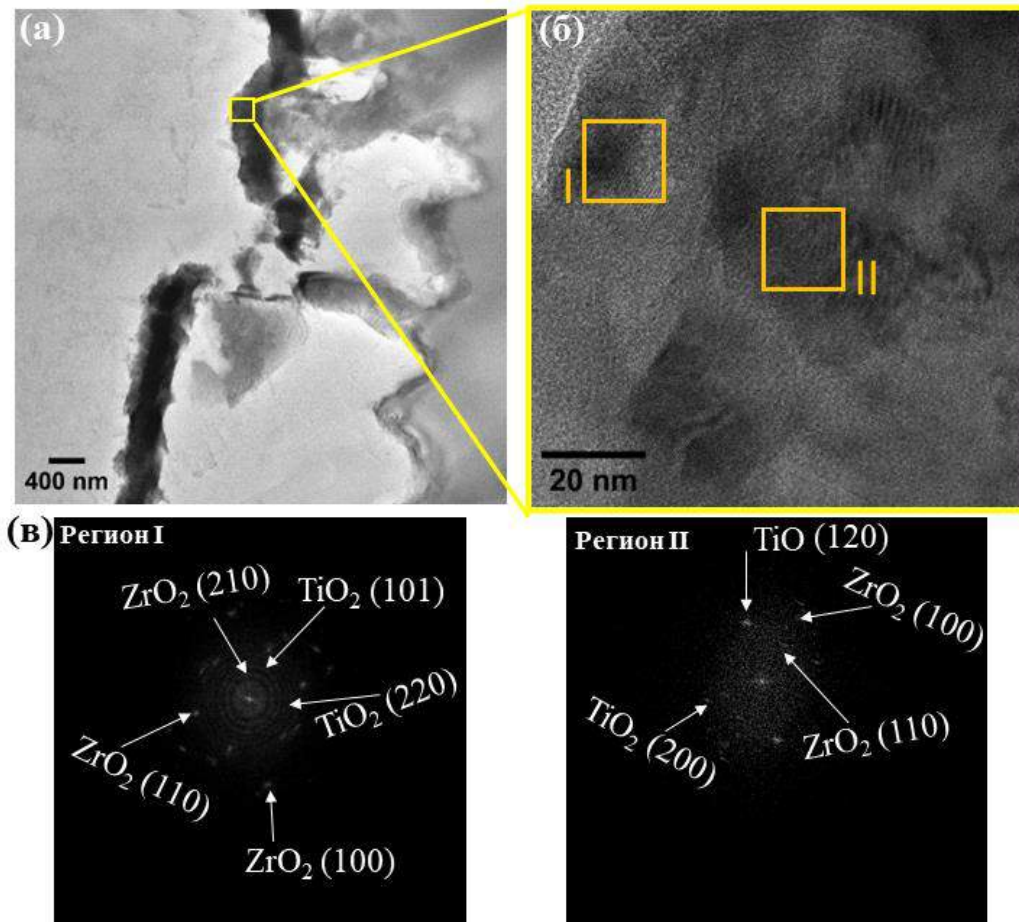
Профили и мапе елемената су означени различитим бојама: титанијум плавом, бакар наранџастом, а кисеоник зеленом бојом. Анализа потврђује вишеслојну структуру испитиваног система, где је измерена дебелина од око 10 nm за сваки појединачни слој, под-површински Cu и Ti слој на површини узорка. Међутим, за разлику од Ti/Zr/Ti система, где су различити слојеви били одвојени јасно дефинисаном међуповршином, у овом случају различите области нису међусобно потпуно одвојене. Наиме, профил бакра показује да он није локализован на одређеној дубини у узорку, већ је услед појачане интердифузије на границама са оба Ti слоја дифундовао, како према површини узорка (са концентрацијом ~20 тежинских процената), тако и у дубље области слоја титанијума. Поред тога, анализа показује присуство кисеоника у слоју, са око 20 тежинских процената до дубине ~ 15 nm, што потврђује делимичну оксидацију површине узорка, и у сагласности је са формирањем анатас TiO₂ и CuO фаза, раније уоченим на електронској дифракцији и HR-ТЕМ микрофотографијама испитиваног система (видети слике 5.3.11., 5.3.12. и табелу 5.1.3). Репрезентативни EDS спектар узорка, приказан на слици 5.3.13.(г), показује присуство карактеристичних линија титанијума, бакра и кисеоника. Поред тога, уочава се присуство Si максимума, који одговара сигналу са силицијумске подлоге, док линија угљеника потиче од лепка коришћеног током припреме узорка за ТЕМ анализу.

5.3.6. Анализа структуре и хемијског састава ласерски модификованог Ti/Zr/Ti танког слоја

Резултати анализе Ti/Zr/Ti танког слоја модификованог ласерским зрачењем добијени коришћењем трансмисионе електронске микроскопије су показали значајне промене микроструктуре и хемијског састава узорка у односу на депоновани слој. На слици 5.3.14.(а) и (б) су приказане ТЕМ и HR-ТЕМ микрофотографије Ti/Zr/Ti система, озраченог густином ласерске енергије од 0,1 J/cm², док су на истој слици под (в) представљени резултати добијени FFT анализом испитиваног слоја.

ТЕМ микрофотографија, слика 5.3.14.(а), снимљена је при мањим увећањима и приказује попречни пресек области танког слоја која је модификована ласерским снопом. Са слике се јасно уочава оштећење површине слоја, изазвано дејством зрачења и процесом аблације (уклањања) материјала са површине слоја, настале као резултат апсорбовања енергије ласерског снопа. Поред тога, у под-површинском делу испитиваног система могу се уочити карактеристичне пукотине, које су последица брзог хлађења истопљеног материјала након завршеног озрачивања. Тамна, површинска зона, дебелине око 400 nm, која се по контрасту јасно разликује од остатка узорка, представља област Ti/Zr/Ti слоја. Слика јасно показује да за разлику од немодификованог Ti/Zr/Ti система (видети слику 5.3.14.а), где су области депоновања под-површинског цирконијума и танког слоја титанијума биле јасно дефинисане, након дејства ласерског зрачења међуграничне површине Zr слоја и Ti слојева нису видљиве и не могу се међусобно разликовати. Такво понашање указује да је у овој зони

узорка дошло до појачане дифузије атома и појаве ефекта мешања различитих слојева Ti/Zr/Ti система, раније уоченог код различитих вишеслојних металних система модификованих ласерским зрачењем [184].

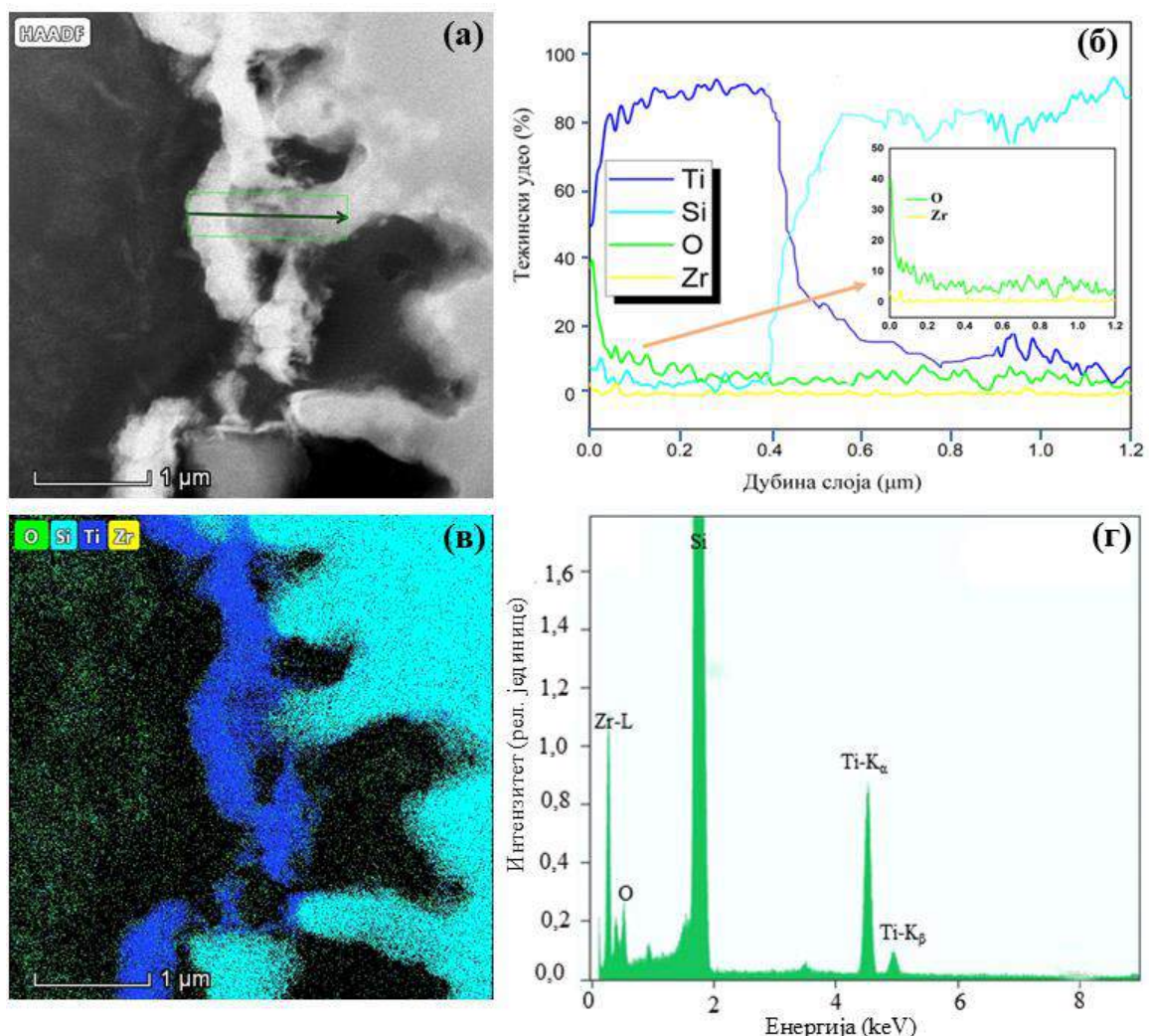


Слика 5.3.14. TEM анализа модификованог Ti/Zr/Ti система: (а) TEM микрофотографија попречног пресека на мањем увећању, (б) HR-TEM микрофотографија одговарајуће области са слике под (а) и (в) FFT анализа означених региона са HR-TEM микрофотографије.

Микроструктурна својства Ti/Zr/Ti система озраченог ласерским снопом су даље испитивана на већим увећањима. Као пример, на слици 5.3.14.(б) је приказана карактеристична HR-TEM микрофотографија попречног пресека узорка, која представља увећани приказ површинске зоне слоја уоквирене на слици под (а). На микрофотографији се могу уочити тамније и светлије зоне, које потичу од различито оријентисаних кристалних зрна, што потврђује да Ti/Zr/Ti систем модификован ласерским зрачењем поседује кристалну структуру. Овакво понашање указује да након топљења материјала у току процеса озрачивања долази до рекристализације и формирања нових кристалних фаза. Кристална структура слоја је потврђена FFT анализом, а одговарајући FFT снимци су приказани на истој слици под (в). Карактеристична међураванска растојања су добијена мерењем растојања тачака од центра на FFT снимцима, а идентификација присутних фаза је одређена њиховим упоређивањем са одговарајућим референтним вредностима. Нађено је да у површинској области слоја, означеној на слици као регион I, измерена d – растојања од 5,079 Å, 3,637 Å и 2,283 Å одговарају (100), (110) и (210) кристалографским равнима ZrO₂ фазе (просторна група

P21/c, PDF картица: 01-086-1450). Присуство ове фазе на површини слоја указује да је ласерско озрачивање изазвало дифузију атома цирконијума и унутрашње мешање појединачних слојева Zr и Ti, као и површинску оксидацију и фазну трансформацију кубичне β -Zr фазе у метастабилну тетрагоналну фазу ZrO_2 . Поред тога, у региону I је потврђено формирање анатас кристалне фазе TiO_2 (на FFT снимку су означене (220) и (101) кристалне равни са измереним међураванским растојањима 1,337 Å и 3,513 Å; PDF картица: 86-1156), чије је присуство раније уочено код депонованог Ti/Zr/Ti система. FFT анализа под-површинске области слоја, означене као регион II, је такође представљена на истој слици. Резултати анализе показују да се, слично као и на површини узорка, у овој зони слоја формирају оксидне фазе цирконијума и титанијума, наиме ZrO_2 , TiO и TiO_2 фазе (PDF картице: 03-065-2900, 86-1156 и 01-079-1771), што потврђује да је током процеса ласерског зрачења дошло до потпуног мешања Zr и Ti слојева, и формирања оксида, не само на површини Ti/Zr/Ti система, већ и у дубљим областима узорка.

Резултати добијени TEM и HR-TEM микроструктурном анализом испитиваног система су потврђени STEM микроскопијом и карактеристичним EDS мерењима (слика 5.3.15.).



Слика 5.3.15. (а) STEM/HAADF микрофотографија ласерски модификованог Ti/Zr/Ti танког слоја, (б) процентуални тежински удео елемената Ti, Zr и O дуж зелене уоквирене линије са слике под (а) са истакнутим уделом елемената Zr и O (уметак); (в) EDS мапа Ti, Zr и O која показује расподелу елемената у попречном пресеку и (г) EDS спектар узорка.

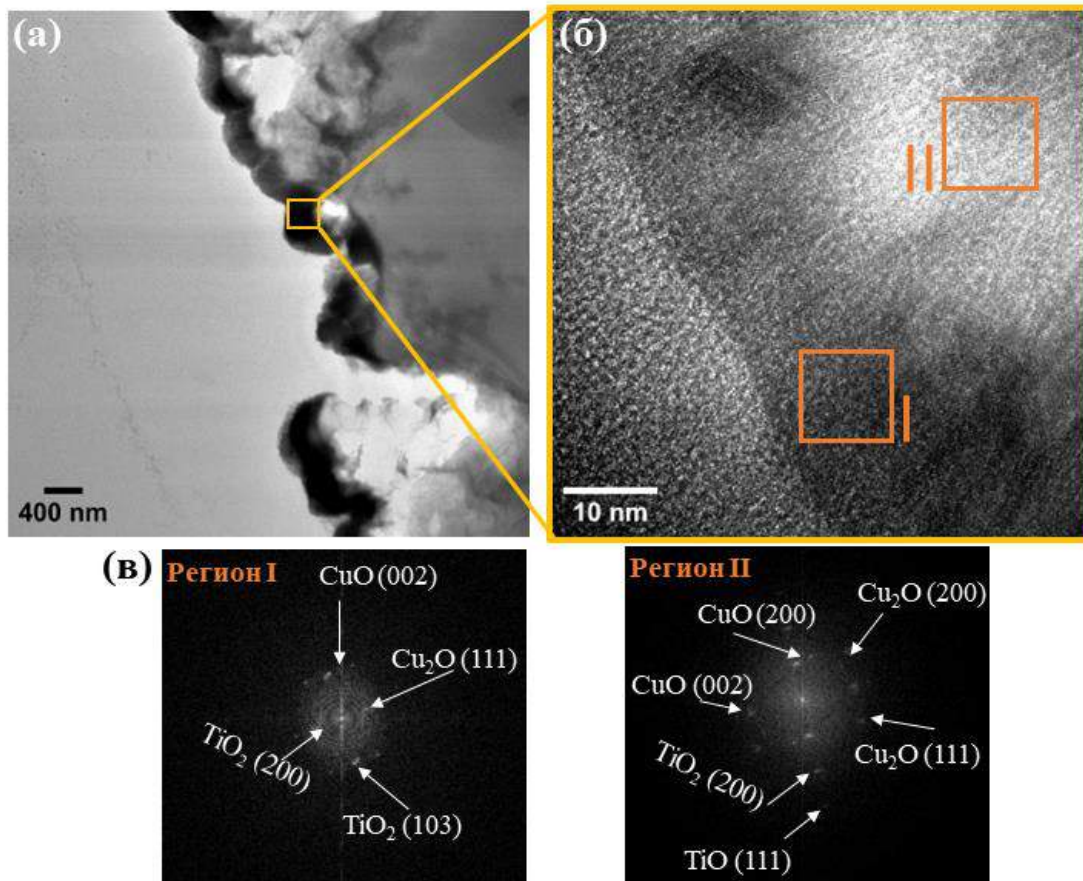
На слици 5.3.15.(а) је приказана STEM/HAADF микрофотографија ласерски модификованог Ti/Zr/Ti слоја, а под (б) су дати релативни концентрациони профили елемената који одговарају области узорка означене зеленом линијом на слици под (а). Концентрациони профили представљају расподелу Ti, Zr, O и Si елемената по дубини слоја, где је титанијум представљен плавом, цирконијум жутом, кисеоник зеленом, а силицијум тиркизном бојом. Профили јасно показују да је услед дејства ласерског зрачења дошло до дифузије елемената, како унутар Ti/Zr/Ti слоја, тако и на међуграничној површини са Si подлогом. Као резултат дифузије, цирконијум није више локализован у под-површинској области узорка, већ је хомогено распоређен по целој дубини слоја, са концентрацијом око 1-2 тежинска процента (видети уметак на слици под б). Такође, присуство кисеоника, са просечном концентрацијом ~ 40 тежинских процената на површини и 5 тежинских процената у дубљим деловима слоја, потврђује оксидацију слоја и формирање различитих оксидних фаза: ZrO₂, TiO и TiO₂, раније уочених на одговарајућим FFT снимцима. Добијени резултати су потврђени EDS мапама, а одговарајуће мапе Ti, Zr, O и Si елемената су приказане на слици 5.3.15.(в). На истој слици под (г) је представљен репрезентативни EDS спектар узорка, који приказује присуство карактеристичних линија титанијума, цирконијума, кисеоника и силицијума.

5.3.7. *Анализа структуре и хемијског састава ласерски модификованог Ti/Cu/Ti танког слоја*

Резултати TEM анализе Ti/Cu/Ti система модификованог ласерским зрачењем су показали значајне микроструктурне промене, слично онима уоченим код Ti/Zr/Ti система. На слици 5.3.16. су представљене TEM и HR-TEM микрофотографије (а и б) попречног пресека Ti/Cu/Ti система, као и одговарајући FFT снимци (в) слоја након озрачивања ласерским снопом таласне дужине 1030 nm, са густином енергије од 0,1 J/cm².

TEM микрофотографија слоја приказана под (а), снимљена на мањем увећању, показује да је ласерски снап изазвао значајно оштећење површине слоја, настало услед аблације (уклањања) депонованог материјала. Слика такође показује присуство тамне површинске зоне депонованог слоја Ti/Cu/Ti, дебљине око 400 nm, која се по контрасту разликује од светле области силицијумске подлоге. За разлику од немодификованог Ti/Cu/Ti система (видети слику 5.3.11.а), где су се депоновани Ti и Cu слојеви међусобно јасно разликовали, након модификације међугранична површина између депонованог титанијума и бакра није видљива. Ово указује на микроструктурну хомогеност слоја насталу као резултат појачане дифузије и атомског мешања на границама Cu и Ti слојева, раније уоченог код Ti/Zr/Ti система. Поред тога, испод зоне Ti/Cu/Ti слоја уочава се присуство оштећења у виду пукотина микрометарских димензија, које су резултат брзог хлађења материјала истопљеног под дејством ласерског снопа.

У циљу идентификације присутних фаза у модификованом Ti/Cu/Ti систему, микроструктура узорка је даље испитивана у условима високе резолуције. На слици 5.3.16.(б) је приказана HR-TEM микрофотографија површинске области слоја озраченог ласерским снопом. На основу разлике у контрасту, могу се уочити тамније и светлије зоне слоја, које потичу од различито оријентисаних кристалних зрна, те потврђују да након топљења материјала изазваног дејством ласерског зрачења, долази до процеса рекристализације и формирања нових кристалних фаза.

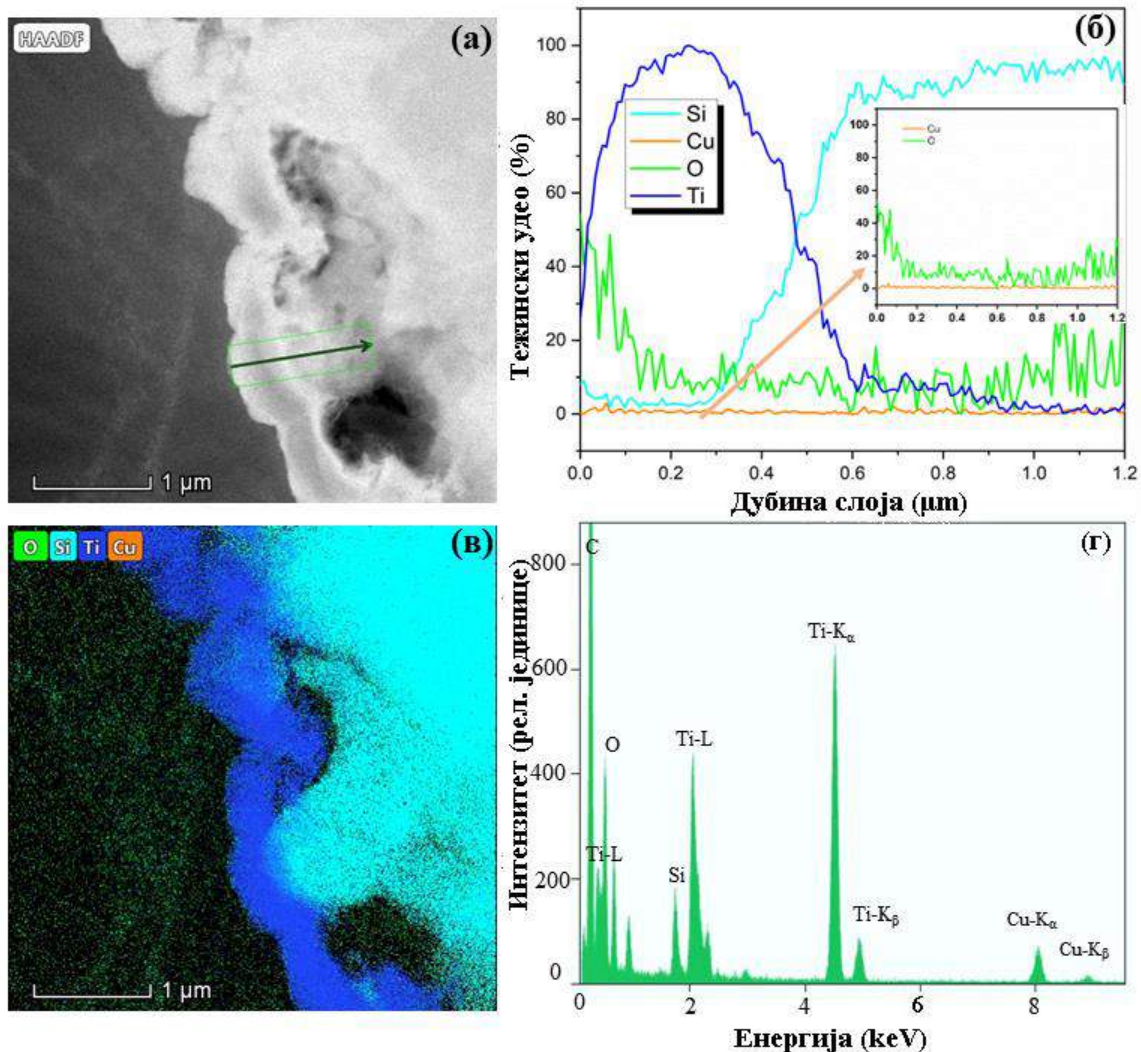


Слика 5.3.16. TEM анализа модификованог Ti/Cu/Ti система: (а) TEM микрофотографија попречног пресека на мањем увећању, (б) HR-TEM микрофотографија одговарајуће области са слике под (а) и (в) FFT анализа означених региона са HR-TEM микрофотографије.

Кристална структура слоја је потврђена резултатима анализе Fourier-овом трансформацијом, представљеним на истој слици под (в). Мерењем растојања карактеристичних, симетрично распоређених тачака од центра FFT снимка добијене су вредности d -растојања, а идентификација присутних кристалних фаза је одређена њиховим поређењем са референтним вредностима. Анализа је показала да површинску зону слоја, означену као регион I, карактерише присуство кристалних равни CuO (002) и Cu₂O (111) са измереним међураванским растојањем од 2,534 Å односно 2,458 Å (PDF картице: 01-080-0076 и 01-077-0199), као и (200) и (103) кристалографских равни анатас TiO₂ фазе, са измереним d -вредностима од 1,890 Å односно 2,429 Å (PDF картица: 86-1156). Слични резултати су добијени анализом FFT снимка који одговара под-површинској области слоја, означеној на одговарајућој HR-TEM микрофотографији као регион II. Наиме, измерене вредности међураванских растојања су потврдиле присуство различитих оксидних фаза, и то: CuO, Cu₂O, TiO и TiO₂ (PDF картице: 01-080-0076, 01-077-0199, 03-065-2900 и 86-1156, редом). Присуство оксидних фаза титанијума и бакра у различитим областима слоја потврђују да је ласерски снап изазвао дифузију Cu атома и унутрашње мешање Cu и Ti слојева. Поред тога, добијени резултати показују да, слично као код Ti/Zr/Ti система, озрачивање ласерским снапом доводи до процеса оксидације и формирања оксидних фаза у Ti/Cu/Ti систему, како на површини, тако и у дубљим областима слоја.

Елементарни састав модификованог Ti/Cu/Ti система је даље испитиван сканирајућом трансмисионом електронском микроскопијом, заједно са EDS анализом, чиме су потврђени

претходно приказани резултати TEM и HR-TEM анализе. На слици 5.3.17.(a) је представљена STEM/HAADF микрофотографија ласерски модификованог Ti/Cu/Ti слоја, снимљена у тамном пољу, а на истој слици под (б) су дати релативни концентрациони профили елемената који одговарају области узорка означене зеленом линијом на слици под (a). Профили појединачних елемената (титанијум-плава, бакар-наранџаста, кисеоник-зелена и силицијум-тиркизна боја) јасно показују да је услед дејства ласерског зрачења, дошло до дифузије атома и мешања депонованих слојева титанијума и под-површинског слоја бакара, унутар Ti/Cu/Ti слоја, као и на међуграничној површини са Si подлогом.



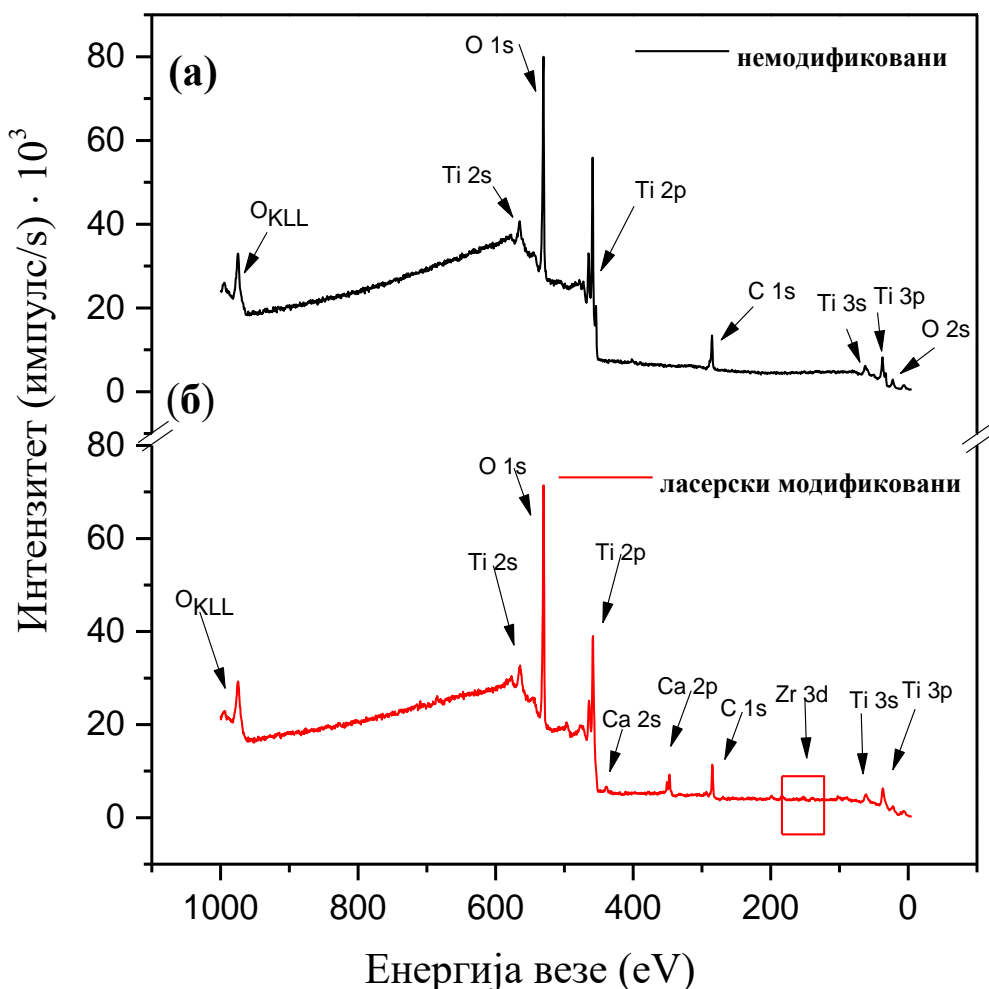
Слика 5.3.17. (a) STEM/HAADF микрофотографија ласерски модификованог Ti/Cu/Ti танког слоја, (б) процентуални тежински удео елемената Ti, Si и O дуж зелене уоквирене линије са слике под (a) са истакнутим уделом елемената Cu и O (уметак); (в) EDS мапа Ti, Zr и O која показује расподелу елемената у попречном пресеку и (г) EDS спектар узорка.

Као резултат појачане дифузије, бакар није локализован у потповршинској области узорка, већ је равномерно распоређен по целој дубини слоја са концентрацијом око 2 тежинска процента (видети уметак на слици под б). Такође, присуство кисеоника у слоју са просечном концентрацијом ~ 40 тежинских процената на површини и ~ 5 тежинских процената у дубљим деловима слоја, потврђује оксидацију слоја и формирање различитих оксидних фаза: CuO,

Cu_2O , TiO и TiO_2 , претходно потврђених на одговарајућим FFT снимцима. Одговарајуће EDS мапе Ti, Zr, O и Si елемената, представљене на слици 5.3.14.(в) потврђују претходно добијене резултате. На истој слици под (г) је представљен репрезентативни EDS спектар узорка, који приказује присуство карактеристичних линија титанијума, бакра, кисеоника и силицијума из узорка, као и линију угљеника, који потиче од лепка коришћеног за припрему узорка за TEM анализу.

5.3.8. XPS анализа Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танких слојева

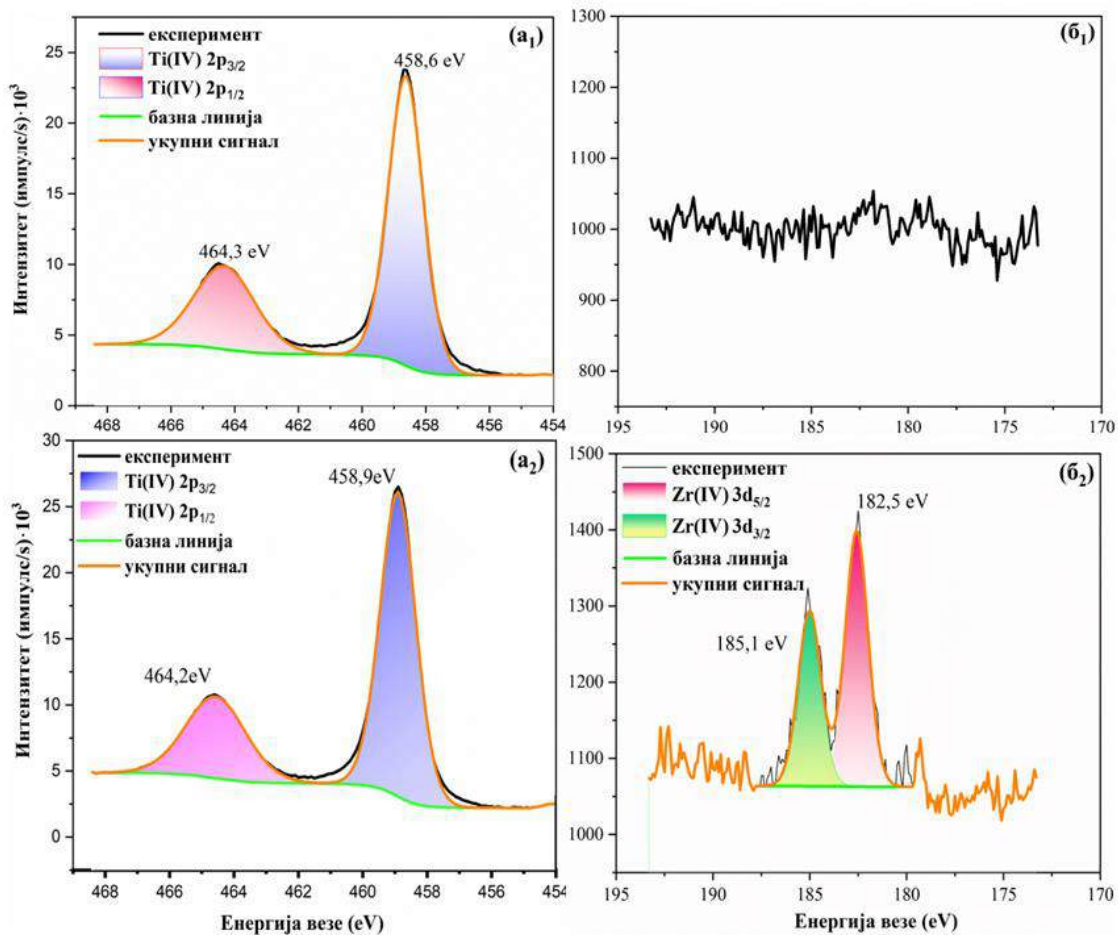
За испитивање хемијског састава површине и идентификације хемијских веза депонованих и ласерски модификованих танких слојева коришћена је техника фотоелектронске спектроскопије помоћу X - зрачења. На слици 5.3.18. приказани су прегледни XPS спектри Ti/Zr/Ti танког слоја пре и после модификације ласерским зрачењем.



Слика 5.3.18. Прегледни XPS спектри Ti/Zr/Ti танког слоја након чишћења у плазми аргона. (а) немодификованог танког слоја и (б) танког слоја после ласерске модификације деловањем фемтосекундних ласерских импулса у времену трајању од 160 fs.

Спектри су снимљени након чишћења узорка у плазми аргона да би се уклониле нечистоће на површини које настају услед њихове изложености ваздуху. Уочава се да спектри садрже карактеристичне фотоелектронске линије које припадају титанијуму (Ti 2s, Ti 2p, Ti 3s, Ti 3p), угљенику (C 1s), кисеонику (O 1s, O 2s) као и кисеониковој Ожеовој линији (O KLL). Линије цирконијума нису уочене код немодификованог узорка што се и очекивало с обзиром да је дебљина депонованог првог слоја титанијума била 10 nm. Међутим, код узорка који је ласерски модификован, линија цирконијума се јасно уочава на положају 185 eV која припада фотоелектронској линији Zr 3d. До овога долази услед локалног загревања и топљења првог слоја титанијума под утицајем трансфера ласерске енергије. Ово јасно показује да је процес ласерске аблације селективно уклањао материјал са површине модификованог Ti/Zr/Ti, откривајући под-површински слој.

У циљу идентификације хемијских веза снимљени су детаљни спектри карактеристичних XPS линија у FAT 20 режиму рада пре и после модификације ласерским зрачењем. Високо-резулционски спектри заједно са резултатима интерполације за немодификоване слојеве приказани су на слици 5.3.19.(a₁) и (б₁).



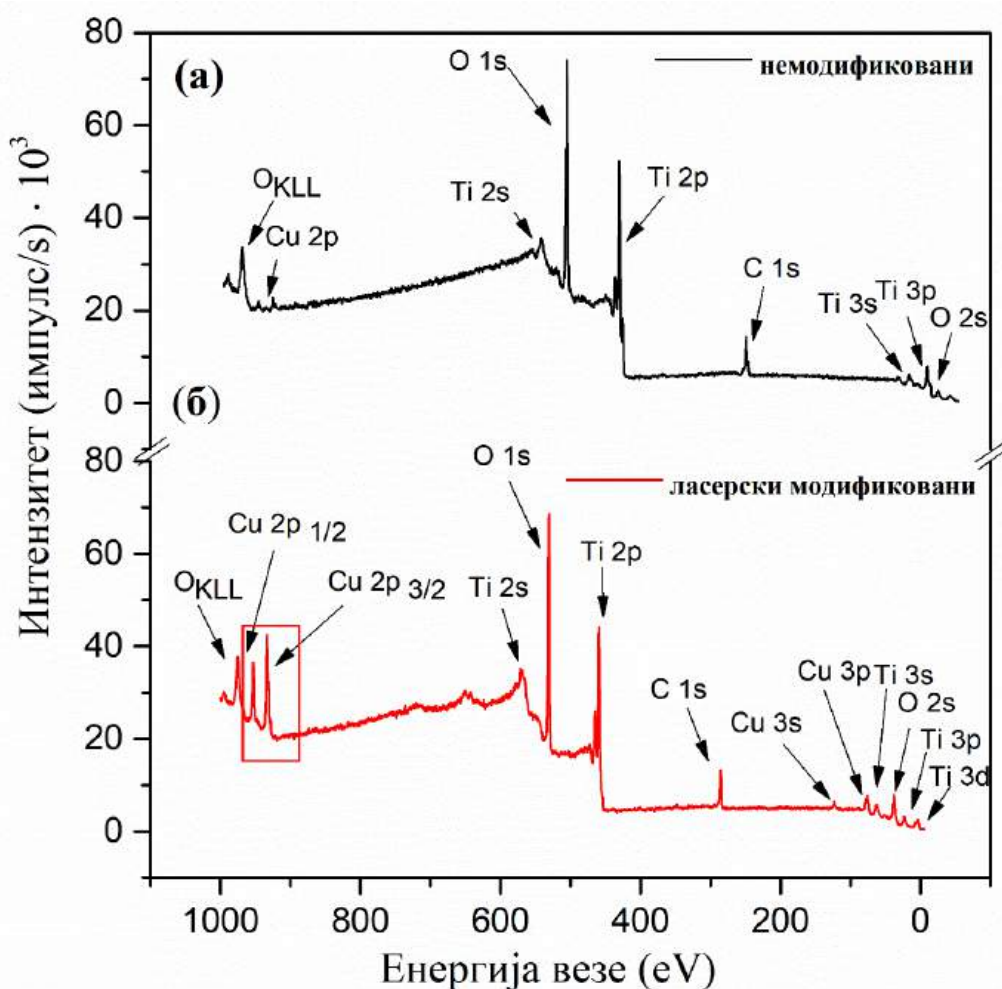
Слика 5.3.19. Интерполирани XPS спектри високе резолуције Ti/Zr/Ti танког слоја: (a₁) Ti2p и (б₁) Zr3d линија пре модификације и (a₂) Ti2p и (б₂) Zr3d након ласерске модификације деловањем фемтосекундних импулса у времену трајању од 160 fs [178].

Фотоелектронска Ti 2p линија (a₁), снимљена у опсегу енергија везе од 454 eV до 470 eV, је услед спин-орбитне интеракције двострука и састоји се од компонената Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} које се налазе на енергијама везе 458,6 eV и 464,3 eV и међусобно су раздвојене за 5,7 eV

[91], [92]. Линија Ti 2p фитована је на један допринос који се налази на положају 458,5 eV и по литератури одговара Ti⁴⁺ оксидационом стању титанијума [185–187]. То указује да је титанијум потпуно оксидовао на површини узорка и да је у облику титанијум-диоксида без присуства других фаза. У случају карактеристичне фотоелектронске линије цирконијума, Zr 3d, детаљно је снимљен опсег енергија од 170 eV до 195 eV који је представљен на слици 5.3.19.(б₁). Уочава се одсуство линије Zr 3d, што подразумева да на површини Ti/Zr/Ti танког слоја пре ласерске модификације нема цирконијума што се и очекивало с обзиром да се налази у под-површинском слоју.

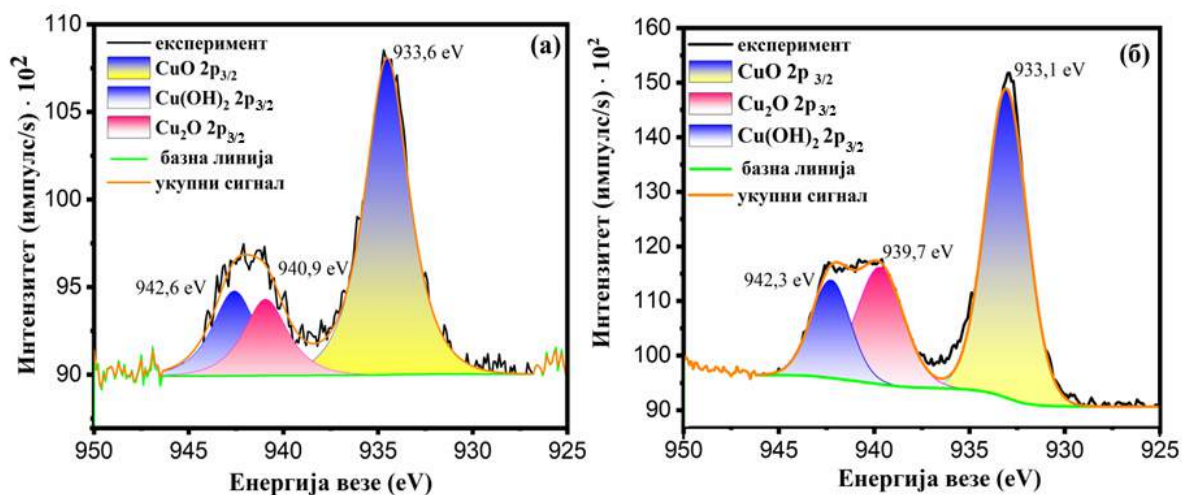
Након третирања узорка ласерским зрачењем снимљене су Ti 2p и Zr 3d XPS линије у високо-резулционом моду и приказане су на слици 5.3.19.(а₂) и (б₂). Линија Ti 2p фитована је, као и у случају немодификованог узорка, на један допринос који је на позицији 458,9 eV и припада TiO₂ што значи да је и након деловања ласерског зрачења титанијум остао у 4⁺ оксидационом стању. У случају линије Zr 3d уочава се присуство две компоненте на енергијама веза 182,5 eV и 185,1 eV које припадају Zr 3d_{5/2} односно Zr 3d_{3/2}. Положаји ових линија су близу вредности која по литератури припада Zr 4⁺ оксидационом стању што указује да је на површини Ti/Zr/Ti танког слоја присутна ZrO₂ фаза [188]. Осим тога, уочава се да је интензитет Zr 3d линије низак што се приписује ниској концентрацији цирконијума на површини узорка која је на основу површине испод линије Zr 3d процењена на 2,5 at.%. Примећује се да расподела цирконијума није била уједначена по површини узорка након ласерског деловања што потиче услед различитог степена аблације односно услед тога што се присуство цирконијума очекује само на централним местима ласерских линија где је највећа количина материјала била уклоњена.

Промене у хемијском саставу површине Ti/Cu/Ti система танког слоја, настале као резултат модификације услед дејства ласерског зрачења, такође су испитиване методом фотоелектронске спектроскопије помоћу X – зрачења. На слици 5.3.20. приказани су прегледни XPS спектри Ti/Cu/Ti танког слоја пре и после модификације ласерским зрачењем. Спектри су снимљени након чишћења узорка у плазми аргона при истим условима као и код претходно анализираних система са цирконијумом. Карактеристичне фотоелектронске линије се уочавају у спектру пре и после ласерске модификације, које припадају титанијуму (Ti 2s, Ti 2p, Ti 3s, Ti 3p), угљенику (C 1s), кисеонику (O 1s, O 2s), кисеониковој Ожеовој линији (O KLL) и бакру (Cu 2p). На површини немодификованог Ti/Cu/Ti слоја уочава се карактеристична линија бакра на енергијама везе између 900-950 eV. Имајући у виду да горњи (површински) слој система представља танак слој титанијума дебљине 10 nm, присуство бакра на површини је вероватно услед дифузије атома из потповршинске области ка површини слоја, као последица велике вредности коефицијента дифузије бакра (код система са цирконијумом Zr линија није уочена због знатно мањег коефицијента дифузије). Након ласерске аблације карактеристична линија бакра постаје знатно интензивнија, услед уклањања површинског слоја титанијума. Код оба испитивана система, Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti, примећује се одсуство карактеристичне линије силицијума у прегледним спектрима. Ово је од велике важности за испитивање ћелијског одговора испитиваних система, јер су биокompatibilна својства узорака првенствено одређена хемијским саставом првих 10 нанометара слоја, односно концентрацијом биокompatibilних елемената у овој области слоја.



Слика 5.3.20. Прегледни XPS спектри Ti/Cu/Ti танког слоја након чишћења у плазми аргона. (а) пре ласерског озрачивања и (б) после ласерске модификације деловањем фемтосекундних ласерских импулса у времену трајању од 160 fs.

Ради одређивања хемијског састава Ti/Cu/Ti танког слоја пре и након ласерске модификације, снимљени су високо-резулционни спектри фотоелектронске Cu 2p линије. Добијени спектри, са резултатима интерполације, су приказани на слици 5.3.21. Фотоелектронска Cu 2p линија немодификованог Ti/Cu/Ti слоја (слика под (а)), снимљена је у опсегу енергије везе од 925 eV до 950 eV, и услед спин-орбитне интеракције долази до цепања линије на две компоненте, Cu 2p_{3/2} и Cu 2p_{1/2}. Главна линија Cu 2p_{3/2} је фитована на један допринос који се налази на положају 933,6 eV и по литератури одговара Cu²⁺ оксидационом стању бакра [189]. Поред тога, у спектру се уочава присуство сателитског пика на позицији која је за око 8 eV померена ка већим енергијама везе у односу на интензиван пик који припада CuO. Интерполацијом сателитског пика је потврђено присуство два доприноса која се налазе на положају 940,9 eV и 942,6 eV, и по литератури припадају Cu(OH)₂, односно Cu₂O фази [189,190]. Након интерполације (деконволуције), као и у случају немодификованог система, Cu 2p_{3/2} линија је фитована на један допринос, који се налази на положају енергије везе 933,1 eV и одговара оксидационом стању бакра Cu²⁺. Анализом сателитског пика уочава се присуство два доприноса на положајима 939,7 eV и 942,3 eV који припадају Cu₂O односно Cu(OH)₂, и у односу на немодификовани Ti/Cu/Ti су померени за 1 eV ка мањим енергијама везе. Разлог овог померања потиче највероватније због чињенице да након модификације ласерским зрачењем се јављају промене у атомском окружењу бакра, што утиче на прераспodelу електронске густине.



Слика 5.3.21. Интерполирани XPS спектри високе резолуције Ti/Cu/Ti танког слоја: (а) Cu 2p линија пре модификације и (б) Cu 2p линије након ласерске модификације деловањем фемтосекундних импулса у времену трајању од 160 fs [178].

XPS анализа је искоришћена и за процену елементарног састава узорака који је добијен на основу интензитета главних фотоелектронских линија снимљених у високо-резулционном режиму (табела 5.3.1.). За прецизније одређивање елементарног састава коришћени су и атомски фактори осетљивости уређаја. Према овој анализи узорци након ласерске модификације садрже око 60% кисеоника, 24-30 % титанијума, 2,5% цирконијума и 1,8% бабра што је у сагласности са елементарним саставом испитаним STEM/EDS анализом.

Табела 5.3.1. Концентрације елемената испитиваних танких слојева

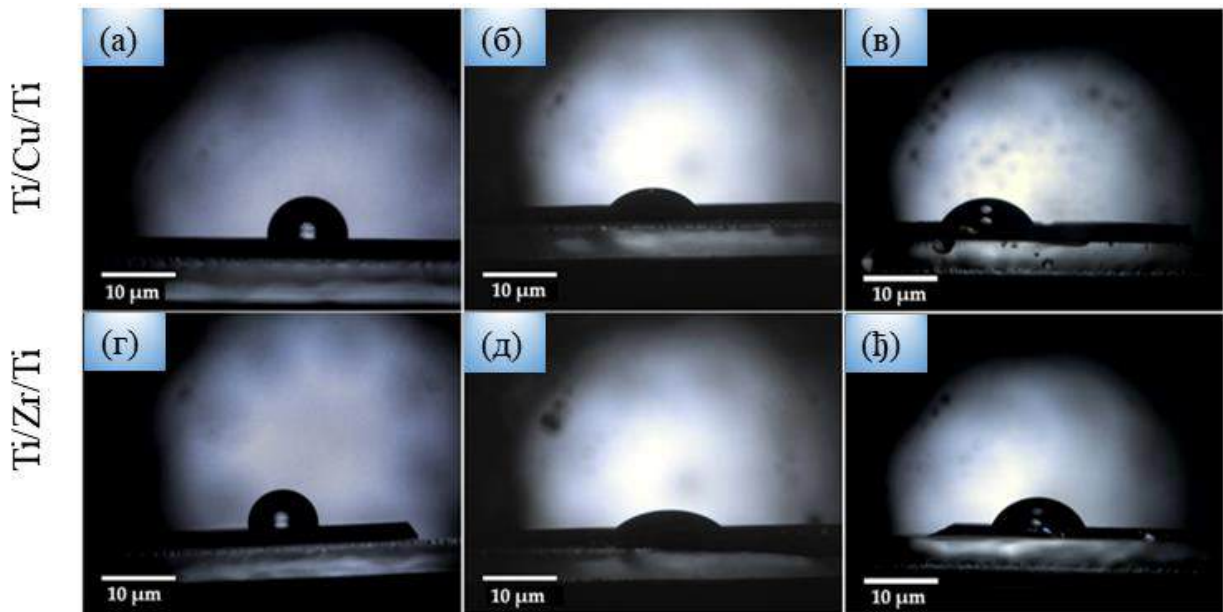
Танки слојеви	Релативна концентрација (%)				
	Ti	O	Cu	Zr	C
Ti/Zr/Ti немодификован	27,3	64,9	/	/	7,8
Ti/Zr/Ti ласерски модификован	31	60,4	/	2,5	6,1
Ti/Cu/Ti немодификован	21,7	71,4	3	/	3,9
Ti/Cu/Ti ласерски модификован	23,9	68,5	1,8	/	5,8

5.3.9. Мерење контактнoг угла и одређивање слободне површинске енергије Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева

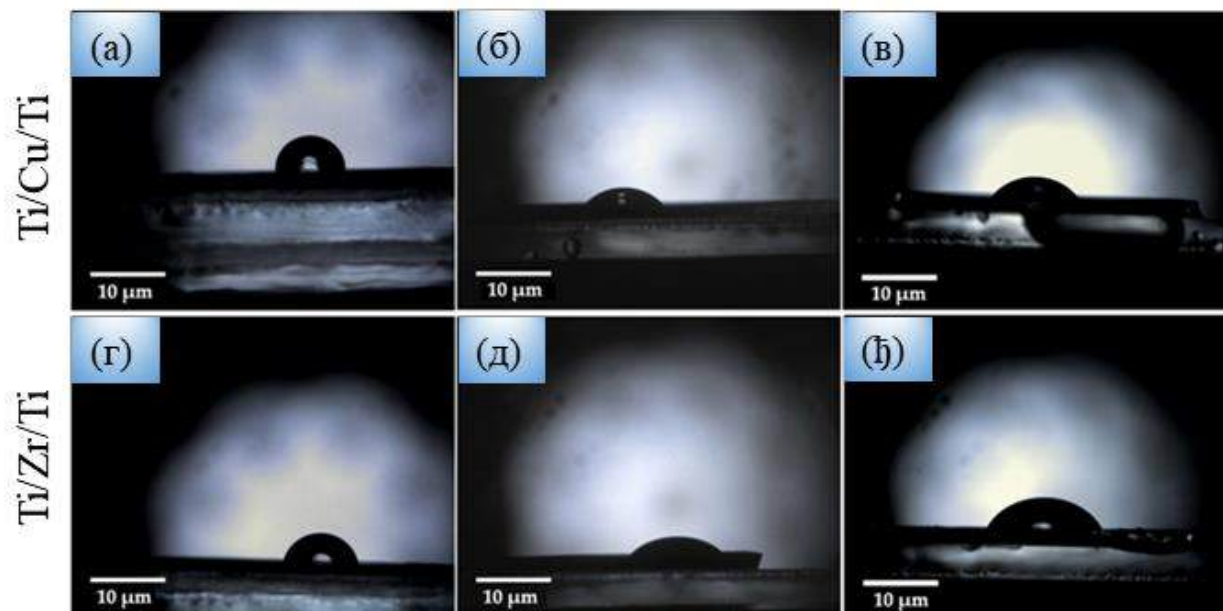
Мерење контактних углова је извршено коришћењем дејонизоване воде, етилен гликова и дијодметана као референтних течности да би се процениле вредности SFE испитиваних танких слојева, депонованих и ласерски модификованих површина.

Фотографије формираних капљица, које су снимљене у току мерења контактних

углова за сваку врсту течности посебно, приказане су на слици 5.3.22 за немодификоване и на 5.3.23. модификоване танке слојеве.



Слика 5.3.22. Фотографије капљица од 3 μl (а) и (г) дејонизоване воде; (б) и (д) дијодметана; (в) и (е) етилен гликола на површинама немодификованих Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti система [181].



Слика 5.3.23. Фотографије капљица од 3 μl (а) и (г) дејонизоване воде; (б) и (д) дијодметана; (в) и (е) етилен гликола на површинама ласерски модификованих Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti система [181].

Вредности измерених контактних углова су приказане у табели 5.3.2., где се примећује да су површине Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti хидрофилне након ласерског зрачења са контактним угловима од 86°.

Табела 5.3.2. Контактни углови референтних течности и добијене вредности слободне површинске енергије испитиваних система.

Танак слој	Контактни угао θ [°]			Слободна површинска енергија [mJ/m ²]		
	Дејони- зована вода	Дијод- метан	Етилен гликол	Полар на (γ_s^p)	Дисперзи- вна - (γ_s^d)	Укупна (γ_s)
Ti/Cu/Ti немодификовани	84 ± 3	50 ± 3	54 ± 2	1,7	33,7	35,4
Ti/Cu/Ti модификовани	86 ± 4	51 ± 3	63 ± 3	0,6	34,3	34,9
Ti/Zr/Ti немодификовани	82 ± 2	37 ± 2	58 ± 3	3,3	40,1	43,4
Ti/Zr/Ti модификовани	86 ± 3	40 ± 2	70 ± 3	6,3	23,7	30,0

У истој табели, израчунате су и приказане вредности слободне површинске енергије заједно са њеним компонентама. Величина SFE садржи дисперзивну γ_s^d (Lifshitz–Van der Waals) и поларну γ_s^p (Lewis киселина γ_s^+ и база γ_s^-) компоненту које су повезане релацијом [161]. На основу резултата представљених у табели 5.3.2., може се приметити да су оба система након ласерског озрачивања имали веће вредности контактних углова и да је највећи степен квашења површине постигнут дијодметаном, слично као и у случају зрачења површина пикосекундним импулсима (видети табелу 5.1.1.). Из исте табеле се види да се након ласерског озрачивања, вредност укупне SFE незнатно повећава за слој Ti/Cu/Ti, што значи да код овог система ласерско зрачење није значајно променило дисперзивни карактер. Супротно томе, укупна вредност слободне површинске енергије је видљиво мања за Ti/Zr/Ti ласерски модификовани у поређењу са немодификованим танким слојем. Може се закључити да је код система Ti/Zr/Ti дошло до измене слободне површинске енергије.

У циљу даљег испитивања површинске енергије, анализирана је поларна компонента, која укључује киселинско-базне интеракције. За процену афинитета површина са Lewis-овим киселинским центрима, коришћена је вода као референтна течност. Контактни углови капљица течности воде на површини ових система су употребљени за процену киселинско-базних својстава, укључујући компоненте Lewis-ове киселине и базе. У табели 5.3.3. су приказане израчунате вредности поларне компоненте слободне површинске енергије. Компонента Lewis-ове киселине доминира највише у модификованом Ti/Zr/Ti танком слоју, што значи да се на овој површини налазе изражени киселински (акцепторски) центри за прихватање електронског пара. У том контексту, центри на површини материјала могу да подстакну хемијску реакцију са компонентама у околини, попут кисеоника (донор

електронског пара) и да доведу до стварања оксида на површини озрачене мете. Са друге стране, ласерско зрачење је повећало базну компоненту на површини Ti/Cu/Ti слоја у односу на немодификовану површину, што може бити последица веће топлотне проводљивости бакра у односу на цирконијум. Односно, лакше прерасподеле апсорбоване ласерске енергије, која је активирала електронске донорске групе на површини модификованог Ti/Cu/Ti.

Табела 5.3.3. Израчунате вредности Луисове (Lewis) киселинске (γ_s^+) и Луисове базне компоненте (γ_s^-).

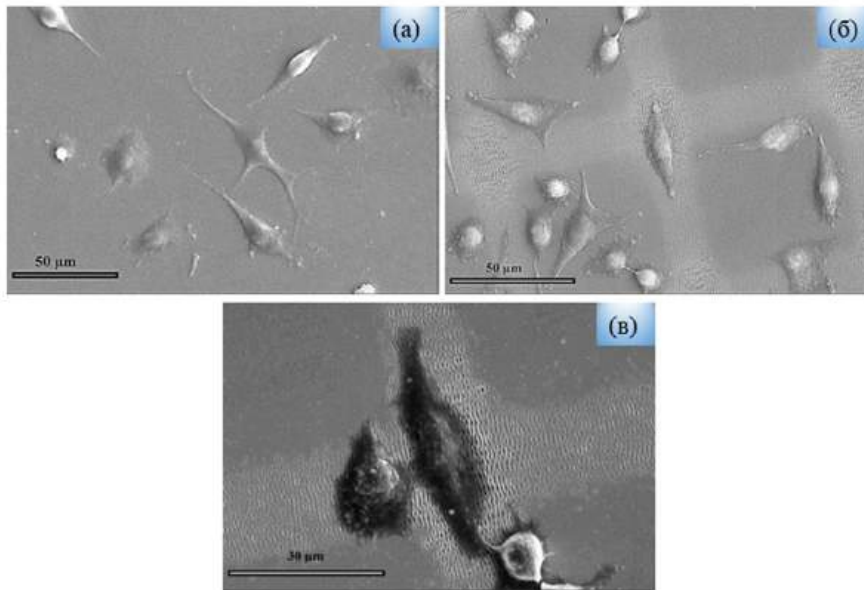
Танки слојеви	γ_s^+ (mJ/m ²)	γ_s^- (mJ/m ²)
Ti/Cu/Ti модификовани	0,77 ± 0,03	4,82 ± 0,03
Ti/Cu/Ti немодификован	0,02 ± 0,04	0,92 ± 0,03
Ti/Zr/Ti немодификовани	0,29 ± 0,02	9,14 ± 0,02
Ti/Zr/Ti модификован	1,30 ± 0,03	7,53 ± 0,02

5.4. Интеракција L929 и MRC-5 ћелија на Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti танким слојевима пре и након ласерске модификације

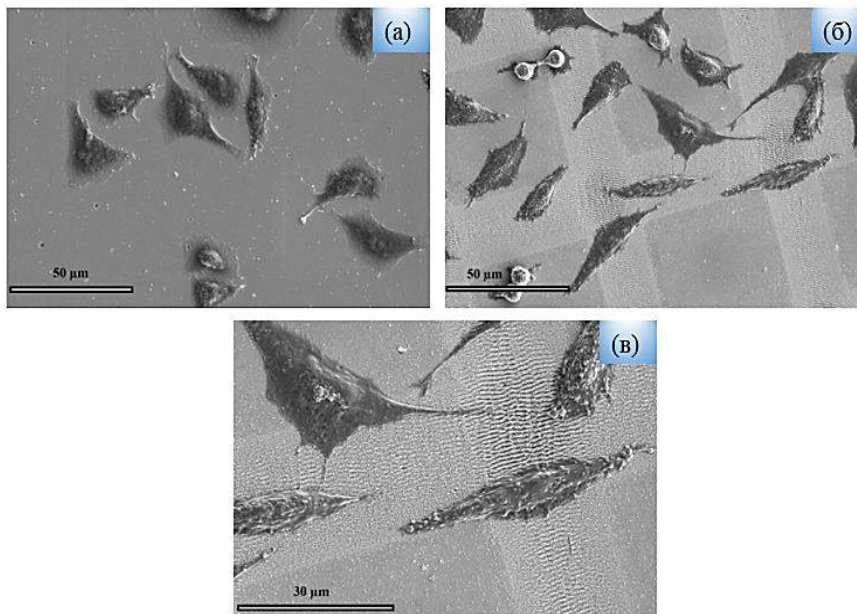
5.4.1. Морфологија ћелија L929 мишијих фибробласта

Испитивање морфолошких промена ћелија на површини танких слојева је спроведено методом сканирајуће електронске микроскопије. На сликама 5.4.1. и 5.4.2. су приказане L929 ћелије, узгајане на површини Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева пре и након ласерске модификације. SEM микрофотографије показују да су ћелије вретенасто издужене након култивисања на немодификованом Ti/Cu/Ti (слика 5.4.1. (а)) и да задржавају своју морфологију када се налазе у додиру са микроструктурним периодама (видети под б), чиме је показано да површинска ласерска модификација не нарушава иницијални морфолошки облик појединачних ћелија.

На немодификованој површини Ti/Zr/Ti, слика 5.4.2.(а), ћелије су углавном троугластог и овалног облика са присутним цитоплазматичним матриксом. У поређењу са немодификованом површином, код ласерски периодичних структура се примећује склоност ка ћелијској пролиферацији у близини уцртане мреже на површини оба система танких слојева.



Слика 5.4.1. SEM микрофотографије: морфологија L929 ћелија на немодификованом (a) и ласерски модификованом (б) систему танког слоја Ti/Si/Ti. Морфологија под (в) представља детаљнији приказ изоловане ћелије на већем увећању са приказаним LIPSS структурама [178].

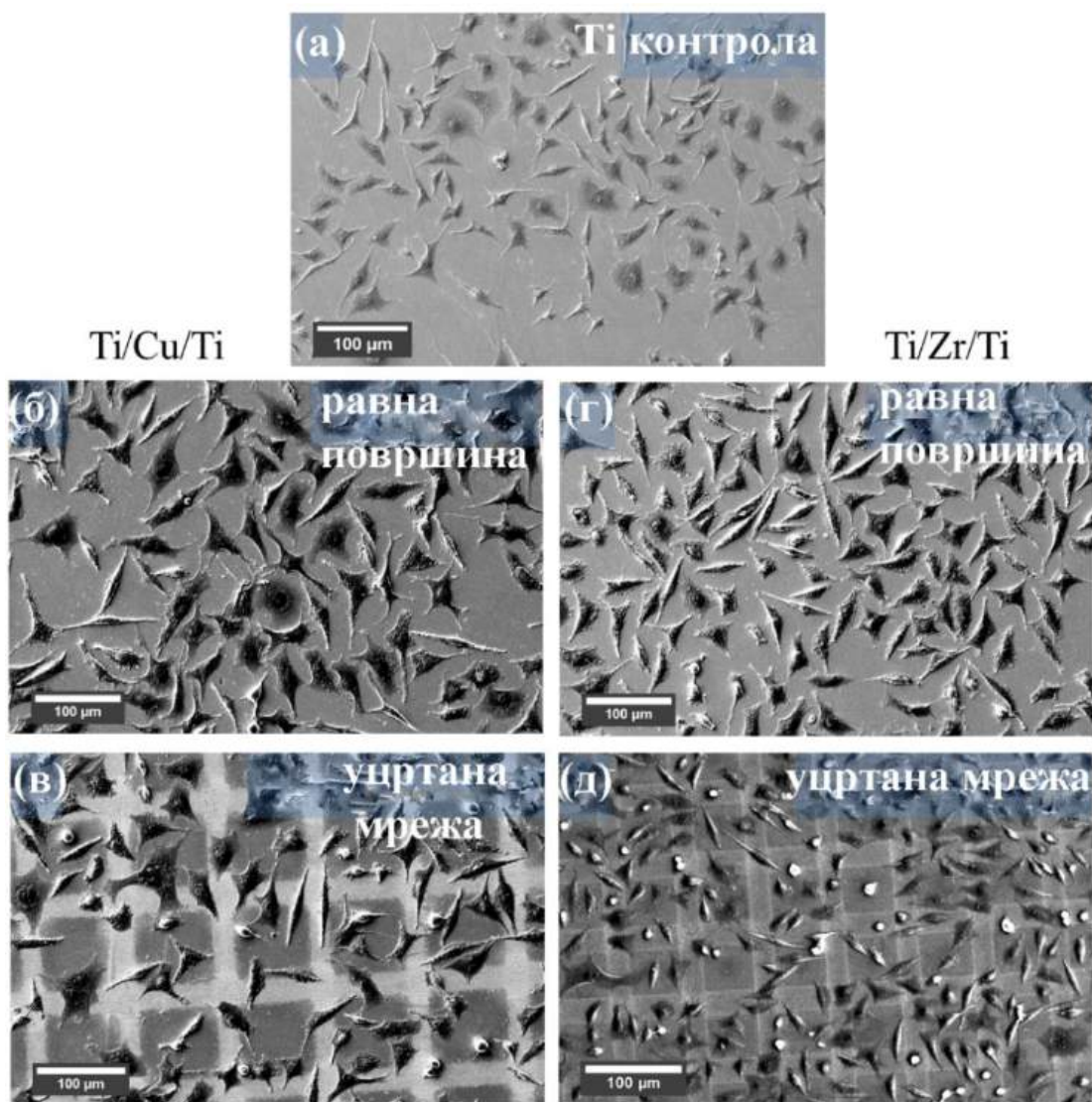


Слика 5.4.2. SEM микрофотографије: морфологија L929 ћелија на немодификованом (a) и ласерски модификованом (б) систему танког слоја Ti/Zr/Ti. Микрофотографија под (в) представља детаљнији приказ изоловане ћелије у завршној фази диференцијације снимљене на већем увећању [178].

На основу представљених резултата може се закључити да су иницијалне ћелије, поред тога што су опстале на модификованим површинама, показале и значајну тенденцију ка интеграцији и формирању континуираног ћелијског слоја на ласерски уцртаној мрежи. Тиме је потврђена њихова добра метаболичка активност. Поједине ћелије су биле оријентисане дуж

ласерских периода са димензијама од 30 μm код оба система танких слојева. Рана фаза интеракције између ћелије и танких слојева Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti уско је повезана са морфологијом контактне површине у облику ласерски уцртаних шара на овим материјалима. Наиме, ласерски третиране површине се састоје од три различите области: 1. унутрашњег немодификованог дела који задржава подслојеве цирконијума и бакра, 2. ласерски исписане линије са LIPSS структурама са присутним оксидима цирконијума и бакра и 3. попречни положаји ласерских линија где је присуство оксида титанијума било доминантно са најизраженијом аблацијом на формираним LIPSS структурама.

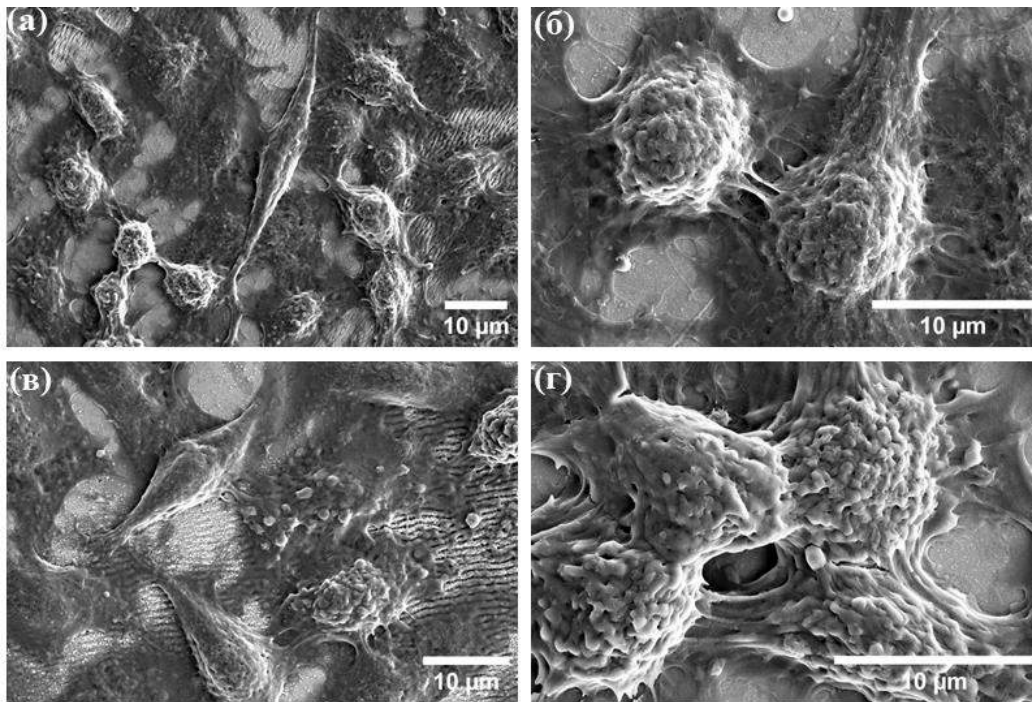
Ефикасност ћелијске адхезије која одражава биокомпатибилност површине испитиваних танких слојева, процењена је у временском периоду од 24h и 72h. Анализа морфологије ћелијских фибробласта узгајаних на не-третираном титанијуму (без подслојева), као и на ласерски модификованим површинама Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti, потврдила је благи пораст броја ћелија. На слици 5.4.3. приказане су SEM микрофотографије танких слојева титанијума са узгајаном L929 ћелијском културом на контролном узорку, депонованим Ti/Zr/Ti и Ti/Cu/Ti слојевима и ласерски модификованим системима. Након 24h, потврђен је већи број ћелија на Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti узорцима у поређењу са контролним танким слојем титанијума. Ћелије на немодификованој површини су углавном имале полигонални облик (б и г). Нешто већи број фибробласта вретенастог облика нађен је на специфичним областима ласерски модификоване површине, као што су ласерски исписане линије (в и д). Познато је да цирконијум испољава погодније услове за везивање протеина и ћелијских компонената, побољшавајући на тај начин ћелијску адхезију. Захваљујући томе, може се уочити присуство већег броја ћелија код танког слоја са цирконијумом у односу на систем са бавром. Ласерски уцртане линије су подстакле пролиферацију ћелија на површини Ti/Zr/Ti, што је довело до згушњавања ћелија и смањења њихове првобитне величине. Брзина пролиферације била је нешто нижа на равним површинама Ti/Zr/Ti, али је свакако била већа у поређењу са Ti/Cu/Ti површином и контролним чистим титанијумом, што указује на бољу биокомпатибилност слојева који садрже цирконијум. Ови резултати показују да ћелије L929 боље пријањају на ласерски модификованим системима него на равним танким слојевима, вероватно због повећане ефективне површине и веће просечне храпавости које су постигнуте LIPSS структурама на ласерски исписаним линијама. Из овога се може закључити да ласерска модификација система танких слојева на бази титанијума позитивно утиче на пролиферацију L929 ћелија у поређењу са равним површинама које нису биле подвргнуте ласерском озрачивању.



Слика 5.4.3. SEM микрофотографије L929 ћелија: контролни узорак чистог немодификованог титанијума (а), депоновани Ti/Cu/Ti (б) депоновани Ti/Zr/Ti са ћелијама узгајаним у времену од 24h (г) и Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti са ласерски уцртаном мрежом и ћелијама узгајаним у времену од 72h (в и д) [178].

На слици 5.4.4. су представљене SEM микрофотографије изолованих L929 ћелија на ласерски модификованим танким слојевима Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti, снимљене при већем увећању. На површини Ti/Cu/Ti након 72h узгајања (слика 5.4.4. (а)), могу се уочити ћелије специфичног вретенастог облика са истакнутим цитоплазматичним наставцима, чија дужина износи приближно 30 µm. Такође, код овог система, на слици 5.4.4. (б) могу се уочити ћелије округлог облика које су прошле фазу диференцијације и сматрају се метаболички активним ћелијама. Упоредивањем ласерски модификоване површине Ti/Cu/Ti након 24h (видети слику 5.4.4. (б) са површином на којој су ћелије култивисане 72h, закључује се да су ћелије након једног дана биле скупљене и без присуства цитоплазматичних наставака, што се сматра непожељним за даљи развој биоматеријала. SEM микрофотографија 5.4.4. (в) приказује морфолошке промене L929 ћелија на ласерски модификованој површини танког слоја Ti/Zr/Ti. Раст и развој појединих издужено-вретенастих ћелија је пратио оријентацију ласерских периода дужине 50 µm. SEM анализа ове површине на већем увећању је приказана на слици 5.4.4. (г) и показује волуминознија својства ћелија у односу на површину слоја после

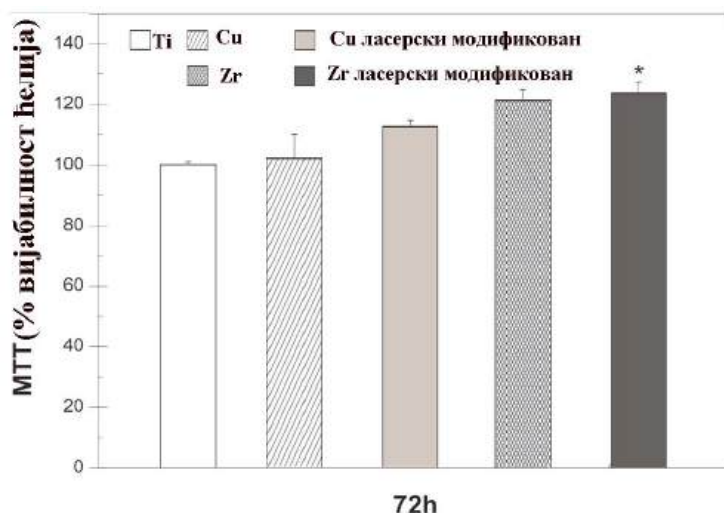
24h узгајања (видети под г). За разлику од система Ti/Cu/Ti, детаљнијим прегледом површине, код Ti/Zr/Ti система је био израженији степен пролиферације, где је дошло до умрежавања већег броја ћелија са тенденцијом изградње ткива. Овакав резултат указује на бољу адхезију и изразитију биокомпатибилност површине Ti/Zr/Ti модификованог танког слоја.



Слика 5.4.4. SEM микрофотографије L929 ћелија на површини ласерски модификованих (а) и (б) Ti/Cu/Ti и (в) и (г) Ti/Zr/Ti танких слојева снимљених на различитим увећањима.

5.4.1.1. МТТ тест цитотоксичности L929 ћелија

Ћелије мишијих фибробласта испитиване су МТТ тестом након 72h у циљу тумачења цитотоксичног ефекта површине Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева, (слика 5.4.5). Резултати указују на већи број метаболички активних ћелија на површини танких слојева Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti у поређењу са чистим титанијумом. Поред тога, примећује се и повећана стопа пролиферације на ласерски модификованим површинама у односу на немодификоване слојеве, што се огледа у већем броју метаболички активних ћелија. Може се закључити да пораст вијабилности ћелија на ласерски модификованим површинама позитивно утиче на пролиферацију ћелија L929 у поређењу са равним површинама без деловања ласерског зрачења.



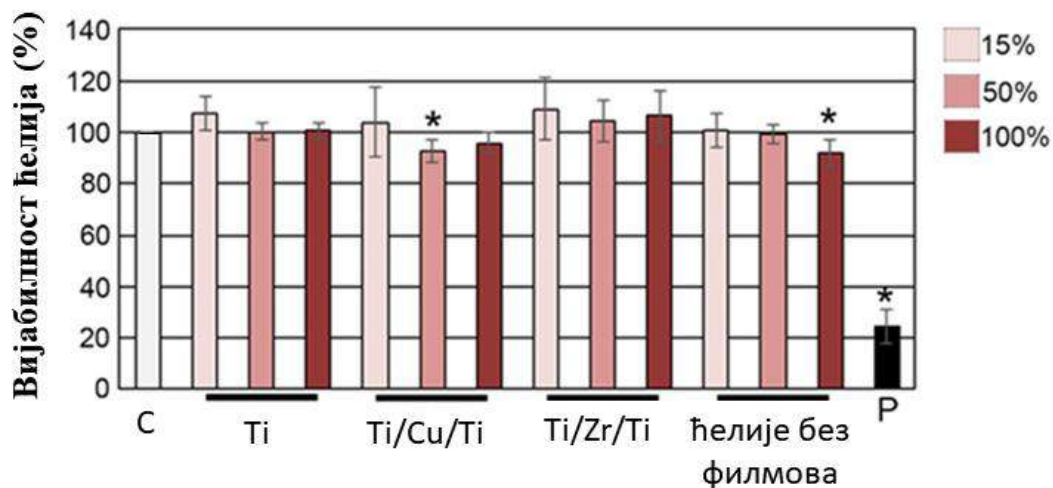
Слика 5.4.5. *MTT тест цитотоксичности ћелија (%) након 72h култивације анималних ћелија L929 на немодификованим и ласерски модификованим површинама Ti/Cu/Ti и Ti/Zr/Ti танких слојева. Депоновани Ti је служио као контролни узорак. Подаци су представљени као средња вредност ± стандардна девијација вредности трипликата из једног представника три независна експеримента. * $p < 0,05$ у поређењу са контролним ћелијама култивисаним на Ti равnoj површини [178].*

Поред тога, систем Ti/Zr/Ti испољава бољу биокомпатибилност, за 40% већу од Ti/Cu/Ti слоја, посебно након ласерске модификације површине. Овим је потврђено да су материјали на бази титанијума модификовани фемтосекундним ласерским импулсима погодни за модулацију везивања ћелија за површину.

5.4.2. *MTT тест цитотоксичности у култури MRC-5 хуманих фибробласта*

Процена цитотоксичности материјала на бази титанијума са потповршинским слојевима бакра и цирконијума и вијабилности ћелијске културе урађена је применом колориметријског теста како би се стекао реалнији увид у опонашању испитиваних материјала у људском телу. Вијабилност MRC-5 ћелија у контакту са тестираним материјалима након 24h, приказана је на слици 5.4.6.

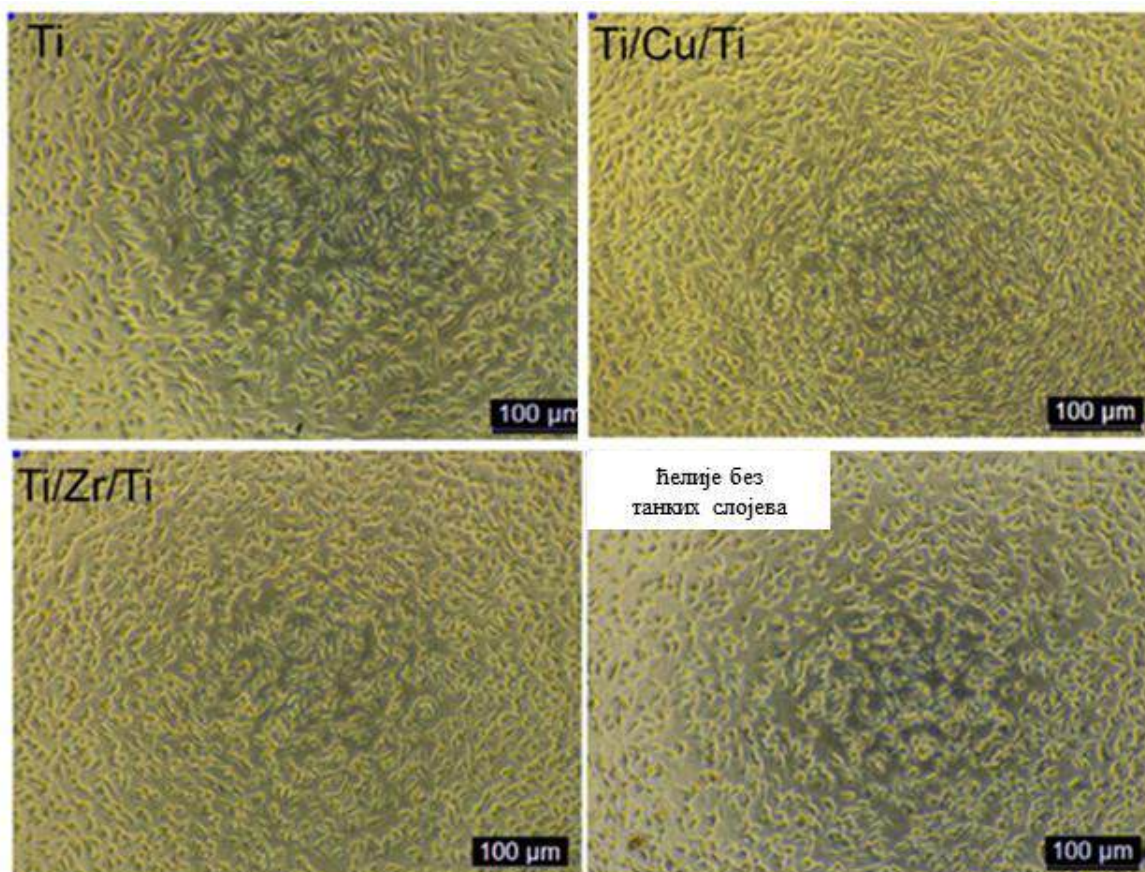
Најнижа просечна вредност вијабилности од око 85%, примећена је на ласерски озраченом танком слоју Ti/Cu/Ti у 50% разблаженом медијуму. Сличан резултат цитотоксичне активности је добијен у истраживању [191] где је индиректном методом испитивана ћелијска линија L929 на титанијумском импланту допираном баком. С друге стране, ћелије на површини Ti/Zr/Ti су показале вишу вредност од преко 100% у поређењу са контролним узорком. На основу процента преживљавања MRC-5 ћелија у односу на одабрани временски период од 24h, танки слојеви могу бити рангирани на следећи начин: 100% Ti/Zr/Ti > 15% Ti/Zr/Ti > 50% Ti/Zr/Ti > 100% Ti/Cu/Ti > 15% Ti/Cu/Ti > 50% Ti/Cu/Ti. Међутим, након 24h степен преживљавања ћелија са чистим Ti је приближно сличан или већи од степена преживљавања ћелија у контакту са контролним материјалом. Може се закључити да је средња вијабилност ћелија MRC-5 у индиректном контакту са свим испитиваним материјалима већа од средње вредности вијабилности у контакту са контролним узорком.



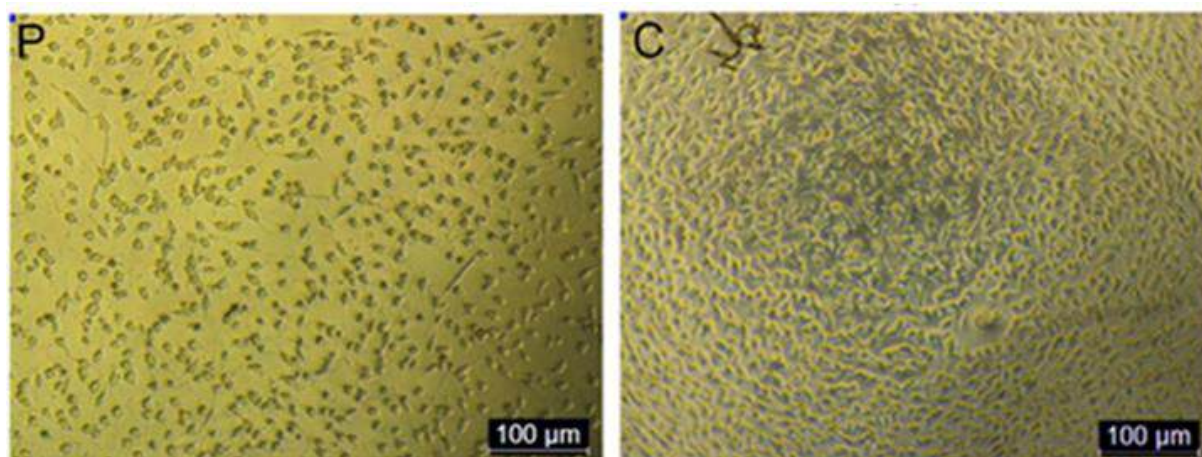
Слика 5.4.6. МТТ тест цитотоксичности титанијумских слојева на MRC-5 ћелијску културу. Хистограмски приказ утицаја титанијумских слојева на одрживост ћелија, квантификован је након четири независна експеримента. Релативни цитотоксични ефекат је израчунат као проценат преживелих ћелија након третмана са три различите концентрације добијеног медијума из инкубираних титанијумских узорака са DMEM током 10 дана на 37 °C у поређењу са ћелијама третираним са свежим DMEM (означен као C). MRC-5 ћелије третиране у медијуму DMEM без филмова су коришћене као додатна контрола. Као позитивну контролу за цитотоксичност, ћелије су третиране са пириметанилом (означен као P). Резултати су представљени као средње вредности, док су P вредности израчунате коришћењем Студентовог t-теста, * $p < 0,05$ [181].

На слици 5.4.7. су приказане слике тестираних танких слојева са MRC-5 ћелијама добијене помоћу флуоресцентног микроскопа. На површинама оба тестирана танка слоја, MRC-5 ћелије су гушће распоређене у односу на контролни титанијумски слој и плочице где су узгајане изоловане ћелије, без присуства ласерски модификованих система. Резултати су показали да обе групе тестираних танких слојева показују задовољавајућу биокомпатибилност. Значај присуства Zr и Cu код система са ласерски модификованим површинама смањује могућност ослобађања јона са површине, јер су оксиди ових метала мање растворљиви у физиолошким течностима. Такође, резултати спроведеног МТТ теста су у сагласности са приказаним сликама где се може закључити да материјали, добијени методом катодног распршивања и модификовани фемтосекундним ласерским импулсима, нису цитотоксични. Поред тога, микрофотографије са флуоресцентне микроскопије у оквиру овог дела експеримента, показују нормалан развој ћелија које задржавају свој облик и имају непромењени ћелијски метаболизам.

Ради интерпретације култивисаних MRC-5 ћелија са позитивном контролом пириметанилом и у 100% свежем медијуму, снимљене су микрофотографије и приказане на слици 5.4.8. Процедура припремања ћелија је детаљније описана у поглављу 4.2.7. где су за потребе МТТ теста узета разблажења од 50% и 15% концентрације медијума.



Слика 5.4.7. Микрофотографије са флуоресцентног микроскопа. MRC-5 ћелије након 24h третиране са медијумом за екстракцију (DMEM) добијеним из инкубираних титанијумских танких слојева током 10 дана на 37 °C [181].



Слика 5.4.8. Микрофотографије MRC-5 ћелија које су праћене на флуоресцентном микроскопу при увећању од 20x. (P). Позитивна контрола за цитотоксичност ћелија третираних пириметанилом и (C) ћелије које су третиране у свежем медијуму 100 % концентрације [181].

Уобичајено је да ласерска модификација металних материјала доводи до формирања наночестица услед кондензације аблираног материјала. Уочено је да већи број наночестица са широким опсегом димензија се формира при озрачењу фемтосекундним ласерским

импулсима због слабо изражених хидродинамичких ефеката на површини узорака [174,175,192]. Металне наночестице показују широк спектар позитивних ефеката на диференцијацију матичних ћелија и имају бројне примене у регенеративној медицини. Међутим, металне наночестице имају и негативни утицај на ћелије путем различитих механизма. Један од уобичајених механизма је формирање реактивних врста кисеоника (енгл. *Reactive Oxygen Species* – ROS) које могу изазвати оксидативни стрес и оштећење ћелијских компонената као што су протеини, липиди и DNK.

Наночестице такође могу нарушити ћелијске мембране и изменити сигналне путеве у ћелијама, што може довести до промена у њиховом понашању и функцији. Поред тога, наночестице се могу акумулирати у ћелијама и ткивима, што потенцијално може довести до токсичних ефеката. Специфични механизми помоћу којих наночестице утичу на ћелије могу да варирају у зависности од својстава самих наночестица, као и од типа ћелија и ткива са којима су у интеракцији [193,194]. Негативни ефекти интеракција наночестица-ћелија зависи од неколико фактора као што су величина, облик, површинско наелектрисање и хемијски састав површине. Интеракција између наночестица и ћелијске мембране може довести до интернализације наночестице од стране ћелије. Процес се може одвијати кроз неколико фаза као што су ендоцитоза, фагоцитоза, или директно продирање кроз ћелијску мембрану [195]. На пример, показано је да наночестице TiO_2 имају цитотоксични ефекат на ћелијску културу MSCs који се испољавао слабом миграцијом ћелија, недостатком интегритета ћелијске мембране и супресијом остеогене диференцијације [196]. Поред тога, наночестице TiO_2 веће од 50 nm доводе до значајног пада у пролиферацији и диференцијацији MSCs. Наночестице на импланту од титанијума могу утицати на биолошку функцију околних ћелија на два начина. Прво, утичу на адсорпцију протеина око ћелија, а затим и тако што директно продиру у ћелије. Интензитет овог ефекта у оба случаја зависи од величине честица и нанотопографије. Поред тога, резултати су показали да наночестице TiO_2 (12-200 nm) имају цитотоксично дејство на MSCs, где ефекат деловања зависи од њихове концентрације. Овај резултат се може тумачити као показатељ да високо концентрисане наночестице TiO_2 изазивају оксидативни стрес, што доводи до смрти ћелија. Поред тога, примећено је да наночестице TiO_2 потенцијално утичу на раст и деобу MSCs ћелија на начин који зависи од величине честица, путем механизма који изазивају интрацелуларну киселост, што инхибира ћелијску пролиферацију.

У нашем експерименту није уочено смањење броја ћелија, вероватно због додатне припреме танких слојева пре култивације ћелија, као и због густине и димензија ласерски произведених микро-структура, што би у супротном негативно утицало на број преживелих ћелија. Потврђено је да ласерски модификовани танки слојеви на бази титанијума и цирконијума могу да модулишу везивање, поравнање и пролиферацију ћелија hMSCs, као и да подлежу бржој и интензивнијој остеогеној диференцијацији, чак и када су култивисани у медијуму у којем су раније узгајане ћелије. Јао и сарадници су открили да ћелије остеобласта на површини текстурисане површине легуре Ti-Zr показују већу одрживост и бољу адхезију у поређењу са онима на глаткој (равној) површини без текстура [8]. Они су предложили да већа храпавост површине, повећано присуство металних оксида и побољшана хидрофилност узорка са периодичним структурама представљају главне факторе који доприносе побољшаној цитокомпатибилности. Вусиоос је спровео процену биокомпатибилности на MSCs ћелијама путем теста ћелијске пролиферације (MTT) за Ti/Zr системе, која је показала да ови материјали нису цитотоксични [197].

Са биолошког аспекта, у складу са раније објављеним резултатима и резултатима представљеним у овој докторској дисертацији, системи на бази титанијума и цирконијума показују побољшану способност за одржавање опстанка ћелија и подстицање ћелијске пролиферације, као и усмеравање појединих ћелија дуж периодичних површинских структура које су индуковане ласерским зрачењем.

6. Поглавље

ЗАКЉУЧАК

*П*редмет истраживања у докторској дисертацији обухвата депоноване и ласерски модификоване танке слојеве засноване на титанијуму: $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$, $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ti}$, $\text{Ti}/\text{Zr}/\text{Ti}$ и $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Ti}$ као и могућност бољег разумевања ових система након површинске ласерске модификације за биолошку примену. Резултати су показали да се применом ласерске површинске модификације добијају измењени метални материјали побољшаних структурних, физичких и хемијских својстава, што представља напредак у области развоја металних биоматеријала. Испитивања депонованих металних материјала на бази титанијума након ласерског озрачивања огледају се у следећим закључцима:

- Танки слојеви $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ti}$ и $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Ti}$ су успешно депоновани физичком методом катодног распршивања, а затим ласерски модификовани у виду текстурисања површине пикосекундним импулсима. Установљено је да се сложени морфолошки облици са две различите врсте периодичних структура формирају потпуно различитим механизмима. На ободу озрачених области, наборане периодичне структуре материјала су последица кретања површинског растопљеног материјала. Други тип структура се приписује ласерски-индукованим периодичним површинским структурама (LIPSS) које настају аблацијом материјала и стварањем таласа изнад површине узорка уз појаву површинске оксидације. Прорачуном слободне површинске енергије показано је да су вредности за 17% мање у односу на немодификоване системе, те се могу сматрати хидрофобним, што их чини погодним за испитивање биолошког одговора.
- Експерименталним одређивањем морфолошких промена проучавана је аблација вишеслојног $15 \times (\text{Ti}/\text{Zr})$ система при статичком и динамичком озрачивању фемтосекундним ласерским импулсима. Примећено је да се аблирана зона фомира у виду оштро изражене границе са немодификованим областима у облику плитких и равних кратера при статичком озрачивању. Фемтосекундно зрачење у динамичком режиму рада посматрано је При различитим брзинама скенирања, при константној енергији импулса од $2,5 \mu\text{J}$ и нормалне и паралелне ласерске поларизације на смер скенирања површине вишеслојне структуре. При различитим брзинама скенирања динамичког озрачивања забележено је формирање ласерски индукованих периодичних структура са различитим вредностима просторне периодичности. Утврђено је да промена периодичност и димензија насталих LIPSS структура у зависности од брзине скенирања је повезана са степеном аблације материјала.
- Ултра-брза ласерска модификација титанијумских танких слојева са потповршински депонованим цирконијумом и бакром омогућила је стварање биоактивних површина специфичног хемијског састава и морфологије. На контактної површини система $\text{Ti}/\text{Zr}/\text{Ti}$ и $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ti}$ постигнуто је формирање

ултра танког оксидног слоја састављеног од оксидних фаза TiO_2 и ZrO_2 , односно TiO_2 , CuO , Cu_2O . Морфологију фибробласта је показала да су ћелије прошле прву фазу диференцијације и задржале издужени облик након једног дана култивације са тенденцијом усмеравања дуж LIPSS структура. Након три дана култивисања ћелија на ласерски модификованим системима, МТТ тестом је показано да $Ti/Zr/Ti$ пружа боље услове за пролиферацију ћелија у односу на $Ti/Cu/Ti$, чиме је дата предност у одабиру одговарајућег биокompatibilног материјала за производњу имплантата.

- Индиректном методом је испитана цитотоксичност ћелијске линије MRC-5 над депонованим и ласерски модификованим танким слојевима $Ti/Cu/Ti$ и $Ti/Zr/Ti$. Резултати МТТ теста су показали да ови материјали нису цитотоксични, где је типична вредност виталности након 24h била већа од 100%. Са друге стране, фемтосекундним импулсима је постигнут већи степен квашења површине као и у случају озрачивања пикосекундним импулсима, где је површинска енергија за модификовани $Ti/Zr/Ti$ била знатно нижа у односу на немодификовани танак слој. На овај начин је показано да комбинацијом измењеног површинског састава танких слојева са топографским карактеристикама (LIPSS микро структуре), може се додатно побољшати биоактивност површине као и интеграција ћелија.

У циљу даљег истраживања танких слојева на бази титанијума, потребно је детаљније сагледати утицај хемијског састава када се овакви материјали нађу у различитим срединама. План даљег истраживања у вези са представљеним системима танких слојева би се односио на процењивање утицаја рН вредности, као и времена потапања танких слојева у различитом медијуму, на отпуштање металних јона. Са друге стране, да би се обезбедила хемијска стабилност титанијумских танких слојева, процес депоновања и ласерске модификације би се оптимизовао на тај начин да се добију материјали који не испољавају негативан ефекат на корозиону стабилност.

7. Поглавље

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J.B. Park, Y. Kon Kim, Metallic biomaterials, in: R. Narayan (Ed.), *Biomater. Princ. Appl.*, Second, Springer, Cham., University of Toronto, Toronto, ON, Canada, 2002: pp. 1–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-49206-9>.
- [2] Y. Lee, H.H. Tan, C. Jagadish, S.K. Karuturi, Controlled Cracking for Large-Area Thin Film Exfoliation: Working Principles, Status, and Prospects, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 145–162. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00892>.
- [3] H.J. Griesser, *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, 2016.
- [4] S. Rubin, D. Mizrachi, N. Friedman, H. Edri, T. Golan, *The World of Advanced Thin Films : Design , Fabrication , and Applications*, 4 (2023).
- [5] S.M. Rossnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) S74–S87. <https://doi.org/10.1116/1.1600450>.
- [6] F. Madaraka Mwema, T.-C. Jen, L. Zhu, *Thin Film Coatings; Properties, Deposition, and Applications*, n.d. <https://www.routledge.com/>.
- [7] A.A. Tyuftin, J.P. Kerry, Review of surface treatment methods for polyamide films for potential application as smart packaging materials: surface structure, antimicrobial and spectral properties, *Food Packag. Shelf Life* 24 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100475>.
- [8] Y. Jiao, E. Brousseau, W. Nishio Ayre, E. Gait-Carr, X. Shen, X. Wang, S. Bigot, H. Zhu, W. He, In vitro cytocompatibility of a Zr-based metallic glass modified by laser surface texturing for potential implant applications, *Appl. Surf. Sci.* 547 (2021) 149194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149194>.
- [9] J. Zheng, Z. Zhou, H. Wang, Liucheng Zhou, Z. Zhang, Z. Zhou, Temperature-Responsive, Femtosecond Laser-Ablated Ceramic Surfaces with Switchable Wettability for On-Demand Droplet Transfer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 13740–13752. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsaami.2c22335>.
- [10] S. Sinha, Laser based surface treatment of bioactive glass: Dependence on pulsed laser ablation, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 11 (2022) 100295. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100295>.
- [11] S. Konovalov, K. Osintsev, A. Golubeva, V. Smelov, Y. Ivanov, X. Chen, I. Komissarova, Surface modification of Ti-based alloy by selective laser melting of Ni-based superalloy powder, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 8796–8807. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2020.06.016>.
- [12] I.G. Simões, A. Cândido Dos Reis, M. Lima Da Costa Valente, Analysis of the influence of surface treatment by high-power laser irradiation on the surface properties of titanium dental implants: A systematic review, n.d.
- [13] C. Padilha Fontoura, P. Ló Bertele, M. Machado Rodrigues, A. Elisa Dotta Maddalozzo, R.

- Frassini, C. Silvestrin Celi Garcia, S. Tomaz Martins, J.D.S. Crespo, C.A. Figueroa, M. Roesch-Ely, C. Aguzzoli, Comparative Study of Physicochemical Properties and Biocompatibility (L929 and MG63 Cells) of TiN Coatings Obtained by Plasma Nitriding and Thin Film Deposition, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 7 (2021) 3683–3695. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c00393>.
- [14] D. Kuczyńska-Zemła, E. Kijeńska-Gawrońska, M. Pisarek, P. Borowicz, W. Swieszkowski, H. Garbacz, Effect of laser functionalization of titanium on bioactivity and biological response, *Appl. Surf. Sci.* 525 (2020) 146492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146492>.
- [15] Y.F. Gao, C.Y. Yu, B. Han, M. Ehrhardt, P. Lorenz, L.F. Xu, R.H. Zhu, Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon, *Surfaces and Interfaces* 19 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100538>.
- [16] L. Schweitzer, A. Cunha, T. Pereira, K. Mika, A.M.B. Do Rego, A.M. Ferraria, H. Kieburg, S. Geissler, E. Uhlmann, J. Schoon, Preclinical in vitro assessment of submicron-scale laser surface texturing on ti6al4v, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–19. <https://doi.org/10.3390/ma13235342>.
- [17] F.H. Rajab, T. Tariq A.S., A.K. Al-Jumaily, A.W. AlShaer, L. Li, K.A. Whitehead, The influence of picosecond laser generated periodic structures on bacterial behaviour, *Appl. Surf. Sci.* 540 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148292>.
- [18] S. Sista, C. Wen, P.D. Hodgson, G. Pande, The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* 97 A (2011) 27–36. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33013>.
- [19] Y. Guo, J. Wu, K. Xie, J. Tan, Y. Yang, S. Zhao, L. Wang, W. Jiang, Y. Hao, Study of Bone Regeneration and Osteointegration Effect of a Novel Selective Laser-Melted Titanium-Tantalum-Niobium-Zirconium Alloy Scaffold, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 5 (2019) 6463–6473. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00909>.
- [20] J. Sarkar, Sputtering and Thin Film Deposition, in: *Sputtering Mater. VLSI Thin Film Devices*, William Andrew, 2010: pp. 93–170.
- [21] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, Nucleation and growth of thin films, in: *NATO ASI Ser. Ser. B Phys.*, Plenum Press, 1983: pp. 341–404. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4343-1_16.
- [22] T. Nenadović, T. Pavlović, *Fizika i tehnika tankih slojeva*, Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Nišu, Beograd, 1997.
- [23] Y.Y. Sergey, Laser Modification of Multilayer Thin Films, in: Y.Y. Sergey (Ed.), *Adv. Opt.*, International Frequency Sensor Association Publishing, Belgrade, 2019: pp. 169–201.
- [24] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan, Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques, 2020. <https://doi.org/10.3390/COATINGS10050447>.
- [25] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum* 57 (2000) 1–30. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(00\)00143-3](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(00)00143-3).
- [26] S. Lobe, A. Bauer, S. Uhlenbruck, D. Fattakhova-Rohlfing, Physical Vapor Deposition in Solid-State Battery Development: From Materials to Devices, *Adv. Sci.* 8 (2021) 1–33. <https://doi.org/10.1002/advs.202002044>.
- [27] L. Stamenković, *Hemijska depozicija prevlaka iz parne faze*, 2007.
- [28] L. Sun, G. Yuan, L. Gao, J. Yang, M. Chhowalla, M.H. Gharahcheshmeh, K.K. Gleason, Y.S. Choi, B.H. Hong, Z. Liu, Chemical vapour deposition, *Nat. Rev. Methods Prim.* 1 (2021). <https://doi.org/10.1038/s43586-020-00005-y>.

- [29] MKS, Chemical Vapor Deposition Physics, (2017).
- [30] Дејан Ј. Пјевић, Проучавање и модификација танких слојева TiO₂ добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену, Универзитет у Београду, Физички Факултет, 2018.
- [31] K. Ishii, High-rate low kinetic energy gas-flow-sputtering system, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 7 (1989) 256–258. <https://doi.org/10.1116/1.576129>.
- [32] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, Y. Li, Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18373–18390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>.
- [33] L. Aspillaga, D. Jan Bautista, S.N. Daluz, K. Hernandez, J.A. Renta, E.C.R. Lopez, Nucleation and Crystal Growth: Recent Advances and Future Trends, *Eng. Proc.* 56 (2023). <https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15281>.
- [34] J.E. Greene, Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View, Third Edit, Elsevier Ltd., 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00012-0>.
- [35] N.U. Cal, Diffusion of an adsorbed particle: theory and numerical results, *Surf. Sci.* 159 (1985) 311–332. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90431-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90431-5).
- [36] P.G. Vekilov, Nucleation, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 5007–5019. <https://doi.org/10.1021/cg1011633>.
- [37] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third, Elsevier Inc., Boston, 2009.
- [38] Safa Kasap; Peter Capper, Electronic and Photonic Materials, 2017.
- [39] J.S. Kilby, Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, New York, 2007.
- [40] J.A. Thornton, Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings., *J Vac Sci Technol* 11 (1974) 666–670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>.
- [41] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059–3065. <https://doi.org/https://doi.org/10.1116/1.573628>.
- [42] P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8).
- [43] W. Kiyotaka, M. Kitabatake, A. Hideaki, Thin Film Materials Technology, Springer, 2004.
- [44] G. Song, Y. Wang, D.Q. Tan, A review of surface roughness impact on dielectric film properties, *IET Nanodielectrics* 5 (2022) 1–23. <https://doi.org/10.1049/nde2.12026>.
- [45] X. Xi, D.D.L. Chung, Role of grain boundaries in the dielectric behavior of graphite, *Carbon N. Y.* 173 (2021) 1003–1019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.081>.
- [46] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, Defects in epitaxial multilayers, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 273–280. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90171-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90171-2).
- [47] P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–22. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054107>.
- [48] F.. Mwema, T.-C. Jen, L. Zhu, Thin Film Coatings: Properties, Deposition, and Applications, 2022.

- [49] P.T.A.-T.T.- Lambert, *Surface Tension in Microsystems Engineering Below the Capillary Length*, NV-1 onl, Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37552-1_LK - <https://worldcat.org/title/857390969>.
- [50] E. Chibowski, R. Perea-Carpio, Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2002) 245–264. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00097-5).
- [51] T. Zhao, L. Jiang, Contact angle measurement of natural materials, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 161 (2018) 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.056>.
- [52] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Third, Springer, 2013.
- [53] M.S. Milovanović, *Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2013.
- [54] M. Von Allmen, A. Blatter, *Absorption of Laser Light*, in: *Laser-Beam Interact. with Mater.*, Second Edi, Springer, 1995.
- [55] Yves Pauleau, *Materials Surface Processing By Directed Energy Techniques*, Elsevier, 2006.
- [56] S. Ravi-Kumar, B. Lies, X. Zhang, H. Lyu, H. Qin, Laser ablation of polymers: a review, *Polym. Int.* 68 (2019) 1391–1401. <https://doi.org/10.1002/pi.5834>.
- [57] J. Radovanović, V. Milanović, *Fizička elektronika čvrstog tela*, Elektrotehnički Fakultet, Beograd, 2010.
- [58] F. Han, *A modern course in the quantum theory of solids*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2013.
- [59] R. Smoluchowski, J.S. Koehler, Band Theory and Crystal Structure, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2 (1951). <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.pc.02.100151.001155>.
- [60] Y. Xu, M.A.A. Schoonen*, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556. <https://doi.org/https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [61] R.S. Pedanekar, S.K. Shaikh, K.Y. Rajpure, Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review, *Curr. Appl. Phys.* 20 (2020) 931–952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.
- [62] A. Chaves, J.G. Azadani, H. Alsalman, D.R. da Costa, R. Frisenda, A.J. Chaves, S.H. Song, Y.D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F.M. Peeters, Z. Liu, C.L. Hinkle, S.H. Oh, P.D. Ye, S.J. Koester, Y.H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low, Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials, *Npj 2D Mater. Appl.* 4 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.
- [63] T. Editors of Encyclopaedia, Britannica, *Encycl. Br. „Exciton”* (1998).
- [64] Randy M. Bergin;, Konstadinos Mattas;, Constantinos Zopounidis;, Gert van Dijk, *EXCITON QUASIPARTICLES: THEORY, DYNAMICS AND APPLICATIONS*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2011.
- [65] W.S. Colin, *Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms*, First, Pergamon Press, 1974.
- [66] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, G. Simon, Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 2143031–21430311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214303>.
- [67] S. Petrovic, *Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram – titanskih tankih*

slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2008.

- [68] K. Sugioka, Y. Cheng, *ULTRAFAST LASER PROCESSING: from micro-to nanoscale*, CRC Press Taylor&Francis Group, 2013.
- [69] L. Orazi, L. Romoli, M. Schmidt, L. Li, Ultrafast laser manufacturing: from physics to industrial applications, *CIRP Ann.* 70 (2021) 543–566. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2021.05.007>.
- [70] J. Hohlfeld, S.S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals, *Chem. Phys.* 251 (2000) 237–258. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00330-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00330-4).
- [71] P.G. Klemens, R.K. Williams, Thermal conductivity of metals and alloys, *Int. Met. Rev.* 31 (1986) 197–215.
- [72] J. Min, H. Wan, B.E. Carlson, J. Lin, C. Sun, Application of laser ablation in adhesive bonding of metallic materials: A review, *Opt. Laser Technol.* 128 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106188>.
- [73] W. Steen Maxwell, J. Mazumder, *Laser Material Processing*, in: *Laser Mater. Process.*, Fourth, Springer London, London, 2010: pp. 295–342. <https://doi.org/10.1007/978-1-84996-062-5>.
- [74] B. Majaron, D. Šušterčič, M. Lukač, U. Skalerič, N. Funduk, Heat diffusion and debris screening in Er:YAG laser ablation of hard biological tissues, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 66 (1998) 479–487. <https://doi.org/10.1007/s003400050423>.
- [75] Y. Wang, M. Zhang, Y. Huang, X. Cao, Y. Dong, J. Zhao, Y. Li, Y. Wang, Ablation threshold modelling and validation of metal Nanosecond laser processing, *Opt. Commun.* 523 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2022.128608>.
- [76] M. Hashida, A.F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, J. Wagner, Ablation threshold dependence on pulse duration for copper, *Appl. Surf. Sci.* (2002) 862–867.
- [77] B. Zheng, G. Jiang, W. Wang, K. Wang, X. Mei, Ablation experiment and threshold calculation of titanium alloy irradiated by ultra-fast pulse laser, *AIP Adv.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4867088>.
- [78] N.M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, V.P. Zhukov, W. Marine, A.Y. Vorobyev, C. Guo, Charging and plasma effects under ultrashort pulsed laser ablation, *High-Power Laser Ablation VII 7005* (2008) 70050C. <https://doi.org/10.1117/12.782643>.
- [79] H. Ehsani, J.D. Boyd, J. Wang, M.E. Grady, Evolution of the Laser-Induced Spallation Technique in Film Adhesion Measurement, *Appl. Mech. Rev.* 73 (2021). <https://doi.org/10.1115/1.4050700>.
- [80] E. Kannatey-Asibu, *Principles of Laser Materials Processing: developments and applications*, Second, University of Michigan, 2019.
- [81] M.H. Zhenyuan Lin, *Femtosecond Laser Precision Engineering: From Micron, Submicron, to Nanoscale*, *Ultrafast Sci.* 2021 (2021).
- [82] G. Kamlage, T. Bauer, A. Ostendorf, B.N. Chichkov, *Femtosecond laser drilling of alumina ceramic substrates*, 1997.
- [83] H.H. Brongersma, M.J. Sparnaay, T.M. Buck, Surface segregation in Cu-Ni and Cu-Pt alloys; A comparison of low-energy ion-scattering results with theory, *Surf. Sci.* 71 (1978) 657–678.

- [84] A. Vogel, V. Venugopalan, Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues, *Chem. Rev.* 103 (2003) 577–644. <https://doi.org/10.1021/cr010379n>.
- [85] D. Von Der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Physical mechanisms of short-pulse laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 154 (2000) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00440-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00440-7).
- [86] N. Ahmed, S. Darwish, A.M. Alahmari, Laser Ablation and Laser-Hybrid Ablation Processes: A Review, *Mater. Manuf. Process.* 31 (2016) 1121–1142. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1048359>.
- [87] C. Guo, S.C. Singh, *Laser Applications Materials Processing and Spectroscopy*, Second, CRC Press Taylor&Francis Group, 2020.
- [88] S. Petrović, D. Peruško, Laser Modification of Multilayer Thin Films, in: S.Y. Yurish (Ed.), *Adv. Opt. Rev.*, International Frequency Sensor Association Publishing, 2019: pp. 178–184.
- [89] V. Antonov, I. Iordanova, S. Gurkovsky, Investigation of surface oxidation of low carbon sheet steel during its treatment with Nd: Glass pulsed laser, *Surf. Coatings Technol.* 160 (2002) 44–53. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00344-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00344-4).
- [90] J.P.L. do Nascimento, M.O.A. Ferreira, R.V. Gelamo, J. Scarmínio, T.T. Steffen, B.P. da Silva, I.V. Aoki, A.G. dos Santos, V.V. de Castro, C. de Fraga Malfatti, J.A. Moreto, Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films, *Surf. Coatings Technol.* 428 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127854>.
- [91] P. Segovia, A. Wong, R. Santillan, M. Camacho-Lopez, S. Camacho-Lopez, Multi-phase titanium oxide LIPSS formation under fs laser irradiation on titanium thin films in ambient air, *Opt. Mater. Express* 11 (2021) 2892. <https://doi.org/10.1364/ome.431210>.
- [92] J.M. Fernández-Pradas, M. Colina, P. Serra, J. Domínguez, J.L. Morenza, Laser-induced forward transfer of biomolecules, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.154>.
- [93] F. Xia, L. Jiao, D. Wu, S. Li, K. Zhang, W. Kong, M. Yun, Q. Liu, X. Zhang, Mechanism of pulsed-laser-induced oxidation of titanium films, *Opt. Mater. Express* 9 (2019) 4097. <https://doi.org/10.1364/ome.9.004097>.
- [94] V. Yurov, S. Guchenko, A. Salkeeva, A. Kusenova, *Physical Sciences, Nor. J. Dev. Int. Sci.* No (2021) 35–40. <https://doi.org/10.4324/9781003234289-6>.
- [95] M. Jovanović, D. Adamović, V. Lazić, N. Ratković, *Mašinski materijali*, 2003.
- [96] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888–3903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>.
- [97] K.M. Manilal, P.G.T. V, R.M. Pimparkar, M.B. Bhambare, P.S. Nikam, A.U. Pawar, A Review on Laser Surface Alloying, *Int. Res. J. Eng. Technol.* 4 (2017) 1101–1104.
- [98] H. Clemens, S. Mayer, Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 191–215. <https://doi.org/10.1002/adem.201200231>.
- [99] D. Prando, A. Brenna, M.V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M.P. Pedferri, Corrosion of titanium: Part 2: Effects of surface treatments, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 16 (2018) 3–13. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000396>.
- [100] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 1709–1800.

<https://doi.org/10.3390/ma7031709>.

- [101] I.D. Damnjanović, BOKOMPATIBILNOST I PONAŠANJE U KOROZIONOJ SREDINI MATERIJALA NA BAZI TITANA ZA IZRADU DENTALNIH IMPLANATA, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2018.
- [102] Q. Jiang, H.M. Lu, Size dependent interface energy and its applications, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 427–464. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.07.001>.
- [103] S. Laketić, M. Rakin, M. Momčilović, J. Ciganović, Veljović, I. Cvijović-Alagić, Influence of laser irradiation parameters on the ultrafine-grained Ti[sbnd]45Nb alloy surface characteristics, *Surf. Coatings Technol.* 418 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127255>.
- [104] R. Kelly, A. Miotello, Comments on explosive mechanisms of laser sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 96–98 (1996) 205–215. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00481-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00481-5).
- [105] G. Herziger, A. Gasserl, R. Germany, R. Aachen, Capillary waves and energy coupling in laser materials processing, in: 1987: pp. 170–177.
- [106] M.S. Trtica, B.M. Gakovic, B.B. Radak, D. Batani, T. Desai, M. Bussoli, Periodic surface structures on crystalline silicon created by 532 nm picosecond Nd:YAG laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1377–1381. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.050>.
- [107] K.W. Kolasinski, Solid structure formation during the liquid/solid phase transition, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.06.004>.
- [108] J. Bonse, J. Kru, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.* 24 (2012) 1–7.
- [109] J. Bonse, S. Gräf, Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures, *Laser Photonics Rev.* 14 (2020). <https://doi.org/10.1002/lpor.202000215>.
- [110] K.M. Tanvir Ahmmed, C. Grambow, A.M. Kietzig, Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining, *Micromachines* 5 (2014) 1219–1253. <https://doi.org/10.3390/mi5041219>.
- [111] J. Bonse, S. Gräf, Ten Open Questions about Laser-Induced Periodic Surface Structures, *Nanomaterials* 11 (2021) 3326. <https://doi.org/10.3390/nano11123326>.
- [112] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.* 24 (2012) 042006. <https://doi.org/10.2351/1.4712658>.
- [113] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Driel, Laser-induced periodic surface structure. I. Theory, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 1141–1154. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00495-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00495-5).
- [114] J.A. Polo, A. Lakhtakia, Surface electromagnetic waves: A review, *Laser Photonics Rev.* 5 (2011) 234–246. <https://doi.org/10.1002/lpor.200900050>.
- [115] D.N. Mirlin, SURFACE POLARITONS, New York, 1982.
- [116] F. Garrelie, J.-P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, O. Parriaux, Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples, *Opt. Express* 19 (2011) 9035. <https://doi.org/10.1364/oe.19.009035>.
- [117] E.L. Gurevich, Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation, *Appl. Surf. Sci.* 374 (2016) 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.091>.
- [118] S. Höhm, M. Herzlieb, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse, Dynamics of the formation of laser-

- induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics, *Appl. Surf. Sci.* 374 (2016) 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.129>.
- [119] C.S.R. Nathala, A. Ajami, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S. V Makarov, T. Ganz, A. Assion, W. Husinsky, Experimental study of fs-laser induced sub-100-nm periodic surface structures on titanium, *Opt. Express* 23 (2015) 5915. <https://doi.org/10.1364/oe.23.005915>.
- [120] M.H. Dar, R. Kuladeep, V. Saikiran, N.D. Rao, Femtosecond laser nanostructuring of titanium metal towards fabrication of low-reflective surfaces over broad wavelength range, *Appl. Surf. Sci.* 371 (2016) 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.008>.
- [121] S. Petrović, B. Gaković, M. Zamfirescu, C. Radu, D. Peruško, B. Radak, C. Ristoscu, S. Zdravković, C.L. Luculescu, I.N. Mihailescu, Femtosecond laser processing of NiPd single and 5x(Ni/Pd) multilayer thin films, *Appl. Surf. Sci.* 417 (2017) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.142>.
- [122] L. Polo-Corrales, M. Latorre-Esteves, J.E. Ramirez-Vick, Scaffold design for bone regeneration, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 15–56. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9127>.
- [123] A. Daskalova, L. Angelova, A. Carvalho, A. Trifonov, C. Nathala, F. Monteiro, I. Buchvarov, Effect of surface modification by femtosecond laser on zirconia based ceramics for screening of cell-surface interaction, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020) 145914. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145914>.
- [124] F.J. O'Brien, Biomaterials & scaffolds for tissue engineering, *Mater. Today* 14 (2011) 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X).
- [125] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials, An Introduction*, Third, Springer New York LLC, 2007.
- [126] B. Jonathan, *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*, Fourth, CRC Press Taylor&Francis Group, 2006.
- [127] F. Barrère, T.A. Mahmood, K. de Groot, C.A. van Blitterswijk, Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 59 (2008) 38–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.12.001>.
- [128] D. Meng, L. Guo, D. Shi, X. Sun, M. Shang, S. Xiao, X. Zhou, Y. Zhao, X. Wang, J. Li, Dual-sensitive and highly biocompatible O-carboxymethyl chitosan nanodroplets for prostate tumor ultrasonic imaging and treatment, *Cancer Nanotechnol.* 14 (2023) 1–20. <https://doi.org/10.1186/s12645-023-00172-z>.
- [129] M.L.B. Palacio, B. Bhushan, Research article: Bioadhesion: A review of concepts and applications, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 370 (2012) 2321–2347. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0483>.
- [130] Y. Su, C. Luo, Z. Zhang, H. Hermawan, D. Zhu, J. Huang, Y. Liang, G. Li, L. Ren, Bioinspired surface functionalization of metallic biomaterials, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 77 (2018) 90–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.035>.
- [131] I. Shivakoti, G. Kibria, R. Cep, B.B. Pradhan, A. Sharma, Laser Surface Texturing for Biomedical Applications: A Review, *Coatings* 11 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.3390/coatings11020124>.
- [132] M. Fischer, M.F. Maitz, C. Werner, Coatings for biomaterials to improve hemocompatibility, in: *Hemocompatibility Biomater. Clin. Appl. Blood-Biomaterials Interact.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 163–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100497-5.00007-0>.

- [133] A. Russel, Journal of the mineralogical society, Mineral. Mag. (1955) 618–624.
- [134] S.R. Seagle, Titanium processing, (n.d.).
- [135] N. Mitsuo, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 231–236.
- [136] J. Black, G. Hastings, Handbook of Biomaterials Properties, First, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, London, 1998.
- [137] A. Han, J.K.H. Tsoi, C.Y.K. Lung, J.P. Matinlinna, An introduction of biological performance of zirconia with different surface characteristics: A review, Dent. Mater. J. 39 (2020) 523–530. <https://doi.org/10.4012/dmj.2019-200>.
- [138] J. Heitz, · C Plamadeala, · M Muck, · O Armbruster, · W Baumgartner, · A Weth, · C Steinwender, · H Blessberger, · J Kellermaier, · S V Kirner, · J Krüger, · J Bonse, · A S Guntner, · A W Hassel, Femtosecond laser-induced microstructures on Ti substrates for reduced cell adhesion, Appl. Phys. A 123 (2017) 734. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1352-0>.
- [139] S. Petrović, D. Peruško, A. Mimidis, P. Kavatzikidou, J. Kovač, A. Ranella, M. Novaković, M. Popović, E. Stratakis, Response of NIH 3T3 fibroblast cells on laser-induced periodic surface structures on a 15×(Ti/Zr)/Si multilayer system, Nanomaterials 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano10122531>.
- [140] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [141] D. Zhao, C. Chen, K. Yao, X. Shi, Z. Wang, H. Hahn, H. Gleiter, N. Chen, Designing biocompatible Ti-based amorphous thin films with no toxic element, J. Alloys Compd. 707 (2017) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.183>.
- [142] T.A.G. Donato, L.H. de Almeida, R.A. Nogueira, T.C. Niemeyer, C.R. Grandini, R. Caram, S.G. Schneider, A.R. Santos, Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009) 1365–1369. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.021>.
- [143] E. Babaliari, P. Kavatzikidou, D. Angelaki, L. Chaniotaki, A. Manousaki, A. Siakouli-Galanopoulou, A. Ranella, E. Stratakis, Engineering cell adhesion and orientation via ultrafast laser fabricated microstructured substrates, Int. J. Mol. Sci. 19 (2018) 2053. <https://doi.org/10.3390/ijms19072053>.
- [144] O. Raimbault, S. Benayoun, K. Anselme, C. Mauclair, T. Bourgade, A.M. Kietzig, P.L. Girard-Lauriault, S. Valette, C. Donnet, The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response, Mater. Sci. Eng. C 69 (2016) 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.072>.
- [145] B. Finke, M. Polak, F. Hempel, H. Rebl, C. Zietz, V. Stranak, G. Lukowski, R. Hippler, R. Bader, J.B. Nebe, K.D. Weltmann, K. Schröder, Antimicrobial potential of copper-containing titanium surfaces generated by ion implantation and dual high power impulse magnetron sputtering, Adv. Eng. Mater. 14 (2012) 224–230. <https://doi.org/10.1002/adem.201180054>.
- [146] G. Brunello, P. Brun, C. Gardin, L. Ferroni, E. Bressan, R. Meneghello, B. Zavan, S. Sivolella, Biocompatibility and antibacterial properties of zirconium nitride coating on titanium abutments: An in vitro study, PLoS One 13 (2018) e0199591. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199591>.
- [147] M. Jedrzejczak-Silicka, New Insights into Cell Culture Technology, in: J.T.G. Sivakumar (Ed.), Hist. Cell Cult., InTech, n.d.

- [148] V. V. Anusha Thampi, V.I. Chukwuike, D. V. Shtansky, B. Subramanian, Biocompatibility study of nanocomposite titanium boron nitride (TiBN) thin films for orthopedic implant applications, *Surf. Coatings Technol.* 410 (2021) 126968. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126968>.
- [149] H. Chouirfa, H. Bouloussa, V. Migonney, C. Falentin-Daudré, Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications, *Acta Biomater.* 83 (2019) 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.ACTBIO.2018.10.036>.
- [150] Y.L. Kuo, H.H. Lee, C. Lee, J.C. Lin, S.L. Shue, M.S. Liang, B.J. Daniels, Diffusion of Copper in Titanium Zirconium Nitride Thin Films, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004). <https://doi.org/10.1149/1.1644355>.
- [151] B. Adamiak, A. Wiatrowski, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, D. Wojcieszak, M. Mazur, Preparation of multicomponent thin films by magnetron co-sputtering method: The Cu-Ti case study, *Vacuum* 161 (2019) 419–428. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.01.012>.
- [152] V. Stranak, H. Wulff, H. Rebl, C. Zietz, K. Arndt, R. Bogdanowicz, B. Nebe, R. Bader, A. Podbielski, Z. Hubicka, R. Hippler, Deposition of thin titanium-copper films with antimicrobial effect by advanced magnetron sputtering methods, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) 1512–1519. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.06.009>.
- [153] K. Bazaka, M. V. Jacob, R.J. Crawford, E.P. Ivanova, Efficient surface modification of biomaterial to prevent biofilm formation and the attachment of microorganisms., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 95 (2012) 299–311. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4144-7>.
- [154] S. Liu, J. He, J. Xue, W. Ding, Efficient fabrication of transparent antimicrobial poly(vinyl alcohol) thin films, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 553–560. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9321-8>.
- [155] B. Subramanian, S. Maruthamuthu, S.T. Rajan, Biocompatibility evaluation of sputtered zirconium-based thin film metallic glass-coated steels, *Int. J. Nanomedicine* 10 (2015) 17–29. <https://doi.org/10.2147/IJN.S79977>.
- [156] Suzana Petrović, Promene hemijskog sastava i strukturnih karakteristika volfram-titanskih tankih slojeva izazvane termičkim i laserskim delovanjem, Fakultet za Fizičku Hemiju , 2008.
- [157] LightConversion, Ultrafast Lasers for Industrial and Ultrafast Lasers for Industrial and, (2015) 4–46.
- [158] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [159] MetroPro Surface Texture Parametars, (n.d.).
- [160] F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 38 (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [161] D. Kisić, M. Nenadović, T. Barudžija, P. Noga, D. Vaňa, M. Muška, Z. Rakočević, Modification of polyethylene's surface properties by high fluence Fe implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 462 (2020) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.11.022>.
- [162] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Monopolar surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 35–64. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80008-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80008-8).
- [163] E. Kraus, L. Orf, B. Baudrit, P. Heidemeyer, M. Bastian, R. Bonenberger, I. Starostina, O. Stoyanov, Analysis of the low-pressure plasma pretreated polymer surface in terms of acid-base approach, *Appl. Surf. Sci.* 371 (2016) 365–375.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.247>.

- [164] M. Aleksić, D. Stanisavljević, M. Smiljković, P. Vasiljević, M. Stevanović, M. Soković, D. Stojković, Pyrimethanil: Between efficient fungicide against *Aspergillus* rot on cherry tomato and cytotoxic agent on human cell lines, *Ann. Appl. Biol.* 175 (2019) 228–235. <https://doi.org/10.1111/aab.12532>.
- [165] SPSS analytics, (n.d.).
- [166] N. Božinović, V. Rajić, D. Kisić, D. Milovanović, Laser surface texturing of Ti / Cu / Ti and Ti / Cu / Zr / Ti multilayers thin films, *Opt. Quantum Electron.* 54 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03910-6>.
- [167] N.M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V Hertel, E.E.B. Campbell, Fast electronic transport and coulomb explosion in materials irradiated with ultrashort laser pulses, in: W.T. Rhodes (Ed.), *Laser Ablation Its Appl.*, Springer US, Boston, MA, 2007: pp. 17–36. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30453-3_2.
- [168] S. V. Ketov, Y.P. Ivanov, B. Putz, Z. Zhang, J. Eckert, A.L. Greer, Atomic diffusivities in amorphous and liquid Cu-Zr: Kirkendall effects and dependence on packing density, *Acta Mater.* 214 (2021) 116993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116993>.
- [169] E. Della Gaspera, R. Tucker, K. Star, E.H. Lan, Y.S. Ju, B. Dunn, Copper-based conductive composites with tailored thermal expansion, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 10966–10974. <https://doi.org/10.1021/am403227c>.
- [170] N. Milićević, M. Novaković, J. Potočnik, M. Milović, L. Rakočević, N. Abazović, D. Pjević, Influencing surface phenomena by Au diffusion in buffered TiO₂-Au thin films: Effects of deposition and annealing processing, *Surfaces and Interfaces* 30 (2022) 101811. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.101811>.
- [171] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [172] J. Yong, J. Huo, Q. Yang, F. Chen, Y. Fang, X. Wu, L. Liu, X. Lu, J. Zhang, X. Hou, Femtosecond Laser Direct Writing of Porous Network Microstructures for Fabricating Super-Slippery Surfaces with Excellent Liquid Repellence and Anti-Cell Proliferation, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1701479. <https://doi.org/10.1002/admi.201701479>.
- [173] S. Petrović, G.D. Tsibidis, A. Kovačević, N. Božinović, D. Peruško, A. Mimidis, A. Manousaki, E. Stratakis, Effects of static and dynamic femtosecond laser modifications of Ti/Zr multilayer thin films, *Eur. Phys. J. D* 75 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00291-5>.
- [174] C. Kunz, J. Bonse, D. Spaltmann, C. Neumann, A. Turchanin, J.F. Bartolomé, F.A. Müller, S. Gräf, Tribological performance of metal-reinforced ceramic composites selectively structured with femtosecond laser-induced periodic surface structures, *Appl. Surf. Sci.* 499 (2020) 143917. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143917>.
- [175] I. Gnilitskyi, T.J.Y. Derrien, Y. Levy, N.M. Bulgakova, T. Mocek, L. Orazi, High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: Physical origin of regularity, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>.
- [176] W. Yuan, X. Zhao, S. Li, Y. Zhu, Effect of laser scanning speed on microstructure and mechanical properties of SLM porous Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Fe alloy, *Front. Mater.* 9 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.973829>.
- [177] J. Bonse, J. Krüger, Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for

- femtosecond laser irradiation of silicon, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3456501>.
- [178] N. Božinović, K. Savva, V. Rajić, M. Popović, D. Tošić, K. Janjetović, A. Despotović, N. Zogović, E. Stratakis, S. Petrović, Influence of zirconium and copper sub-layer in cell integrations on femtosecond laser-processed Ti thin films, *Mater. Chem. Phys.* 308 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128286>.
- [179] M. Anderson, A. Ediger, A. Tsubaki, C. Zuhlke, D. Alexander, G. Gogos, J.E. Shield, Surface and microstructure investigation of picosecond versus femtosecond laser pulse processed copper, *Surf. Coatings Technol.* 409 (2021) 126872. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126872>.
- [180] S.H. Lee, S.Y. Kwon, H.J. Ham, Thermal conductivity of tungsten-copper composites, in: *Thermochim. Acta*, 2012: pp. 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.022>.
- [181] S. Petrović, N. Božinović, V. Rajić, D. Stanisavljević Ninković, D. Kisić, M.J. Stevanović, E. Stratakis, Cell Response on Laser-Patterned Ti/Zr/Ti and Ti/Cu/Ti Multilayer Systems, *Coatings* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13061107>.
- [182] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet, Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X).
- [183] „ImageJ Drop Analysis” Open Source, (n.d.).
- [184] S. Petrović, B. Radak, D. Peruško, P. Pelicon, J. Kovač, M. Mitrić, B. Gaković, M. Trtica, Laser-induced surface alloying in nanosized Ni/Ti multilayer structures, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.012>.
- [185] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [186] S. KAZAN, Growth and Characterization of TiO₂ Thin Films by PLD Technique, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.* 11 (2021) 221–226. <https://doi.org/10.21597/jist.796916>.
- [187] G. Silversmit, H. Poelman, D. Depla, N. Barrett, G.B. Marin, R. De Gryse, A comparative XPS and UPS study of VO_x layers on mineral TiO₂(001)-anatase supports, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 1257–1265. <https://doi.org/10.1002/sia.2384>.
- [188] D. Barreca, G.A. Battiston, R. Gerbasi, E. Tondello, P. Zanella, Zirconium Dioxide Thin Films Characterized by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 7 (2000) 303–309. <https://doi.org/10.1116/1.1375573>.
- [189] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>.
- [190] C.J. Powell, A. Jablonski, The NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database, *J. Surf. Anal.* 9 (2002) 322–325. <https://doi.org/10.1384/jsa.9.322>.
- [191] Y. Wu, H. Zhou, Y. Zeng, H. Xie, D. Ma, Z. Wang, H. Liang, Recent Advances in Copper-Doped Titanium Implants, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15072342>.
- [192] S. V. Kirner, T. Wirth, H. Sturm, J. Krüger, J. Bonse, Nanometer-resolved chemical analyses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium, *J. Appl. Phys.* 122 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4993128>.

- [193] V. Zhigarkov, I. Volchkov, V. Yusupov, B. Chichkov, Metal nanoparticles in laser bioprinting, *Nanomaterials* 11 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.3390/nano11102584>.
- [194] A.A. Dayem, S. Bin Lee, S.G. Cho, The impact of metallic nanoparticles on stem cell proliferation and differentiation, *Nanomaterials* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8100761>.
- [195] S. Medici, M. Peana, A. Pelucelli, M.A. Zoroddu, An updated overview on metal nanoparticles toxicity, *Semin. Cancer Biol.* 76 (2021) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.semcancer.2021.06.020>.
- [196] Y. Hou, K. Cai, J. Li, X. Chen, M. Lai, Y. Hu, Z. Luo, X. Ding, D. Xu, Effects of titanium nanoparticles on adhesion, migration, proliferation, and differentiation of mesenchymal stem cells, *Int. J. Nanomedicine* 8 (2013) 3619–3630. <https://doi.org/10.2147/IJN.S38992>.
- [197] C. Busuioc, G. Voicu, I.D. Zuzu, D. Miu, C. Sima, F. Iordache, S.I. Jinga, Vitroceramic coatings deposited by laser ablation on Ti-Zr substrates for implantable medical applications with improved biocompatibility, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5498–5504. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.070>.

8. Поглавље

БИОГРАФИЈА

Невена Божиновић је рођена 04.02.1992. године у Зајечару. Основну школу је завршила школске 2006/2007. године као носилац Вукове дипломе. Средњу школу је уписала исте године и завршила 2010/2011. године, када је 2011/2012. уписала основне студије на Факултету за физичку хемију, завршила 2016/2017. године и одбранила дипломски рад са оценом 10 под називом „Адсорпција површински активне супстанце на активним угљевима различитог порекла“. На мастер академске студије на Факултету за физичку хемију, уписала се 2017/2018. године и завршила их је 2018/2019. са просечном оценом 9,50 одбравши мастер рад са оценом 10 под називом „Модификација FAU зеолита катјонским сурфактантима и примена у адсорпцији полифенола“. Школске 2018/2019. уписала је докторске академске студије на истом Факултету и положила све испите предвиђене планом и програмом, чиме је стекла право на пријаву теме везане за докторску дисертацију. Од 2019. године запослена је у звању истраживач приправник на Институту за нуклеарне науке „ВИНЧА“, Институту од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду. Учесница је на истраживачкој теми под називом: Синтеза и модификација функционалних нанокompatитних структура и оптимизација структурних, оптичких, електричних и магнетних својстава. У јануару 2021. године унапређена је у звање истраживач сарадник и стално запослена у Лабораторији за атомску физику у ИНН „ВИНЧА“. Током научно-стручног ангажовања, учествовала је на летњим школама у Дубни и Копенхагену где је савладала вештине коришћења „CARS“ микроскопа и примену Ритвелдове методе у прорачунима добијеним неутронском дифракцијом. Стручно се усавршавала на Хемијском факултету Универзитета у Минску (Белорусији) где је стекла прво радно искуство у интернационалном окружењу. Члан је Српског вакуумског друштва и COST акције „PhoBioS“ (COST action CA21159) и „TUMIEE“ (COST action CA17126) уз помоћ којих је присуствовала научним скуповима у Прагу, на Криту и Хамбургу. У току научно-истраживачког рада рецензирала је три научне публикације у оквиру међународног часописа „Optics and Laser Technology“, аутор је седам научних радова објављених у часописима међународног значаја, као и осам саопштених радова на скуповима међународног и националног значаја.

9. Поглавље

БИБЛИОГРАФИЈА

Научни радови и саопштења проистекли из докторске дисертације:

Радови у истакнутим међународним часописима (M22):

1. **Božinović Nevena**, Kyriaki Savva, Vladimir Rajić, Maja Popović, Dragana Tošić, Kristina Janjetović, Ana Despotović, Nevena Zogović, Emmanuel Stratakis, and Suzana Petrović. "Influence of zirconium and copper sub-layer in cell integrations on femtosecond laser-processed Ti thin films." *Materials Chemistry and Physics* 308 (2023): 128286.
2. **Božinović Nevena**, Vladimir Rajić, Danilo Kisić, Dubravka Milovanović, Jelena Savović, and Suzana Petrović. "Laser surface texturing of Ti/Cu/Ti and Ti/Cu/Zr/Ti multilayers thin films." *Optical and Quantum Electronics* 54, no. 9 (2022): 561.
3. Petrović, Suzana, **Nevena Božinović**, Vladimir Rajić, Danijela Stanisavljević Ninković, Danilo Kisić, Milena J. Stevanović, and Emmanuel Stratakis. "Cell Response on Laser-Patterned Ti/Zr/Ti and Ti/Cu/Ti Multilayer Systems." *Coatings* 13, no. 6 (2023): 1107.

Радови у међународним часописима (M23):

1. Petrović, Suzana, George D. Tsibidis, Aleksander Kovačević, **Nevena Božinović**, Davor Peruško, Alexandros Mimidis, Alexandra Manousaki, and Emmanuel Stratakis. "Effects of static and dynamic femtosecond laser modifications of Ti/Zr multilayer thin films." *The European Physical Journal D* 75, no. 12 (2021): 304.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. **Nevena Božinović**, Dubravka S Milovanović, Vladimir Rajić, Lazar Rakočević, Jelena Savović, Suzana Petrović, *Laser surface texturing of Ti/Cu/Ti/Si and Ti/Cu/Zr/Ti/Si multilayer thin films*, PHOTONICA2021: 8th International School and Conference on Photonics and HEMMAGINERO workshop: Abstracts of Tutorial, Keynote, Invited Lectures, Progress Reports and Contributed Papers; August 23-27, 2021; Belgrade.
2. **Nevena Božinović**, Vladimir Rajić, Danilo Kisić, Dragana Tošić, Dubravka Milovanović, Suzana Petrović, *Laser induced periodic surface structures on Ti thin films by ultrafast laser*

irradiation, 19st Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering: program and the book of abstracts, December 1-3, 2021; Belgrade.

Остали научни радови и саопштења:

Радови у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. Jevremović, Anka, **Nevena Božinović**, Dragana Arsenijević, Sanal Marmakov, Bojana Nedić Vasiljević, Snežana Uskoković-Marković, Danica Bajuk-Bogdanović, and Maja Milojević-Rakić. "Modulation of cytotoxicity by consecutive adsorption of tannic acid and pesticides on surfactant functionalized zeolites." *Environmental Science: Processes & Impacts* 22, no. 11 (2020): 2199-2211.
2. Potočnik, Jelena, **Nevena Božinović**, M. Novaković, Tanja Barudžija, Miloš Nenadović, and Maja Popović. "Optical properties of copper helical nanostructures: the effect of thickness on the SPR peak position." *Nanotechnology* 33, no. 34 (2022): 345710.

Радови у врхунском међународном часопису (M21):

3. Potočnik, Jelena, **Nevena Božinović**, Maja Popović, Tanja Barudžija, Miloš Nenadović, and M. Novaković. "Fabrication of zigzag and square spiral Cu nanostructures: Influence of substrate rotation on the structural, optical and electrical properties." *Journal of Alloys and Compounds* 922 (2022): 166211.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. Suzana Petrović, Davor Peruško, A Mimidis, P Kavatzikidou, A Manousaki, **Nevena Božinović**, Vladimir Rajić, E Stratakis, *The surface array structures induced by femtosecond laser modifications of Ti/Cr multilayer thin films for biomedical applications*, PHOTONICA2021: 8th International School and Conference on Photonics and HEMMAGINERO workshop: Abstracts of Tutorial, Keynote, Invited Lectures, Progress Reports and Contributed Papers; August 23-27, 2021; Belgrade.
2. Jelena Potočnik, **Nevena Božinović**, Maja Popović, Miloš Nenadović, Mirjana Novaković, *Helical and square-spiral copper nanostructures: The effect of thickness and deposition conditions on the structural and optical properties*, PHOTONICA2023: 9th International School and Conference on Photonics and HEMMAGINERO workshop: Abstracts of Tutorial, Keynote, Invited Lectures, Progress Reports and Contributed Papers; August 28 - September 01, 2023, Belgrade.
3. Suzana Petrović, **Nevena Božinović**, Vladimir Rajić, Mirjana Novaković, Jelena Potočnik, Maja Popović, *Laser surface patterning of Ti/Zr thin films for biomedical application*, 17th Photonics Workshop, Kopaonik, March 10 – 14, 2024., Serbia.

4. Nevena Božinović, Suzana Petrović, Mirjana Novaković, Vladimir Rajić, *Thin film deposition of multilayers on silicon substrate laser prepatterned*, 21st Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering November 29 – December 1, 2023, Belgrade, Serbia.

5. Nevena Božinović, Vladimir Rajić¹, Kyriaki Savva, E Stratakis, Suzana Petrović, *Preparing the bioactive surface of TiZrTi system by femtosecond laser pre-patterning of Si substrate*, PHOTONICA2023: 9th International School and Conference on Photonics and HEMMAGINERO workshop: Abstracts of Tutorial, Keynote, Invited Lectures, Progress Reports and Contributed Papers; August 28 - September 01, 2023., Belgrade, Serbia.

Саопштења са националних скупова штампана у изводу (M64):

1. Nevena Božinović, Suzana Petrović, Mirjana Novaković, Vladimir Rajić, *Deposition of Ti/Zr/Ti thin film on laser-patterned micro structures*, 9th Conference of the Young Chemists of Serbia, November 4th 2023., Novi Sad, Serbia.

Изјава о ауторству

Име и презиме докторанда Невена Божиновић

Број индекса 0305/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Карактеризација уређених биоактивних структура добијених модификацијом танких
танких слојева Ti/Zr/Ti/Si и Ti/Cu/Ti/Si ласерским зрачењем“

- 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 користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

Невена Божиновић

У Београду, 29.10.2024.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме докторанда Невена Божиновић

Број индекса 0305/2018

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада „Карактеризација уређених биоактивних структура добијених
модификацијом танких слојева Ti/Zr/Ti/Si и Ti/Cu/Ti/Si ласерским зрачењем“

Ментор др Мирослав Кузмановић, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања 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 докторанда

Невена Божиновић

У Београду, 29.10.2024.

Изјава о коришћењу

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

„Карактеризација уређених биоактивних структура добијених

модификацијом танких слојева Ti/Zr/Ti/Si и Ti/Cu/Ti/Si ласерским зрачењем“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала 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 одлучила.

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 докторанда

Јевена Марковић

У Београду, 29.10.2024.

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.