



ГНІЛЦЬКИЙ

Ярослав Миколайович – доктор філософії (PhD), доцент кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету «Львівська політехніка», директор наукового департаменту компанії ТОВ «НовіНано Лаб»

ФЕМТОСЕКУНДНЕ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНЕ НАНО/МІКРОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХНІ: ТЕОРІЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 18 вересня 2024 року

У доповіді наведено результати фундаментальних і прикладних досліджень, пов'язаних з фемтосекундною лазерно-індукованою генерацією поверхневих нано/мікроструктур, на основі яких розроблено новітні технології оброблення поверхні матеріалів. Створені технології є універсальними, екологічно чистими, з високою швидкістю обробки. Крім того, зазначені технології не потребують витратних матеріалів і мають значний потенціал подальшого розвитку та використання.

Добрий день, шановні пані та панове!

Передусім хочу подякувати за можливість представити мою роботу в Національній академії наук України.

Мабуть, варто сказати кілька слів про себе. У 2012 р. я закінчив магістратуру в НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», у 2017 р. захистив дисертацію, навчаючись в Університеті Модени (Італія), потім працював там як постдок. У 2018 р. заснував стартап «НовіНано Лаб» у Львові і зараз паралельно працюю доцентом кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету «Львівська політехніка».

Свого часу Альберт Ейнштейн запропонував концепцію вимушеного випромінювання, в якій теоретично довів можливість створення умов, за яких електрони одночасно випромінюють світло з однаковою довжиною хвилі. У 1954 р. Чарлз Таунс створив перший квантовий генератор – мазер, який працював у діапазоні мікрохвиль. За це відкриття його разом із Олександром Прохоровим та Миколою Басовим було удостоєно Нобелівської премії з фізики (1964). Винахідником першого лазера (генератора електромагнітних коливань оптичного діапазону) вважають Теодора Меймана, який 16 травня 1960 р. продемон-

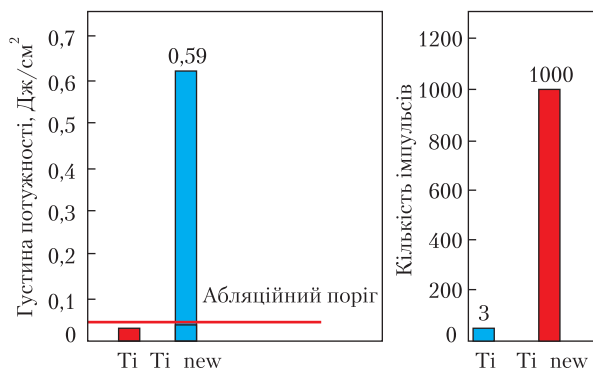


Рис. 1. Порівняння традиційного підходу до отримання лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) та нового підходу — менше імпульсів, більша густина потужності

стрував свій прилад для генерації червоного когерентного світла в кристалі рубіну. Відтоді лазери почали широко використовувати в медицині, техніці, промисловості, військовій справі, наукових дослідженнях, комп'ютерній техніці, метеорології та у повсякденному житті, наприклад у лазерних принтерах.

У 1985 р. Жерар Муру запропонував концепцію компресії посиленних чирпованих оптичних імпульсів (СРА), яка стала підґрунтям для створення фемтосекундних лазерів. За це відкриття в 2018 р. йому було присуджено Нобелівську премію. Сьогодні фемтосекундна лазерна техніка стрімко розвивається, а сфера її застосування постійно розширюється.

Особливості фемтосекундних лазерів, а саме, здатність генерувати ультракороткі імпульси з миттєвим випроміненням величезної потужності, зумовлюють їхні переваги над традиційними лазерними джерелами при вирішенні багатьох прикладних завдань.

Так, використання традиційних лазерів для оброблення поверхні матеріалів має цілу низку недоліків, таких як виникнення внутрішніх напружень, утворення надлишків матеріалу на поверхні, надмірне оплавлення, що унеможливає прецизійне оброблення багатьох матеріалів, зокрема металів, напівпровідників тощо. Натомість за допомогою фемтосекундних лазерів можна досягти надзвичайно ви-

сокої точності обробки, оскільки вони дають змогу подати необхідну порцію енергії локально, на конкретне місце поверхні. Ці властивості фемтосекундних лазерів усе частіше застосовують у медицині, зокрема для проведення операцій на рогівці ока, що забезпечує точність втручання, мінімізує ушкодження тканин і сприяє скороченню періоду відновлення.

Одним із перспективних напрямів використання фемтосекундних лазерів є функціоналізація поверхні металевих матеріалів унаслідок формування на ній під дією надкоротких лазерних імпульсів стаціонарних періодичних наноструктур. Утворення так званих лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) пояснюють інтерференцією лазерної електромагнітної хвилі, що падає на поверхню, з випромінюванням, що розсіюється цією поверхнею. При цьому розмірні параметри згенерованих періодичних структур пропорційні довжині лазерної хвилі. Скануючи лазерний пучок по поверхні, можна отримувати такі періодичні наноструктури на великій площі.

Явище утворення ЛППС відоме в науці вже близько 50 років, але за цей час так і не було запропоновано жодного рішення, яке б дозволяло перевести цю технологію з наукових лабораторій до індустріального використання. На заваді цьому стояли насамперед проблеми, пов'язані з низькою швидкістю оброблення поверхні (до 5 годин для площі 10 мм²) та якістю утворюваних структур, оскільки численні біфуркації і дефекти на поверхні зумовлюють порушення регулярності, що не дає змоги контролювати поверхневі властивості.

Традиційний підхід до отримання ЛППС полягає в бомбардуванні одиниці площі поверхні тисячами імпульсів із густиною потужності, меншою за абляційний поріг. Новий підхід, запропонований мною, ґрунтується на використанні на одиницю площі двох-трьох імпульсів, але з дуже високою густиною потужності, яка значно перевищує абляційний поріг (рис. 1).

Така технологія дозволяє отримувати суперрегулярні періодичні наноструктури на

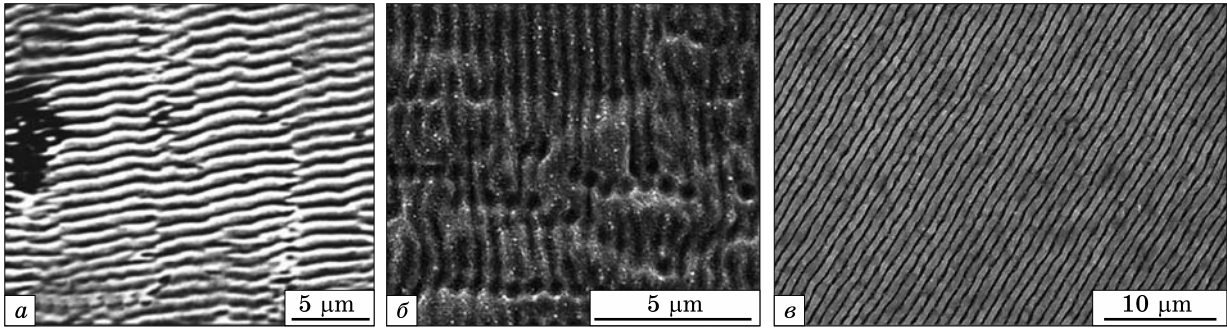


Рис. 2. Лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури, отримані різними дослідниками: *a* – A.Y. Vorobyev, Ch. Guo, University of Rochester (USA), швидкість обробки – 0,05 м/с [1]; *б* – E. Gurevich et al., Ruhr-Universität Bochum (Germany) [2]; *в* – I. Gnilitkyi et al., University of Modena (Italy), швидкість обробки – 3 м/с [3]

поверхні різних матеріалів, зокрема титану, молібдену, нікелю, хрому, вольфраму, нержавіючої сталі, нікельхрому тощо.

Крім того, вперше було запропоновано теоретичну модель, яка не лише пов'язує регулярності ЛППС з довжиною плазмон-поляритонної хвилі, що збуджується поверхневою електромагнітною хвилею, а й ураховує роль природи самого матеріалу, адже кожний матеріал по-своєму впливає на появу цих наноструктур на поверхні.

Наочне порівняння запропонованої технології ЛППС з роботами провідних американських [1] та німецьких [2] вчених наведено на рис. 2. Як видно з рис. 2в, якість отриманих нами структур [3] є дуже високою, дефектів і біфуркацій на поверхні практично немає.

Крім того, нова технологія дозволяє досягти високої швидкості поверхневої обробки – 3 м/с, що є дуже важливою характеристикою для практичного застосування. Відразу після того, як ми показали таку швидкість, з боку індустрії було виявлено інтерес до цієї розробки.

На рис. 3 можна бачити експериментальну установку, на якій ми проводили всі експериментальні роботи. Цю установку я зібрав самостійно, і зараз вона працює у Львові. Отримано патент Європейського Союзу [4] на технологію генерування за допомогою фемтосекундних лазерних імпульсів високо-регулярних періодичних наноструктур на поверхні металів.

Ми також вперше запропонували фізичну модель утворення таких суперрегулярних наноструктур на поверхні. Вона ґрунтується на двотемпературній моделі металу в комбінації з класичною теорією молекулярної динаміки. Моделювання було проведено на суперкомп'ютері Національного наукового фонду США (NSF). На початковому етапі фемтосекундний лазерний імпульс потрапляє на поверхню металу, наприклад хрому. Коли температура на цій ділянці сягає критичного значення 6140 К, 30–40 нм поверхневого шару відразу випаровується. Градієнти бічного тиску в плазмі, спричинені просторово модульованою лазерною абляцією, спрямовують пару та краплі розплаву до області, розташованої над мінімумом поглинання лазерної енергії, де вони конденсуються, утворюючи рідку протрузію. Цей процес відбувається впродовж 100 пікосекунд (10^{-11} с). На фінальній стадії формування наноструктури протрузія піднімається вгору, досягаючи висоти 680 нм, тоді як рекристалізаційний фронт рухається знизу і формує остаточну протрузію висотою 100 нм. Ці процеси тривають протягом 2,1 нс [5].

Змінюючи середовище, можна керувати формою отримуваних поверхневих наноструктур. Скажімо, якщо проводити експеримент у водному середовищі, то завдяки поверхневому натягу води протрузія стає більш гладкою [6].

На форму наноструктур можна також впливати варіюванням хімії поверхні металу.



Рис. 3. Установка для проведення експериментальних робіт з генерування високорегулярних періодичних наноструктур на поверхні металів

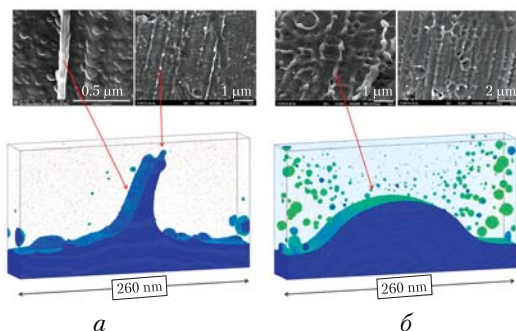


Рис. 4. Відповідність результатів моделювання регулярних періодичних наноструктур на поверхні металів експериментально отриманим зразкам: *a* – у повітряному середовищі; *б* – у водному середовищі

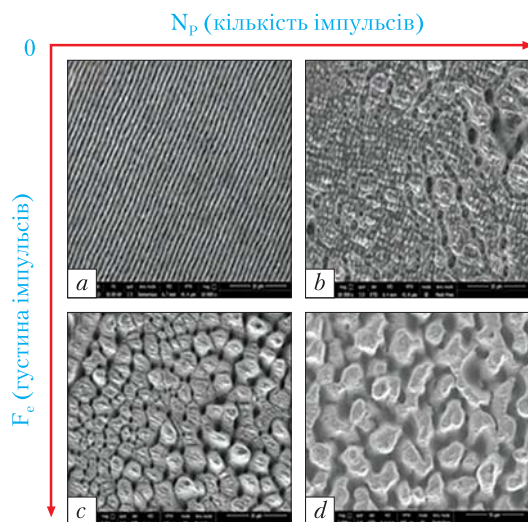


Рис. 5. Різноманітність нано- і мікроструктур на поверхні матеріалів

Ми показали хорошу відповідність результатів моделювання та експериментальних даних. На рис. 4 можна бачити, що експериментально отримані структури виходять такі самі, як було передбачено моделлю [6].

Ми також працювали з максенами – новітніми двовимірними наноматеріалами, відкритими видатним українським вченим, професором Університету Дрекселя (США) Юрієм Гогоці. Нагадаю, що максени (MXenes) – це клас неорганічних сполук, які являють собою 2D-матеріали, що складаються з шарів карбідів, нітридів чи карбонітридів перехідних металів, завтовшки в кілька атомів. Максени характеризуються гідрофільною природою, високою електропровідністю і належать до матеріалів 6-го технологічного устрою.

Ми першими отримали наноструктури ЛППС на поверхні максену Ti_3C_2 і продемонстрували, що лазерна обробка поверхні значно поліпшує його змочувальні властивості і, відповідно, біосумісність цього багатошарового матеріалу, що важливо для біомедичних застосувань [7].

Загалом обробка поверхні матеріалів фемтосекундним лазером є досить гнучкою технологією. Налаштувавши відповідним чином параметри лазера, можна отримувати заздалегідь задані форми та розміри періодичних структур на поверхні. Ця технологія дає змогу створювати квадратні, круглі, сферичні форми (рис. 5), отримувати одночасно мікро- та нанорозміри структур, керувати властивостями поверхні.

Наприклад, було створено супергідрофобну поверхню металу. Явище супергідрофобності називають ще лотос-ефектом, оскільки в природі поверхня листка лотоса відома своєю практично повною незмочуваністю. Іншим прикладом можливих застосувань є створення структур з антибактеріальними властивостями. Завдяки лазерній обробці матеріалу значно ускладнюється формування контакту бактерій з поверхнею, що унеможливує розростання їхніх колоній, тобто бактерії гинуть, а біоплівка на поверхні майже не утворюється [8]. Крім того, було продемонстровано, що зразок

обшивки літака, оброблений лазером, характеризується дуже низькою адгезією з льодом, а отже, така технологія може підвищити захист фюзеляжу від обмерзання на великих висотах.

Також ми отримали наноструктури, які значно підвищують ефективність фотокаталізу. З використанням нашої технології ми спочатку отримали регулярні наноструктури на поверхні кремнію, а потім покрили цю поверхню максеном і плівкою TiO_2 так, що заглиблення нанорельєфу залишилися заповненими повітрям. Такі Si/MXene/ TiO_2 системи внаслідок посилення розподілення фотогенерованих носіїв заряду та збільшення оптичного поглинання більш як удвічі підвищують продуктивність фотокаталізаторів [9].

Отже, розроблена нами технологія фемтосекундної лазерно-індукованої генерації поверхневих нано/мікроструктур має такі основні переваги:

- висока якість отримуваних наноструктур на великій площі поверхні;
- висока швидкість процесу оброблення (до 3 м/с);
- простота технологічного процесу: він одностадійний, не потребує створення вакуумного середовища чи додавання хімічних речовин;

• за цією технологією можна обробляти практично будь-які матеріали.

У 2018 р. на базі цієї технології завдяки голові Ради директорів та співзасновнику компанії «SoftServe» Ярославу Любінцю та CEO компанії «SoftServe» Крісу Бейкеру було створено стартап з венчурними інвестиціями 1,8 млн євро, і відтоді наша лабораторія «НовіНано Лаб» успішно працює і розвивається у Львові. Ми виграли конкурси на чотири досить великі європейські гранти, один американський грант та один грант за програмою НАТО «Наука заради миру та безпеки». Останній наш європейський проєкт LaserPro, в якому беруть участь Україна, Литва та Чехія, має на меті створення у Львові хабу фотоніки. Усі наші наукові здобутки опубліковано у високореєтингових профільних наукових журналах. Ми також активно розширюємо взаємовигідне співробітництво з провідними університетами та установами Національної академії наук України, оскільки наша технологія є універсальною і може мати дуже широкий спектр застосувань.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

1. Vorobyev A.Y., Guo Ch. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation. *Phys. Rev. B*. 2005. **72**(19): 195422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195422>
2. Gurevich E.L., Gurevich S.V. Laser Induced Periodic Surface Structures induced by surface plasmons coupled via roughness. *Applied Surface Science*. 2014. **302**: 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.141>
3. Gnilitskiy I., Derrien T.J.-Y., Levy Y., Bulgakova N.M., Mocek T., Orazi L. High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity. *Sci. Rep.* 2017. **7**: 8485. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>
4. Patent European Union WO/2018/010707. Gnilitskiy I., Orazi L., Derrien T.J.-Y., Bulgakova N.M., Mocek T. Method and System of Ultrafast Laser Writing of Highly-Regular Periodic Structures. 2018.
5. Shugaev M.V., Gnilitskiy I., Bulgakova N.M., Zhigilei L.V. Mechanism of single-pulse ablative generation of laser-induced periodic surface structures. *Phys. Rev. B*. 2017. **96**(20): 205429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.205429>
6. Shih C.Y., Gnilitskiy I., Shugaev M.V., Skoulas E., Stratakis E., Zhigilei L.V. Effect of a liquid environment on single-pulse generation of laser induced periodic surface structures and nanoparticles. *Nanoscale*. 2020. **12**(14): 7674–7687. <https://doi.org/10.1039/D0NR00269K>
7. Pogorielov M., Kyrylenko S., Gogotsi O., Baginskiy I., Balitskiy V., Zahorodna V., Husak Y., Yanko I., Pernakov M., Roshchupkin A., Lyndin M., Singer B.B., Buranych V., Sulaieva O., Solodovnyk O., Pogrebnjak A., Gogotsi Y. Pulsed NIR laser for photo-thermal ablation of MXene-loaded cells. In: Proc. Int. Conf. Yucomat-2022.

8. Gnilitskyi I., Rymar S., Lungin O., Vyshnevskyy O., Parisse P., Potters G., Zayats A.V., Moshynets O. Femtosecond laser modified metal surfaces alter biofilm architecture and reduce bacterial biofilm formation. *Nanoscale Advanced*. 2023. **5**(23): D3NA00599B. <https://doi.org/10.1039/D3NA00599B>
9. Lys A., Gnilitskyi I., Coy E., Jancelewicz M., Gogotsi O., Iatsunskyi I. Highly regular laser-induced periodic silicon surface modified by MXene and ALD TiO₂ for organic pollutants degradation. *Applied Surface Science*. 2023. **640**: 158336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158336>

Iaroslav M. Gnilitskyi

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

NoviNano Lab, Lviv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8718-1526>

FEMTOSECOND LASER-INDUCED NANO AND MICROSTRUCTURING OF THE SURFACE: THEORY AND APPLICATION

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, September 18, 2024

The report presents the results of fundamental and applied research related to the femtosecond laser-induced generation of surface nano and microstructures, which have been used to develop the newest technologies for surface treatment of materials. These technologies are universal, environmentally friendly, and have a high processing speed. In addition, these technologies do not require consumables and have significant potential for further development and use.

Cite this article: Gnilitskyi I.M. Femtosecond laser-induced nano and microstructuring of the surface: theory and application. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (11): 63–68. <https://doi.org/10.15407/visn2024.11.063>