
Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України доцента кафедри ПФН Ярослава ГНІЛІЦЬКОГО



ГНІЛІЦЬКИЙ

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 році я закінчив магістратуру в НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» і в 2017 році захистив дисертацію, навчаючись в Університеті Модени (Італія), потім працював там як постдок. У 2018 році заснував стартап «НовіНано Лаб» у Львові й 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 році Чарлз Таунс створив перший квантовий генератор — мазер, який працював у діапазоні мікрохвиль. За це відкриття його разом з Олександром Прохоровим і Миколою Басовим удостоєно Нобелівської премії з фізики (1964).

Винахідником першого лазера (генератора електромагнітних коливань оптичного діапазону) вважають Теодора Меймана, який 16 травня 1960 року продемонстрував свій прилад для генерації червоного когерентного світла в кристалі рубіна. Відтоді лазери почали широко використовувати в медицині, техніці, промисловості, військовій справі, наукових дослідженнях, комп'ютерній техніці, метеорології та в повсякденному житті, наприклад у лазерних принтерах.

У 1985 році Жерар Муру запропонував концепцію компресії посиленних чирпованих оптичних імпульсів (CPA), яка стала підґрунтям для створення фемтосекундних лазерів. За це відкриття у 2018 році йому 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 у 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 унеможлиблює прецизійне оброблення багатьох матеріалів, зокрема металів, напівпровідників тощо. Втім за допомогою фемтосекундних лазерів можна досягти надзвичайно високої точності обробки, оскільки вони дають змогу подати необхідну порцію енергії локально, на конкретне місце поверхні. Ці властивості фемтосекундних лазерів щораз 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 давало змогу перевести цю технологію з наукових лабораторій до індустріального використання. На заводі 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, який я запропонував, ґрунтується на використанні на одиницю площі двох-трьох імпульсів, але з дуже високою густиною потужності, яка значно перевищує абляційний поріг (рис. 1).

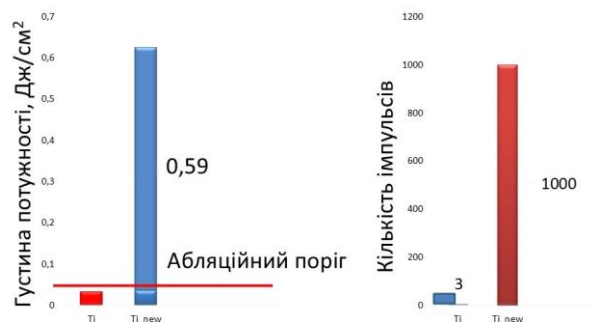


Рис. 1. Порівняння традиційного підходу до отримання лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) та нового підходу — менше імпульсів, більша густина потужності

Така технологія дає змогу отримувати суперрегулярні періодичні наноструктури на поверхні різних матеріалів, зокрема титану, молібдену, нікелю, хрому, вольфраму нержавіючої сталі, нікельхрому тощо.

Крім того, вперше запропоновано теоретичну модель, яка не лише пов'язує регулярності ЛППС з довжиною плазмон-поляритонної хвилі, що збуджується поверхневою електромагнітною хвилею, а й урахує роль природи самого матеріалу, тобто 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.

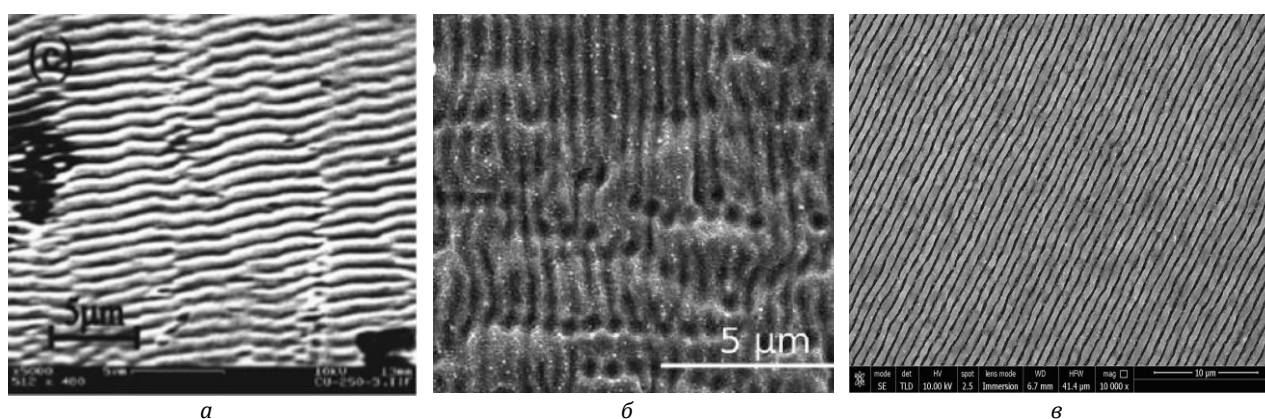


Рис. 2. Лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛППС), отримані різними дослідниками: *a* — A.Y. Vorobyev, Ch. Guo, University of Rochester (USA), швидкість обробки — 0,05 м/с [1]; *б* — A. Gurevich et al., Ruhr-Universität Bochum (Germany) [2]; *в* — I. Gnilytskyi et al. University of Modena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

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

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 високорегулярних періодичних наноструктур на поверхні металів.



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

Ми також уперше запропонували фізичну модель утворення таких суперрегулярних наноструктур на поверхні. Вона ґрунтується на двотемпературній моделі металу в комбінації з класичною теорією молекулярної динаміки. Моделювання було проведене 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, що спричинюються 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.

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

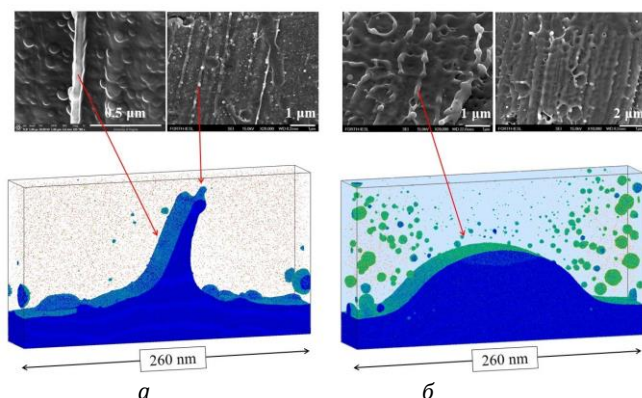


Рис. 4. Відповідність результатів моделювання регулярних періодичних наноструктур на поверхні металів експериментально отриманим зразкам: а — у повітряному середовищі; б — у водному середовищі

Ми також працювали з максенами — новітніми двовимірними наноматеріалами, які відкрив видатний український вчений, професор Університету Дрекслея (США) Юрій 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 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 й, відповідно, біосумісність цього багатoshарового 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 формувати квадратні, круглі, сферичні форми (рис. 5), отримувати одночасно мікро- та нанорозміри структур, керувати властивостями поверхні.

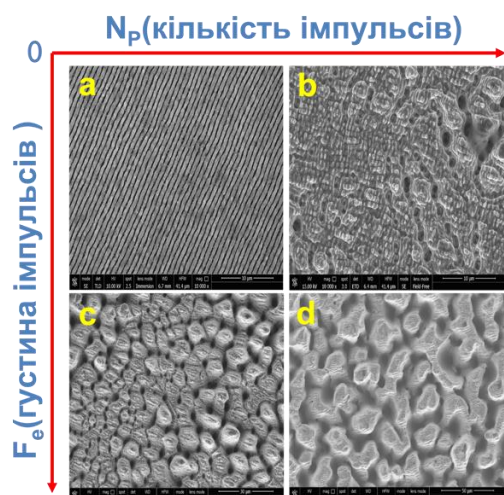


Рис. 5. Різноманітність nano-і мікроструктур на поверхні матеріалів

Наприклад, була створена супергідрофобна поверхня металу. Явище супергідрофобності називають ще лотос-ефектом, оскільки в природі поверхня листка лотоса відома своєю практично повною незмочуваністю. Іншим прикладом можливого застосування 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, 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, технологія фемтосекундної лазерно-індукованої генерації поверхневих нано/мікроструктур, яку ми розробили, має такі основні переваги:

- висока якість отримуваних наноструктур на великій площі поверхні;
- висока швидкість процесу оброблення (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 році на базі цієї технології завдяки голові Ради директорів і співзасновнику компанії SoftServe Ярославу Любінцю та CEO компанії SoftServe Крісу Бейкеру створено стартап з венчурними інвестиціями 1,2 млн євро, і відтоді наша лабораторія «НовіНано Лаб» успішно працює та розвивається у Львові. Ми виграли конкурси на чотири досить великі європейські гранти, один американський грант і один грант за програмою НАТО «Наука заради миру та безпеки». Останній наш європейський проєкт LaserPro, у якому беруть участь Україна, Литва та Чехія, має на меті створення у Львові хабу фотоніки. Усі наші наукові здобутки опубліковано у високорейтингових 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 застосування.

Дякую за увагу!

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. E.L. Gurevich, S.V. Gurevich, 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. et al. 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.
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.
7. I. Gnilitskiy, O. Gogotsi, Y. Gogotsi et al, *Yucomat 2022* (2022)

8. Gnilitzkyi 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., Gnilitzkyi 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. Gnilitzkyi

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:

Gnilitzkyi I.M. Femtosecond laser-induced nano and microstructuring of the surface: theory and application. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (11): XX—XX. <https://doi.org/10.15407/visn2024.11.OXX>