

Laserovým nanostrukturováním k funkcionalizaci povrchů

Petr Hauschwitz, Fyzikální ústav AV ČR

1. Kvantový generátor koherentního záření

Objev laseru byl velkou událostí a navždy proměnil celou řadu průmyslových i vědních oborů. *Laser* neboli *kvantový generátor koherentního záření* je založen na jevu, kterému říkáme stimulovaná emise záření. To nám ostatně napovídá už i jeho anglický akronym (LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, tedy zesílení světla stimulovanou emisí záření). Tento jev, popsáný poprvé samotným Albertem Einsteinem, popisuje chování vybuzeného (tzv. excitovaného) systému a vstupního fotonu. Systém (například atom a jeho energetické hladiny) můžeme vybudit ze základního do excitovaného stavu dodáním energie, například pomocí srážek s jinými atomy nebo ozářením fotonu. Tímto způsobem se elektron v základním stavu může přenést na vyšší energetickou hladinu. Tam ale zůstává jen krátkou dobu a poté samovolně přechází zpět do základního stavu. Při zpětném přechodu musí elektron přebytečnou energii vyzářit a to například ve formě fotonu. Takový foton má zcela náhodný směr, fázi i polarizaci – jedná se o tzv. *spontánní emisi*. Pokud ale do excitované soustavy přijde další foton, s energií rovnou rozdílu energetických hladin, pak dojde k *emisi stimulované* – excitovaná soustava vyzáří při přechodu do základního stavu foton o stejné energii, polarizaci i fázi, jako má vstupní foton. Tímto způsobem může docházet ke kopírování vstupních fotonů a tím i ke vzniku laserového záření.

2. Laser jako přesný nástroj

Jako první objevil laser v roce 1960 americký fyzik a inženýr *Theodor Maiman* a již rok poté byl laser využit při operaci duhovky nebo kožních nádorů. Dnes již uplynulo od objevu více než 60 let a laserové systémy běžně využíváme každý den, ať už se jedná o čtečky čárových kódů u pokladen v obchodě, laserové tiskárny nebo například fotoaparáty moderních smartphonů (laserový autofocus). Stejně tak je tomu v průmyslu, zdravotnictví, potravinářství nebo například v armádě. To

vše díky výhodám, které laser poskytuje oproti konvenčním metodám. Těmito výhodami jsou zejména: bezkontaktní přístup, vysoká přesnost, kvalita a rychlost opracování.

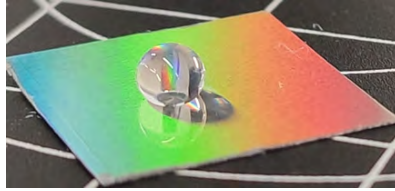
Laserový systém má celou řadu parametrů, které lze volit v závislosti na cílové aplikaci. Vedle výkonu patří mezi základní parametry vlnová délka („barva“ laseru), která může napovědět, jak dobře se bude záření daného laseru absorbovat, rozptylovat nebo odrážet od povrchu materiálu. Řada laserů navíc funguje v tzv. *pulzním režimu*. Laser tedy nesvítí kontinuálně, ale záření z laseru je přerušované. V takovém případě sledujeme parametry, jako je délka jednoho laserového pulzu, energie pulzu a opakovací frekvence – jak rychle dokáže laser s těmito parametry střílet.

Délky laserového pulzu se pohybují v neuvěřitelném rozmezí přesahujícím 15 řádů. Tedy zatímco pro aplikace, jako je laserové kalení, sváření a řezání, využíváme kontinuální laserové systémy generující ms pulzy (10^{-3} s), pro aplikace, kde se chceme vyhnout velkému množství nataveného materiálu, například pro řezání a vrtání extrémně malých otvorů ve zlomcích milimetru, se využívají kratší pulzy v oblasti nanosekund 10^{-9} s. Pokud laserové pulzy dále zkrátíme až na úroveň 10^{-12} s nebo 10^{-15} s hovoříme o tzv. *ultrakrátkých laserových pulzech*. V tomto případě se zásadně mění proces interakce laserového záření s materiálem – takto krátký laserový pulz dokáže materiál odpařit dřívě, než dojde k přenosu tepla z laserového záření do okolního materiálu. Teoreticky se tedy můžeme vyhnout jakémukoli tavení materiálu a dosáhnout tak vysokých přesností s detaily pod úrovní jednoho mikrometru (10^{-6} m).

3. Funkcionalizace povrchů ultrakrátkými laserovými systémy

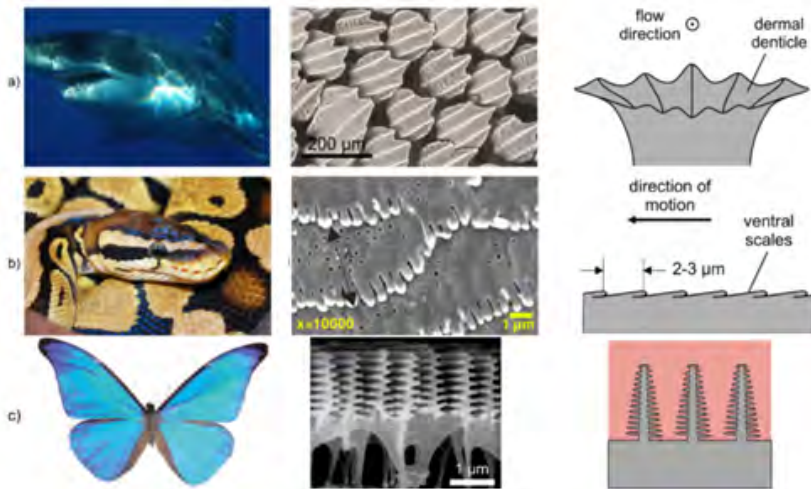
S takto přesným nástrojem je pak možné na povrchu materiálu vytvářet speciální mikro- a nanostruktury, které dokáží změnit makroskopické vlastnosti běžných materiálů. Tedy na povrchu materiálů, jako je například sklo, hliník nebo nerezová ocel, je laserem možné vytvořit strukturu, která změní povrchové vlastnosti – např. vizuální vlastnosti (matný/lesklý povrch), biokompatibilitu povrchu nebo jeho antibakteriální účinky.

Takových funkčních povrchů je ale celá řada s širokým uplatněním ve vědě i průmyslu, ať už se jedná o letecký průmysl (ledofobní povrchy, povrchy snižující odpor vzduchu, hydrofobní povrchy), automobilový průmysl (samočistící povrchy, korozivzdorné povrchy, redukce tření), zdravotnictví (antibakteriální, biokompatibilní povrchy) a mnoho dalších.



Obr. 1: Fotografie antibakteriální a superhydrofobní struktury na slitině NiTi sloužící k výrobě stentů

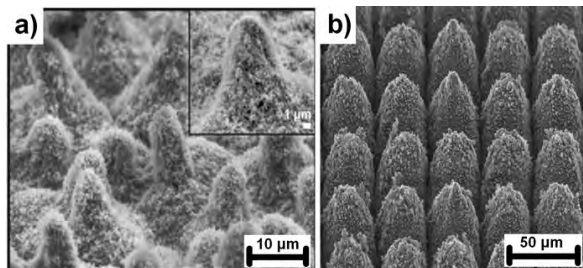
Inspiraci pro výrobu funkčních povrchů nacházíme často v přírodě. Například povrch žraločí kůže je pokryt antibakteriální mikrostrukturou snižující tření ve vodě, nohy gekona pak přilnavou mikrostrukturou umožňující gekonovi šplhat po svislé skleněné stěně nebo kůže hada mikrovýstupky snižujícími tření. Některé druhy motýlů pak mají křídla pokryta speciálními mikrostrukturami, na kterých dochází k difrakci a interferenci. Nám se pak jeví jako barevná, přestože neobsahují žádný barevný pigment.



Obr. 2: Funkční mikrostruktury vyskytující se v přírodě [1]: (a) antibakteriální kůže žraloka snižující tření ve vodě; (b) kůže hada snižující tření při pohybu na souši; (c) struktura motýlích křídel s difrakční strukturou

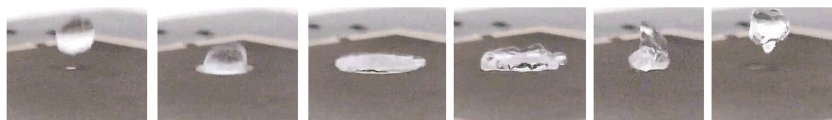
Známým příkladem je také superhydrofobní (vodu odpuzující) a zároveň samočistící povrchová struktura lotosového listu kombinující mikrovýstupky o velikosti přibližně $10\ \mu\text{m}$ a nanostrukturu, která tyto

výstupky pokrývá (obr. 3a). Pomocí laseru pak můžeme tento povrch zreplikovat, případně i vylepšit. Na obr. 3b je zachycena replika superhydrofobní struktury lotosového listu na letecké slitině hliníku.



Obr. 3: Obrázky z elektronového mikroskopu porovnávající strukturu lotosového listu (a) s laserem vytvořenou strukturou na slitině leteckého hliníku (b) [2, 3]

Pokud na takový povrch dopadne vodní kapka, ihned z něj steče pryč a přitom s sebou může odnést i povrchové nečistoty – samočisticí efekt. K tomu dochází v důsledku uvěznění vzduchu mezi těmito povrchovými strukturami. Na superhydrofobním povrchu voda pouze klouže po vrcholcích mikrovýstupků a na vzduchovém polštáři mezi nimi. Nedočká se smáčet celý povrch. S vyšší kinetickou energií se kapka z takového povrchu rovnou odrazí pryč, jak je zachyceno v sekvenci fotografií na obr. 4. Toho se dá využít například u ledofobních povrchů – pokud na povrchu nebude voda, nemůže ani zmrznout.



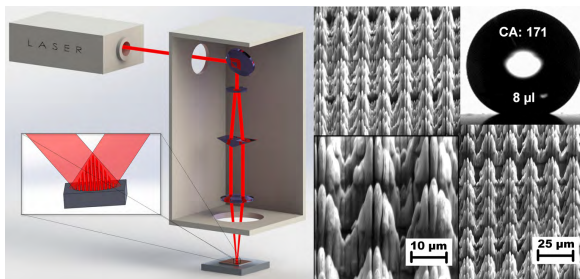
Obr. 4: Kapka po dopadu na superhydrofobní povrch

4. Aplikace v reálném světě

Pro aplikace v reálném světě a průmyslu potřebujeme tyto povrchy vyrábět rychle a efektivně. Současné metody laserového opracování využívají velmi často jeden laserový svazek, který se po povrchu pohybuje pomocí motorizovaných zrcátek nebo posuvných stolečků. Rychlosti opracování pro takto jemný detail v řádu jednotek mikrometrů se pohybují velmi často pod hodnotou $1 \text{ cm}^2/\text{min}$. Opracování 1 m^2 by nám

tedy zabralo necelých 7 dní. Je tedy jasné, že opracování velkých ploch, například ledofobní funkcionalizace křídla letadla, by bylo velmi pomalé a drahé.

Tomu, jak takové procesy urychlit, se věnují v Dolních Břežanech v laserovém centru HiLASE. Díky vysokému výkonu a pulzní energii, kterou generují zde postavené lasery, je možné laserový svazek rozdělit na stovky až tisíce subsvazků a všemi najednou pak daný materiál opracovat. Toho lze docílit pomocí difrakční optiky, interferencí několika svazků nebo holografickým obráběním. Ilustrace takového uspořádání je zobrazena na obr. 5, kde je vstupní svazek rozdělen na 2 subsvazky, které pak rekombinují na vzorečku za účelem vytvoření interferenčního obrazce ve formě periodicky rozmístěných linek (interferenčních maxim). Těch může na vzorečku vzniknout i několik stovek a se všemi najednou lze pak obrábět. Pravá část obr. 5 pak ukazuje výslednou superhydrofobní strukturu na fotografii z elektronového mikroskopu.



Obr. 5: Ilustrace metody dvousvazkového interferenčního opracování (vlevo) a výsledné superhydrofobní mikrostruktury (vpravo)

Pomocí těchto multisvazkových metod lze dosáhnout produktivitv blízcích se $1 \text{ m}^2/\text{min}$. S tím, jak dále poroste dostupný výkon ultrakrátkých laserových systémů, bude výroba stále rychlejší, efektivnější, tím i levnější a dostupná pro stále širší spektrum běžných i průmyslových oblastí.

Literatura

- [1] Müller, F. A., Kunz, C., Gräf, S.: Bio-inspired functional surfaces based on laser-induced periodic surface structures. *Materials*, 9 (2016), č. 6, s. 476, <https://doi.org/10.3390/ma9060476>.

- [2] Fotakis, C., Barberoglou, M., Zorba, V. et al.: *Applications of ultrafast lasers in materials processing: fabrication on self-cleaning surfaces and scaffolds for tissue engineering*. In: 15th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications. International Society for Optics and Photonics, Vol. 7027 (2008), article id. 702702, s. 1–6.
- [3] Hauschwitz, P., Jagdheesh, R., Rostohar, D., Brajer, J. et al.: Nanostructure fabrication on the top of laser-made micropillars for enhancement of water repellence of aluminium alloy. *Materials Letters*, 256 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126601>.
- [4] Hauschwitz, P., Jagdheesh, R., Alamri, S., Rostohar, D. et al.: Fabrication of functional superhydrophobic surfaces on carbon fibre reinforced plastics by IR and UV direct laser interference patterning. *Applied Surface Science*, 508 (2020), doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144817.