



**Kauno technologijos universitetas**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas ultratrumpais  
lazerio impulsais siekiant padidinti plieno paviršiaus  
atsparumą vandens poveikiui**

Baigiamasis magistro studijų projektas

---

**Mantas Mikalkevičius**

Projekto autorius

**Doc. Dr. Asta Tamulevičienė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas ultratrumpais  
lazerio impulsais siekiant padidinti plieno paviršiaus  
atsparumą vandens poveikiui**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Medžiagų mokslas (6211FX009)

---

**Mantas Mikalkevičius**

Projekto autorius

**Doc. Dr. Asta Tamulevičienė**

Vadovė

**Prof. Audrius Alkauskas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas  
Mantas Mikalkevičius

## **Nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas ultratrumpais lazerio impulsais siekiant padidinti plieno paviršiaus atsparumą vandens poveikiui**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Mantas Mikalkevičius

*Patvirtinta elektroniniu būdu*

Mikalkevičius Mantas. Nerūdijančio plieno paviršiaus modifikavimas ultratrumpais lazerio impulsais siekiant padidinti plieno paviršiaus atsparumą vandens poveikiui. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Asta Tamulevičienė; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Technologiniai mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: Nerūdijantis plienas, ultra trumpi lazerio impulsai, LIPSS, vilgymo kampas, bioplėvelė

Kaunas, 2021. 60 p.

### Santrauka

Paviršiniai reiškiniai ir atsparumas aplinkos poveikiui yra labai svarbūs medžiagoms ar konstrukcijoms, kurios turi atlikti savo funkciją lauko sąlygomis. Šio darbo metu buvo siekiama modifikuoti nerūdijančio plieno vilgymo vandeniui savybes, sumažinti apkalkėjimą ir pagerinti atsparumą mikroorganizmams paviršių paveikiant ultra trumpų impulsų lazeriu ir nusodinant deimanto tipo anglies nanokompozitines dangas su silicio oksidu. Atlikus galios testą buvo nustatytos reikiamos sąlygos ( $224\text{--}448\text{ mJ/cm}^2$ ,  $1000\text{--}2000\text{ imp/mm}$ ) lazeriu-indukuotų-periodinių-paviršiaus-struktūrų formavimui. Šios struktūros yra naudojamos įvairiose srityse nuo biologijos iki saulės elementų. Norint tolygiai padengti nerūdijančio plieno paviršių periodinėmis struktūromis, buvo formuojami  $2\times 2\text{ mm}$  dydžio kvadratiniai keičiant tarpus tarp skenavimo linijų nuo  $1\text{ }\mu\text{m}$  iki  $30\text{ }\mu\text{m}$ . Analizė atominių jėgų mikroskopu parodė, kad su  $1\text{ }\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų periodinės ( $900\text{ nm}$  periodas) struktūros susidaro jau naudojant mažiausią įtėkį ( $224\text{ mJ/cm}^2$ ) ir mažiausią impulsų tankį ( $1000\text{ imp/mm}$ ). Todėl kiti kvadratiniai buvo formuoti su  $5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$  tarpais tarp skenavimo linijų. Po formavimo bandiniai buvo fotografuojami optiniu mikroskopu. Vilgymo kampo matavimai parodė, kad periodinės struktūros darytos su  $448\text{ mJ/cm}^2$  įtėkiu,  $2000\text{ imp/mm}$  tankiu ir  $5\text{ }\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų padidino plieno vilgymo kampą nuo  $47^\circ$  iki  $131^\circ$ . Kompozito užgarinimas ant plieno padidino jo vilgymo kampą iki  $87^\circ$ , tačiau dangos nusodinimas ant periodinėmis struktūromis modifikuoto plieno paviršiaus nepadėjo viršyti maksimalios vertės ir buvo pasiekta tik  $126^\circ$  vilgymo kampo vertė. Apkalkėjimo tyrimas buvo atliekamas bandinius laikant kieto vandens sraute. Šis tyrimas parodė, kad bandiniai, paveikti  $224\text{ mJ/cm}^2$  įtėkiu,  $1000\text{ imp/mm}$  impulsų tankiu su  $30\text{ }\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų ir kompozito danga ant viršaus, apsineša mažiausiai. Antibakterinis tyrimas buvo atliekamas naudojant mikroorganizmus skirtus nuotekų vamzdinams valyti. Bandiniai buvo palikti kelias savaites tekančiame vandenyje. Tamsaus lauko optinio mikroskopo nuotraukos parodė, kad bandinio, paveikto  $224\text{ mJ/cm}^2$  įtėkiu,  $1000\text{ imp/mm}$  tankiu,  $30\text{ }\mu\text{m}$  tarpais tarp skenavimo linijų su kompozito danga, paviršius yra mažiausiai padengtas bioplėvele.

Mikalkevičius Mantas. Modification of Stainless Steel Surface Employing Ultrashort Laser Pulses to Improve the Surface Resistance to Water Impact. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Asta Tamulevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology sciences (F), Technology of materials (F03).

Keywords: Stainless steel, ultrashort laser pulses, LIPSS, contact angle, biofilm

Kaunas, 2021. 60 pages.

### Summary

Surface phenomena and resistance to the environment impact are very important for materials or structures that must perform their function in outdoor conditions. The aim of this work was to modify the wetting properties of stainless steel, reduce liming and improve resistance to the growth of microorganisms on the surface by ultra-short pulse laser exposure and deposition of a diamond-like carbon with incorporated SiO<sub>x</sub> composite coating. The necessary conditions (224-448 mJ/cm<sup>2</sup>, 1000-2000 p/mm) for the formation of laser-induced-periodic-surface-structures (LIPSS) were determined after performing power test. LIPSS are used in a variety of fields from biology to solar cells. To evenly cover the stainless steel surface with periodic structures, 2x2 mm squares were created by changing the spacing between scanning lines from 1 to 30 μm. Analysis by atomic force microscopy revealed that keeping a gap of 1 μm between the scanning lines, 900 nm periodicity structures are obtained with minimum fluence (224 mJ/cm<sup>2</sup>) and impulse density (1000 p/mm) applied. Further squares were made with 5-30 μm spacing between scanning lines. Then samples were photographed by optical microscope after laser exposure. Contact angle measurements showed that periodic structures made with 448 mJ/cm<sup>2</sup> fluence, 2000 p/mm pulse density and 5 μm spacings increased the steel contact angle from 47 to 131°. Composite coating on the steel increased its wetting to 87°, but the expected increase of wetting angle on the stainless steel with periodic structures was not observed, the wetting angle reached only 126°. The liming test was performed by keeping the samples in a flow of hard water. This study showed that samples exposed to 224 mJ/cm<sup>2</sup> of fluence with a pulse density of 1000 p/mm with a spacing of 30 μm between the scanning lines and composite coating on the top are covered the least. An antibacterial test was performed using microorganisms made for cleaning sewage pipelines. Samples were kept in running water with microorganisms for several weeks. Analysis with a dark field optical microscope revealed that the surface of the stainless-steel samples exposed to 224 mJ/cm<sup>2</sup> of fluence at a density of 1000 p/mm at 30 μm spacings between the scanning lines with the composite coating was covered with biofilm the least.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>13</b>
1.1. Paviršiaus laisvoji energija .....	13
1.2. Paviršiaus įtempimas .....	13
1.3. Vilgymo kampas.....	16
1.4. Dinaminis vilgymas.....	18
1.5. Lašelių tekėjimas ant nuožulnių, drėgnų paviršių .....	20
1.6. Lašelių tekėjimas ant šiurkščių paviršių .....	21
1.7. Paviršiaus laisvosios energijos valdymas .....	22
1.7.1. Wenzel'io modelis .....	23
1.7.2. Cassie-Baxter modelis .....	23
1.7.3. Tarpinis režimas tarp Wenzel'io ir Cassie–Baxter modelio .....	24
1.8. Lazeriu indukuotos periodinės struktūros .....	25
1.8.1. LIPSS formavimas plieno paviršiuje oro aplinkoje.....	27
1.8.2. LIPSS formavimas puslaidinkiuose .....	28
1.8.3. LIPSS formavimas dielektrikuose .....	29
1.8.4. Terpės lūžio rodiklio poveikis LIPSS formavimui.....	30
1.8.5. LIPSS formavimas deimanto tipo anglyje.....	32
1.9. Kiti LIPSS taikymai .....	33
1.9.1. Taikymai optikoje.....	34
1.9.2. Taikymai saulės elementuose .....	34
1.9.3. Taikymai antibakteriniams paviršiams.....	35
1.9.4. Taikymai trinties ir susidėvėjimo mažinimui .....	35
<b>2. Tyrimo objektas ir metodai .....</b>	<b>36</b>
2.1. Bandiniai ir lazerinis apdorojimas .....	36
2.2. Struktūrų analizė.....	38
2.3. Vilgymo tyrimas .....	40
2.4. DTA:SiO <sub>x</sub> kompozito nusodinimas .....	41
2.5. Vandens poveikio imitavimas .....	41
<b>3. Rezultatai.....</b>	<b>43</b>
3.1. kvaziperiodinės struktūros.....	43
3.2. Kvaziperiodinės struktūros padengtos nanokompozitine DTA:SiO <sub>x</sub> danga .....	46
3.3. Vilgymo kampai .....	47
3.4. Atsparumo apkalkėjimui tyrimas .....	49
Paviršiaus analizė .....	54
3.5. skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.....	54
3.6. Paviršiaus morfologijos analizė atominių jėgų mikroskopu .....	54
<b>Išvados .....</b>	<b>58</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>59</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Vandens ir cukraus sirupo parametrai .....	30
<b>2 lentelė.</b> Struktūroms formuoti naudoti lazerio parametrai .....	38
<b>3 lentelė.</b> Nanokompozitinių dangų nusodinimo parametrai .....	41
<b>4 lentelė.</b> Bioplėvelės formavimo ir atsparumo apkalkėjimui eksperimentų sąlygos .....	42

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Tūryje ir paviršiuje esančių atomų (juodi taškai) ir juos veikiančių jėgų (žymimos rodyklėmis) pavyzdys [3] .....	13
<b>2 pav.</b> Vandens ir gyvsidabrio meniskų formų palyginimas [4] .....	14
<b>3 pav.</b> Vandens lašo formos evoliucija vakuume neveikiant gravitacijai [5] .....	14
<b>4 pav.</b> Sistemos potencinės energijos kitimas laike [5] [3 pav.] .....	15
<b>5 pav.</b> Paviršiaus įtempimo jėgos modelis .....	15
<b>6 pav.</b> Vilgymo kampas [7] .....	16
<b>7 pav.</b> Lašo sąveika su dviem skirtingomis fazėmis [9] .....	16
<b>8 pav.</b> Lašas ant kieto kūno paviršiaus [10] .....	16
<b>9 pav.</b> Vandens lašo stabilių konfigūracijų 3D vaizdai esant skirtingiems sąveikos stipriams [5]... 17	17
<b>10 pav.</b> Sąryšis tarp $\alpha^{\text{inter}}$ parametro ir vilgymo kampo [5] .....	17
<b>11 pav.</b> Lašų, esančių kritinėje būsenoje, $\theta A$ ir $\theta R$ vilgymo kampai esant skirtingoms sąveikos jėgoms tarp skysčio ir kietos medžiagos, bei plokštelės pasvirimo kampo [12] .....	18
<b>12 pav.</b> Priklausomai nuo kapiliarinio ir Bondo skaičių, lašelių formos kinta nuo apvalios (kairėje) iki stipriai pailgos (dešinėje) [12] .....	19
<b>13 pav.</b> Galinės plėvelės formavimasis [12] .....	20
<b>14 pav.</b> Marangoni efekto pasireiškimo pavyzdys praėjus 0,64-21,9 ms plėvelės suformavimo [12] .....	21
<b>15 pav.</b> Slystantys lašeliai ant šiurkščių paviršių esant skirtingoms šiurkštumo ir sąveikos jėgų vertėms praėjus 0,13 s nuo paleidimo pradžios [12] .....	22
<b>16 pav.</b> Polimerų išsidėstymas esant skirtingiems tirpikliams [14] .....	22
<b>17 pav.</b> Wenzel'io modelis .....	23
<b>18 pav.</b> Cassie–Baxter modelis .....	23
<b>19 pav.</b> „Grybo“ forma .....	24
<b>20 pav.</b> Skysčio plėvelės susidarymas ant šiurkštaus paviršiaus .....	24
<b>21 pav.</b> Femtosekundinių impulsų trukmės lazeriu indukuotų periodinių struktūrų schema [20]....	25
<b>22 pav.</b> HSFL ir LSFL formavimosi sritys [21] .....	26
<b>23 pav.</b> Galimų LIPSS susidarymo mechanizmų schema: (a) lazerio interferencija su SPP, b) medžiagos paviršiaus savi-organizacija [23] .....	27
<b>24 pav.</b> Suformuotų periodinių struktūrų SEM nuotrauka ir skerspjūvio profilis [23] .....	28
<b>25 pav.</b> LIPSS periodo priklausomybės nuo krūvininkų tankio ir impulsų skaičiaus [18] .....	28
<b>26 pav.</b> Optinės schema ir LSFL periodo priklausomybė nuo impulso vėlinimo [18] .....	29
<b>27 pav.</b> Stiklo paviršiaus mikrofotografijos po lazerio poveikio. Raudonos rodyklės žymi pirmojo impulso poliarizaciją [18] .....	29
<b>28 pav.</b> Įvairių skysčio sluoksnių storio vandenyje ir cukraus sirupe paveiktų plieno paviršių SEM vaizdai [23] .....	31
<b>29 pav.</b> Ore, vandenyje ir cukraus sirupe suformuotų LIPSS skerspjūvio profiliai ir periodai [23] .....	32
<b>30 pav.</b> Pavienės dėmės, paveiktos fs lazerio impulsais, keičiant impulsų skaičių ir įtėkį. Apdorojimo parametrai: dažnis, impulsų įtėkis, sukauptas įtėkis ir impulsų skaičius, naudojami LIPSS generavimui, pateikiami žemiau atitinkamų SEM vaizdų. Dviguba rodyklė nurodo poliarizacijos kryptį [25] .....	33
<b>31 pav.</b> LIPSS pritaikymo sričių apžvalga. Rodyklės nurodo sąryšį tarp skirtingų sričių .....	33
<b>32 pav.</b> (a) lazerinio apdorojimo schema, (b) titano lydinio fotografija po lazerinio apdorojimo....	34



<b>33 pav.</b> Šviesos kelio pavyzdys plonose plėvelėse su lygiais paviršiais (a) ir šiukščiais paviršiais (b)[26].....	34
<b>34 pav.</b> Ploto padengimo dalis (a) ir fluorescencijos intensyvumas (b) [27].....	35
<b>35 pav.</b> (a) tribologinio testo schema, (b) susidėvėjimo vietų mikrofotografijos, (c) trinties koeficiento priklausomybė nuo ciklų skaičiaus [28] .....	35
<b>36 pav.</b> a) nerūdijančio plieno plokštelė, b) micro-/nanofabrikavimo sistema [29] .....	36
<b>37 pav.</b> Micro-/nanofabrikavimo sistemos principinė schema.1 – lazeris, 2 – atenuatorius, 3 – spindulio plėtiklis, 4 – „Galvoskaneris“, 5 – f-theta lęšis, 6 – bandinys [30] .....	36
<b>38 pav.</b> Galios ir impulsų tankio testo programos vaizdas .....	37
<b>39 pav.</b> a) fabrikavimo iliustracija, b) kvadratėlių formavimo ciklas.....	37
<b>40 pav.</b> Kvadratėlių išsidėstymas.....	38
<b>41 pav.</b> Optinis mikroskopas [31] .....	39
<b>42 pav.</b> Skenuojantis elektroninis mikroskopas [32] .....	39
<b>43 pav.</b> Atominių jėgų mikroskopas Nanowizard [34] .....	40
<b>44 pav.</b> Vilgymo kampo nustatymo įrenginys DSA25 [33].....	40
<b>45 pav.</b> Tiesioginio jonų nusodinimo įrenginio URM 3.279.053 principinė shcema.....	41
<b>46 pav.</b> Biotaršos imitavimo stendo schema .....	42
<b>47 pav.</b> Bandinių, su 5 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	43
<b>48 pav.</b> Bandinių, su 10 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	44
<b>49 pav.</b> Bandinių, su 15 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	44
<b>50 pav.</b> Bandinių, su 20 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	45
<b>51 pav.</b> Bandinių, su 25 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	45
<b>52 pav.</b> Bandinių, su 30 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos.....	46
<b>53 pav.</b> Bandinių, su kvaziperiodinėmis struktūromis ir DTA:SiO <sub>x</sub> kompozito danga, optinio mikroskopo nuotraukos. Naudoti lazerio parametrai: a) 1000 imp/mm, 80 mW, b) 1000 imp/mm, 160 mW, c) 2000 imp/mm, 80 mW, d) 2000 imp/mm, 160 mW.....	47
<b>54 pav.</b> kvaziperiodinių struktūrų vilgymo kampų vertės ir viduje lašo nuotrauka ties didžiausiu kampu .....	48
<b>55 pav.</b> Kvaziperiodinių struktūrų su DTA:SiO <sub>x</sub> danga vilgymo kampų vertės.....	49
<b>56 pav.</b> Nerūdijančio plieno paviršius a) be lazerinio poveikio, b) be lazerinio poveikio su DTA:SiO <sub>x</sub> danga.....	49
<b>57 pav.</b> 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo.....	50
<b>58 pav.</b> 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo.....	51
<b>59 pav.</b> 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO <sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo.....	51
<b>60 pav.</b> 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO <sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo.....	52
<b>61 pav</b> 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO <sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po bioplėvelės formavimo tyrimo .....	53
<b>62 pav.</b> 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO <sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po bioplėvelės formavimo tyrimo .....	53
<b>63 pav.</b> Bandinio, paveikto 160 mW ir 1000 impulsų tankiu, SEM mikrofotografijos a) be dangos, b) su danga.....	54
<b>64 pav.</b> Nepaveikto plieno paviršiaus vaizdas .....	54

<b>65 pav.</b> 2D, 3D bandinių paviršiaus vaizdai ir aukščio profilis palei punktyrinę liniją. Bandinių poveikio sąlygos: a) 2000 p/mm, 80 mW, b) 2000 p/mm, 160 mW, c) 1000 p/mm, 80 mW, d) 1000 p/mm, 180 mW .....	56
<b>66 pav.</b> Šiurkščio priklausomybė nuo fabrikavimo parametrų .....	57

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

LIPSS – lazeriu indukuotos periodinės paviršiaus struktūros;

LSFL – žemo erdvinio dažnio LIPSS;

HSFL – aukšto erdvinio dažnio LIPSS;

SEW – paviršiaus elektromagnetinė banga;

SPP – paviršiaus plazmonai polaritonai;

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;

DTA – deimanto tipo anglis;

PACVD – plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės;

RSTT – grįžtamasis stumdomasis tribologinis tyrimas;

## Įvadas

Nerūdijantis plienas yra dažnai sutinkama medžiaga, kuri yra atspari vandens poveikiui, nerūdija, pakankamai tvirta ir pigi. Iš jos dažnai daromos įvairios konstrukcijos. Be to, ši medžiaga taip pat naudojama ir išmaniuose vandens skaitikliuose. Plieno plokštelės juose veikia kaip ultragarso veidrodžiai. Problema ta, kad ilgai naudojant šiuos skaitiklius plokštelės apsineša kalkėmis, prie jų prilimpa įvairūs mikroorganizmai. Tada ultragarsas yra prastai atspindimas ir apsunkinamas arba tampa neįmanomas vandens srauto matavimas. Kadangi šie procesai vyksta ant paviršiaus, tai jiems daro įtaką paviršiniai reiškiniai. Parinkus reikiamas sąlygas paviršiuje galima suformuoti lazeriu indukuotas paviršiaus kvaziperiodines struktūras. Šios struktūros yra greitai ir lengvai formuojamos medžiagos paviršiuje ir yra pritaikomos įvairiose srityse, pvz. biologijoje ar optikoje. Jos padeda padidinti vilgymo kampą, sumažina trintį ir daug kitų dalykų.

Žinant šias problemas buvo suformuluotas šio darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas – modifikuoti nerūdijančio plieno paviršių ultra trumpais lazerio impulsais ir ištirti suformuotų kvaziperiodinių struktūrų įtaką jo atsparumui vandens poveikiui.

Uždaviniai:

1. Parinkti ultra trumpų impulsų lazerio parametrus kvaziperiodinių struktūrų formavimui nerūdijančio plieno paviršiuje.
2. Ištirti nerūdijančio plieno vilgymo vandeniui priklausomybę nuo lazerio parametrų ir paviršiaus modifikavimo nanokompozitinėmis DTA:SiO<sub>x</sub> dangomis.
3. Įvertinti kvaziperiodinių struktūrų formavimo sąlygų ir kompozitinės dangos įtaką nerūdijančio plieno apkalkėjimui biotaršos imitaciniame stende.
4. Ištirti suformuotų kvaziperiodinių struktūrų įtaką mikroorganizmų bioplėvelių formavimuisi ant nerūdijančio plieno paviršiaus.

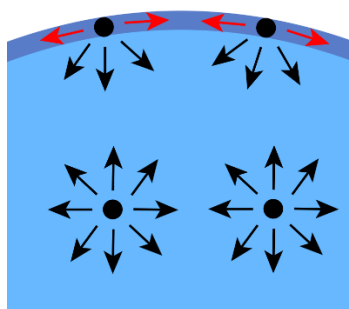
## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Paviršiaus laisvoji energija

Paviršiaus laisvoji energija atsiranda dėl nekompensuotų cheminių ryšių kai yra sukuriamas medžiagos paviršius. Skysčių ir kietųjų kūnų fizikoje paviršiai yra mažiau energetiškai palankūs nei tūrinė medžiagos dalis. Tūryje esantys atomai yra vienodai apsupti kaimyninių atomų iš visų pusių ir yra traukiami į visas puses vienodai, o paviršiniai atomai yra medžiagos riba. Jie iš vidinės pusės sąveikauja su kitais atomais, o iš kitos pusės juos veikia dujų atomai, tačiau sąveika labai silpna ir nėra vertinama (1 pav.). Šiems paviršiniams atomams reikia daugiau energijos, todėl medžiaga stengiasi mažinti paviršiaus plotą didindama tūrį. Taigi paviršiaus energija gali būti apibūdinama kaip papildoma energija atsirandanti medžiagos paviršiuje arba kaip darbas reikalingas tam paviršiui sukurti [1] [2]. Laisvosios energijos pokytis aprašomas:

$$dF = \gamma dA \quad (1)$$

čia -  $F$  – Helmholtz'o laisvoji energija,  $\gamma$  – paviršiaus energijos tankis arba paviršiaus įtempis,  $A$  – paviršiaus plotas



1 pav. Tūryje ir paviršiuje esančių atomų (juodi taškai) ir juos veikiančių jėgų (žymimos rodyklėmis) pavyzdys [3]

### 1.2. Paviršiaus įtempimas

Paviršiaus įtempimas yra skystų ir kietų kūnų paviršių tendencija susitraukti iki minimalaus įmanomo paviršiaus ploto. Skysčiuose ši jėga yra pakankama, kad pakeistų skysčio formą, nes jame molekulės gali laisvai judėti, o kietajame kūne yra sukuriamas tik papildomas slėgis. Paviršiaus įtempimas leidžia vabzdžiams, paprastai tankesniems už vandenį, plūduriuoti ir slysti vandens paviršiuje.

Dėl kohezinių jėgų molekulė kiekviena kryptimi vienodai traukiama šalia esančių skysčio molekulių, todėl atstojamoji jėga yra lygi nuliui. Paviršiuje esančios molekulės neturi molekulių iš visų pusių, todėl jos traukiamos į vidų. Tai sukuria tam tikrą vidinį slėgį ir priverčia skystus paviršius susitraukti iki minimalaus ploto. Traukos jėgos, veikiančios tarp to paties tipo molekulių, vadinamos kohezinėmis jėgomis, o tos, kurios veikia tarp skirtingų tipų molekulių, vadinamos adhezinėmis jėgomis. Pusiausvyra tarp skysčio kohezijos ir jo adhezijos su kietu kūnu lemia sudrėkimo laipsnį, sąlyčio kampą ir menisko formą. Kai vyrauja kohezija (ypatingai, kai adhezijos energija yra mažesnė nei pusė kohezijos energijos), vilgymas būna menkas, o meniskas yra vertikaloje sienelėje išgaubtas (kaip gyvsidabris stiklinėje) (2 pav.). Kita vertus, kai dominuoja adhezija (adhezijos energija sudaro

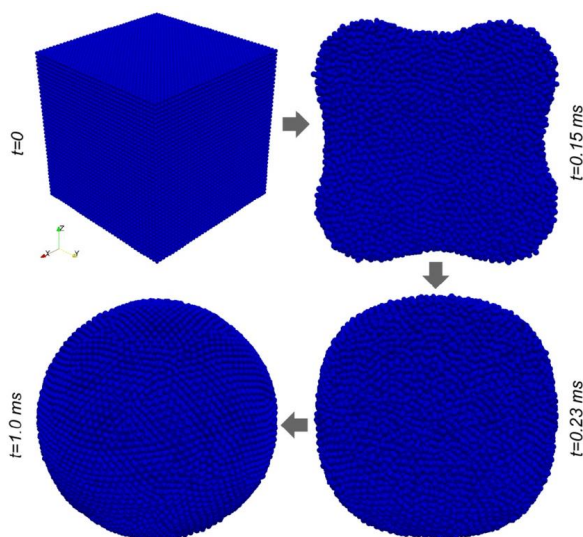
daugiau nei pusę kohezijos energijos), vilgymas būna didelis, o panašus meniskas yra įgaubtas (kaip vanduo stiklinėje) (2 pav.).



**2 pav.** Vandens ir gyvsidabrio meniskų formų palyginimas [4]

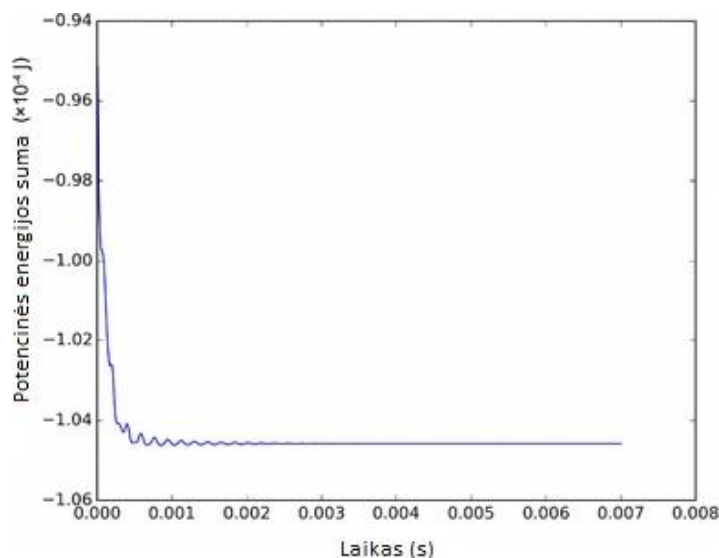
Paviršiaus įtempimas lemia skysčių lašelių formą. Nors vandens lašai lengvai deformuojasi, jiems palankiausia yra sferinė forma, nes paviršiniame sluoksnyje yra kohezinių jėgų disbalansas. Nesant kitų jėgų, beveik visų skysčių lašai būtų maždaug sferiniai [2].

Mokslininkai modeliuodami parodė, kas atsitinka su  $1 \text{ mm}^3$  dydžio vandens lašu, kuris yra vakuume kai jo neveikia gravitacija. Jų modelyje buvo įvertintos traukos ir stūmos jėgos tarp dalelių, kad nesusidarytų klasteriai, bei paviršiaus įtempimas, o modeliavimui reikalingų konstantų reikšmės parinktos atsižvelgiant į vandens fizikines savybes. Skaičiavimai buvo atliekami naudojant 64000 vandens molekulių ir tęsiami tol kol nusistovi potencinė energija (3 pav.). Stabili potencinė energija reiškia, kad lašas įgijo stabilią formą. 4 paveiksle matyti kaip vandens lašo forma keičiasi laike. Pradinė būseną – kubas, o po kelių svyravimų, kurie trunka 1 ms, lašas pasidaro sferinis [5].



**3 pav.** Vandens lašo formos evoliucija vakuume neveikiant gravitacijai [5]

4 paveiksle pateiktoje potencinės energijos funkcijoje matyti, kad pradinė kubo forma nėra energetiškai palankiausia ir yra nestabili, todėl molekulės persitvarko taip, kad sumažintų potencinę energiją. Fizikoje, nesant išoriniams veiksniams, visi procesai vyksta energijos mažėjimo kryptimi. Toliau einant laikui matyti, kuo lašo forma yra arčiau sferinės, tuo potencinė energija yra mažesnė, kol galiausiai po keleto svyravimų nusistovi ir įgauna stabilią, energetiškai palankią, sferinę formą [5].



4 pav. Sistemos potencinės energijos kitimas laike [5] [3 pav.]

Skysčio paviršiaus įtempis  $\gamma$  yra jėga, tenkanti ilgio vienetui. 5 pav. modelio iliustracijoje stačiakampis rėmas susideda iš trijų nejudančių šonų (juodas kontūras), sudarančių „U“ formą, ir ketvirtosios judančios pusės (mėlynos), kuri gali slysti į dešinę. Paviršiaus įtempimas traukia mėlyną juostą į kairę jėga  $F$ , reikalinga judančiajai pusei laikyti, kuri yra proporcinga nejudamos pusės ilgiui  $L$ . Taigi santykis  $F/L$  priklauso tik nuo vidinių skysčio savybių (sudėties, temperatūros ir kt.), o ne nuo jo geometrijos. Jei rėmas būtų sudėtingesnės formos, santykis  $F/L$ , kai  $L$  judamosios pusės ilgis ir  $F$  yra jėga, reikalinga norint sustabdyti jo slydimą, yra vienodas visoms formoms. Todėl paviršiaus įtempimą apibūdiname kaip santykį [6]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{F}{L} \quad (2)$$

čia  $F$  – jėga,  $L$  – ilgis

1/2 priežastis yra ta, kad plėvelė turi dvi puses (du paviršius).



5 pav. Paviršiaus įtempimo jėgos modelis

### 1.3. Vilgymo kampas

Vilgymo kampas ( $\theta$ ), kaip parodyta 7 paveiksle, yra kampas, kuris yra tarp liestinės išbrėžtos lašo ir kieto kūno sąveikos riboje ir kieto kūno paviršiaus.



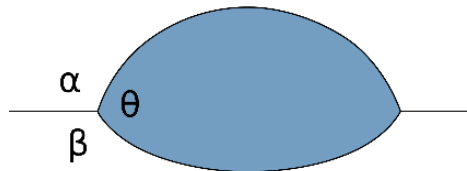
6 pav. Vilgymo kampas [7]

Atsižvelgiant į tai, kad lašas gali sąveikauti ne tik su kieto kūno paviršiumi, bet ir su skysčiu yra užrašomos 3 paviršiaus įtempimo jėgų lygtys. Jeigu lašas nejuda arba juda tiesiai ir tolygiai tai pagal Niutono dėsnį jos atsveria viena kitą [8]:

$$\gamma_{\alpha\theta} + \gamma_{\theta\beta} \cos \theta + \gamma_{\alpha\beta} \cos \alpha = 0 \quad (3)$$

$$\gamma_{\alpha\theta} \cos \theta + \gamma_{\theta\beta} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \beta = 0 \quad (4)$$

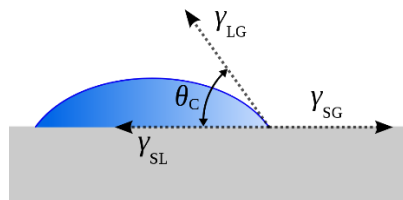
$$\gamma_{\alpha\theta} + \gamma_{\theta\beta} \cos \theta + \gamma_{\alpha\beta} \cos \alpha = 0 \quad (5)$$



7 pav. Lašo sąveika su dviem skirtingomis fazėmis [9]

Jeigu  $\beta$  fazę pakeičiame plokščiu kieto kūno paviršiumi tai kampas  $\beta = \pi$  ir gauname Young'o lygtį:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (6)$$

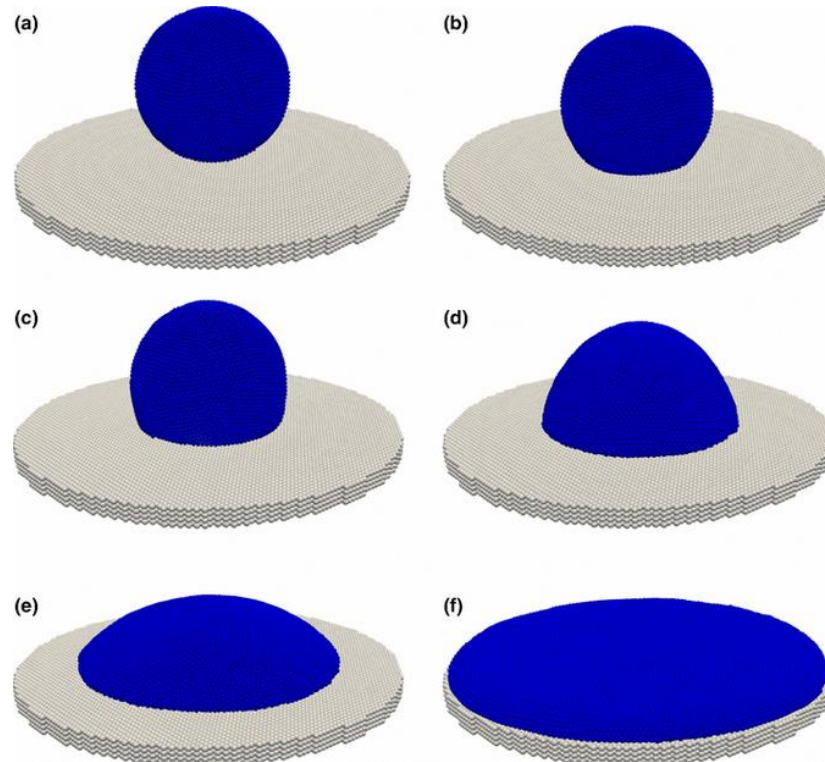


8 pav. Lašas ant kieto kūno paviršiaus [10]

Li'is su kolegomis sukūrė modelį leidžiantį įvertinti daugiafazines sąveikas tarp medžiagų dideliems molekulių kiekiams per daug neišnaudojant skaičiavimo resursų, nes dažnai tikslūs skaičiavimai yra atliekami tik kelioms molekulėms, o supaprastinti skaičiavimai atliekami dideliems molekulių kiekiams. Jų modelyje galima keisti parametą  $\alpha^{inter}$ . Šis parametras aprašo potencialo tarp molekulių

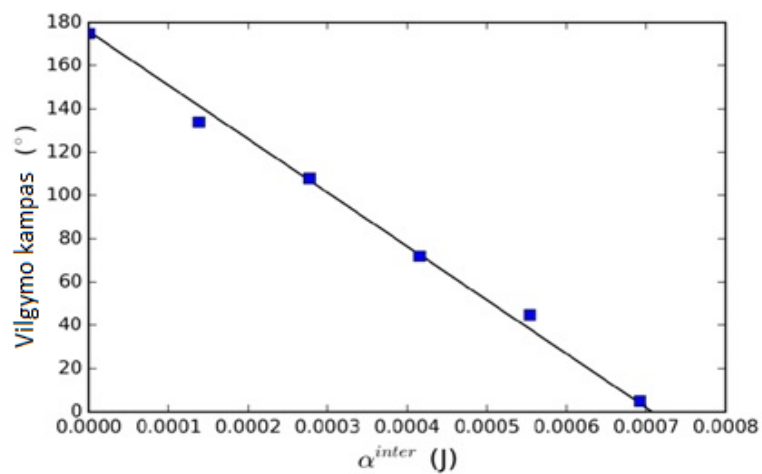


dydį. Naudojant skirtingas  $\alpha^{inter}$  reikšmes, kinta skysčio ir kietos medžiagos sąveikos stiprumas ir todėl galima atkurti skirtingus vilgymo būdus, pradedant hidrofobiniu ir baigiant hidrofiliu. Buvo imituoti šeši skirtingi atvejai, siekiant parodyti skirtingus vilgymo kampus, susidariusius skysčio ir kietosios medžiagos sąlytyje. Visų šešių atvejų skaičiavimai buvo pradėti nuo tos pačios pradinės lašo konfigūracijos ir buvo vykdomi tol, kol lašo forma pasiekdavo stabilią būseną. Galutinės, stabilios, visų atvejų konfigūracijos parodytos 9 paveiksle [5].



**9 pav.** Vandens lašo stabilių konfigūracijų 3D vaizdai esant skirtingiems sąveikos stipriams [5]

Atvaizdavo vilgymo kampo priklausomybę nuo  $\alpha^{inter}$  parametro, matyti, kad ji yra tiesinė (10 pav.).

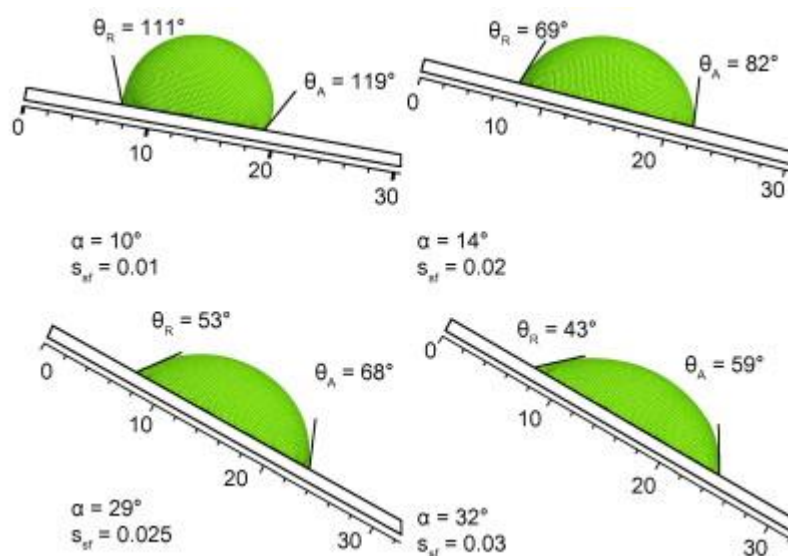


**10 pav.** Sąryšis tarp  $\alpha^{inter}$  parametro ir vilgymo kampo [5]

## 1.4. Dinaminis vilgymas

Kompleksinė kelių fazių (pvz., dujų, skysčių ir kietųjų medžiagų) sąveika porėtose terpėse yra labai svarbi daugelyje pramonės sričių, tokių kaip naftos gavyba, porėta katalizė [11]. Šie procesai paprastai apima dinaminis vilgymo reiškinius, kurie yra svarbūs apibūdinant nuo greičio priklausančias sistemos savybes, ir taip gali dar labiau padidinti inžinerinių sprendimų optimizavimą. Dinaminį vilgymą paprastai apibūdina dinaminis vilgymo kampas. Tačiau, kitaip negu statiniame vilgyme, šie kampai yra du. Reikia atkreipti dėmesį kuria kryptimi juda lašas. Kampas išmatuotas lašo priekyje statmenai judėjimo kryptčiai vadinamas – tolstančiu (angl. *advancing*), o iš galo išmatuotas vilgymo kampas, statmenas judėjimo kryptčiai - liekančiu (angl. *receding*).

Kordilla su kolegomis parodė, kas atsitinka su skysčio lašu kritinėje būsenoje. Kritinė būseną – tai būseną, kai lašas yra ant pasvyros plokštelės, bet dar ja neslysta, šiek tiek padidinus kampą lašas iškart ima slysti. 11 paveiksle pavaizduoti 4 skirtingi atvejai esant skirtingiems sąveikos stipriams tarp skysčio ir plokštelės. Esant mažai sąveikos jėgai, plokštelės pokrypio kampas taip pat yra nedidelis, tačiau skirtumas tarp  $\theta_A$  ir  $\theta_R$  kampų yra beveik  $10^\circ$ . Esant didesnei sąveikos jėgai, pokrypio kampas, kuomet lašas vis dar laikosi ant plokštelės, taip pat padidėja. Tai rodo, kad sąveikos jėga tarp skysčio ir kieto kūno paviršiaus yra labai svarbi projektuojant prietaisus, skirtus darbui lauke, drėgnoje aplinkoje ar ten kur reikia švarių paviršių. Esant mažam vilgymo kampui, pats lietus galėtų tą paviršių lengvai nuvalyti [12].



**11 pav.** Lašų, esančių kritinėje būsenoje,  $\theta_A$  ir  $\theta_R$  vilgymo kampai esant skirtingoms sąveikos jėgoms tarp skysčio ir kietos medžiagos, bei plokštelės pasvirimo kampo [12]

Kalbant apie dinaminio vilgymo reiškinius, yra vienas labai svarbus parametras – kapiliarinis skaičius (Ca), jis yra bedimensinis dydis, apibrėžtas kaip klampos ir paviršiaus įtempimo santykis:

$$Ca = \frac{\eta v_t}{\gamma} \quad (7)$$

čia  $v_t$  – yra trijų fazių sąlyčio vietos judėjimo greitis,  $\eta$  – skysčio klampumas,  $\gamma$  – paviršiaus įtempimas

Kitas svarbus dydis – Bond'o skaičius (angl. *Bond number*). Jis, kaip ir kapiliarinis skaičius, yra bedimensinis dydis, kuris aprašo kiek gravitacijos jėga turi įtakos lyginant su paviršiaus įtempimo jėga. Šis skaičius apskaičiuojamas pagal formulę [12]:

$$Bo = \frac{\rho g V^{2/3}}{\sigma} \quad (8)$$

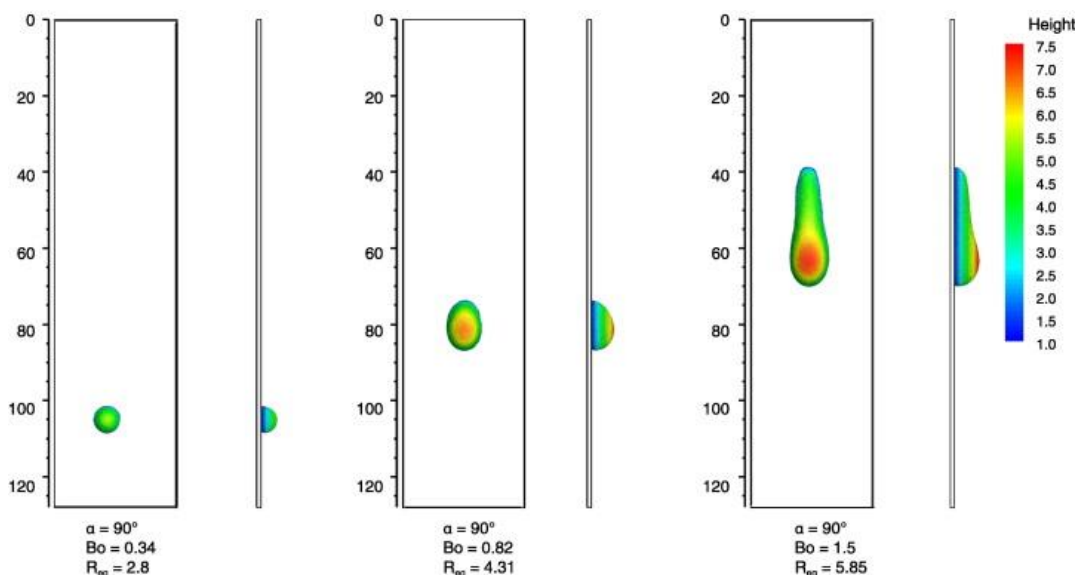
čia –  $\rho$  – skysčio tankis,  $g$  – gravitacinė konstanta,  $V$  – lašo tūris,  $\sigma$  – paviršiaus įtempimas

Lašelių tekėjimo nagrinėjimas ant pasvirų paviršių gali būti itin sudėtingas. Tačiau, kaip parodė Podgorski's ir kt. norint apskaičiuoti lašelių srauto dinamiką tam tikromis sąlygomis, galima taikyti bendrą dėsnį (angl. *general scaling law*). Remiantis laboratoriniais eksperimentais, naudojant silikono alyvą ir dejonizuotą vandenį, taip pat kelis pagrindus, Podgorski's ir kt. pasiūlė linijinį dėsnį, kuris remiasi jėgos balansu [13]:

$$Ca = \gamma Bo \sin \alpha - \Delta\theta \quad (9)$$

čia  $\alpha$  – plokštelės pasvirimo kampas, o  $\gamma$  ir  $\Delta\theta$  – empirinės konstantos, kurios gali būti apskaičiuojamos konkrečiam statiniam vilgymo kampui.

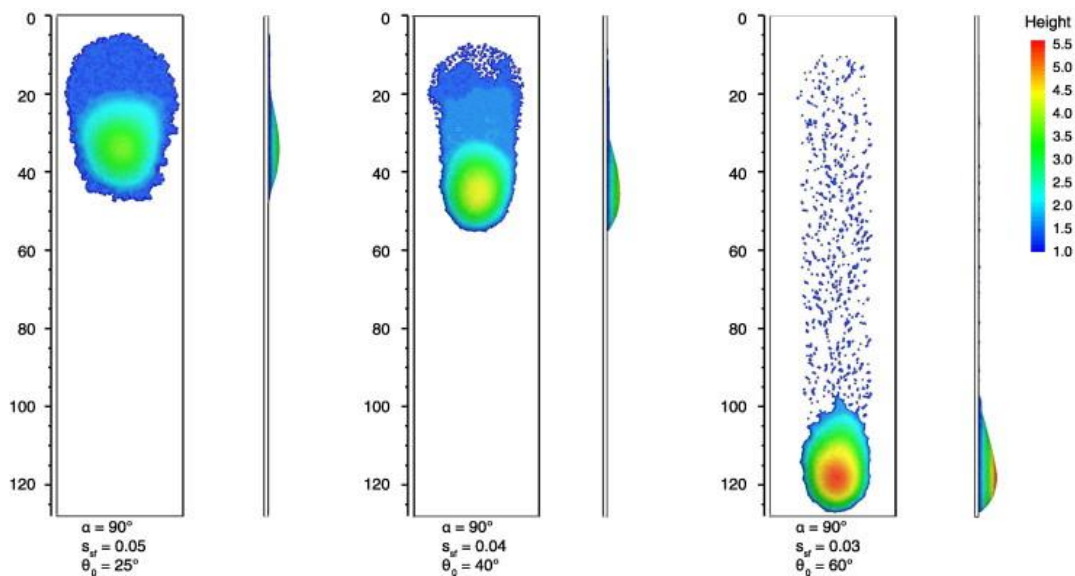
(9) lygtyje pateiktas dėsnis galioja tik tam tikromis sąlygomis. Mokslininkai sumodeliavo vaizdus iš viršaus kai lašas slenka vertikaliu paviršiumi (12 pav.) ir pastebėjo, kad lašo forma kinta nuo apvalios (sferinės) iki stipriai pailgos ( $\theta^0 - 110^\circ$ ). 13 paveiksle pateikti trys atvejai esant skirtingiems lašo dydžiams. „Uodegos“ susidarymą lengviausia pastebėti dideliems lašams. Lašeliams, esantiems virš tam tikros  $Ca$  skaičiaus vertės, padidėja pasipriešinimas dėl didesnio kontakto ploto, todėl kapiliarinis skaičius nebėra tiesiškai proporcingas  $Bo \sin \alpha$  [12].



**12 pav.** Priklausomai nuo kapiliarinio ir Bondo skaičių, lašelių formos kinta nuo apvalios (kairėje) iki stipriai pailgos (dešinėje) [12]

Mažesniems statinio vilgymo kampams ( $25, 40, 60^\circ$ ) arba esant didesnei sąveikos jėgai tarp skysčio ir plokštelės, lašeliai suformuoja įvairaus storio galinę plėvelę, kuri yra nepilnai susiformavusi tik tarpiniams statiniams vilgymo kampams ( $60^\circ$ ), kaip matyti 13 pav. Per imituojamą laiko tarpą lašelių masės pokytis t.y. skysčio tūrio santykis plėvelėje ir lašeliuose yra nereikšmingas, todėl jėgos

pusiausvyrą vis tiek galima pritaikyti. Tačiau per ilgesnį laiko tarpą lašelių judėjimas sulėtėtų ir galiausiai sustotų, kai lašelių dydis būtų mažesnis už kritinį Bond'o skaičių ir pagrindinis skysčio tūris būtų plėvelėje. Šiame modelyje susiformavo galiniai lašeliai, tačiau jie yra labai maži ir greičiausiai nesieltgia taip kaip turėtų, nes modelio rezoliucija per maža, o modeliuojamos molekulės per didelės [12].

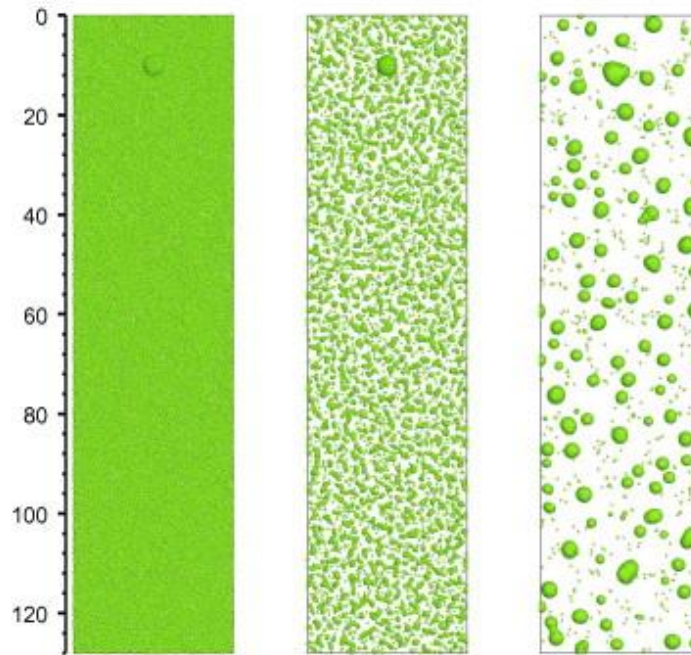


13 pav. Galinės plėvelės formavimasis [12]

### 1.5. Lašelių tekėjimas ant nuožulnių, drėgnų paviršių

Tolygiai judantis lašelis yra apibrėžiamas kaip lašelis, kurio masė ir forma nesikeičia tekant paviršiumi. Tačiau pastebėta, kad ant sauso paviršiaus negalima suformuoti tolygiai judančių lašelių, jei statinis vilgymo kampas yra mažas. Norint ištirti tolygiai judančių lašų, su mažais statiniais vilgymo kampais, dinamiką, mokslininkai panaudojo kitą modeliavimo rinkinį naudodami iš anksto sušlapintą paviršių. Pradinis paviršiaus plėvelės storis nustatomas pagal prieš tai gautus rezultatus kai lašelis teka sausu paviršiumi tam, kad būtų nustatytas reikiamas vidutinis dalelių kiekis plėvelės suformavimui.

Mokslininkai mano, kad jų modelyje galinių plėvelių storis atspindi didžiausią skysčio kiekį, laikomą kaip plėvelę, tam tikrai skysčio ir pagrindo kombinacijai, kuri atlieka ir tepimo funkciją, padidindama dinaminį vilgymą ir sumažindama  $\theta_A$  ir  $\theta_R$  vilgymo kampus. Nors lašai tarpiniais statinio vilgymo kampais ( $60^\circ$ ) taip pat formuoja dalines plėveles tekėdami sausu paviršiumi, tačiau neįmanoma sukurti iš anksto sudrėkinto paviršiaus, kurio sąveikos jėga mažesnė arba statinio vilgymo kampas didesnis negu  $60^\circ$ , nes plėvelė iškart suyra dėl Marangoni efekto. 14 paveiksle pateikta plėvelė, kuri nėra tinkama drėgnų paviršių modeliavimui, nes molekulės suformuoja didesnius lašus ir nebegalima taikyti jėgos balanso dėsnių [12].

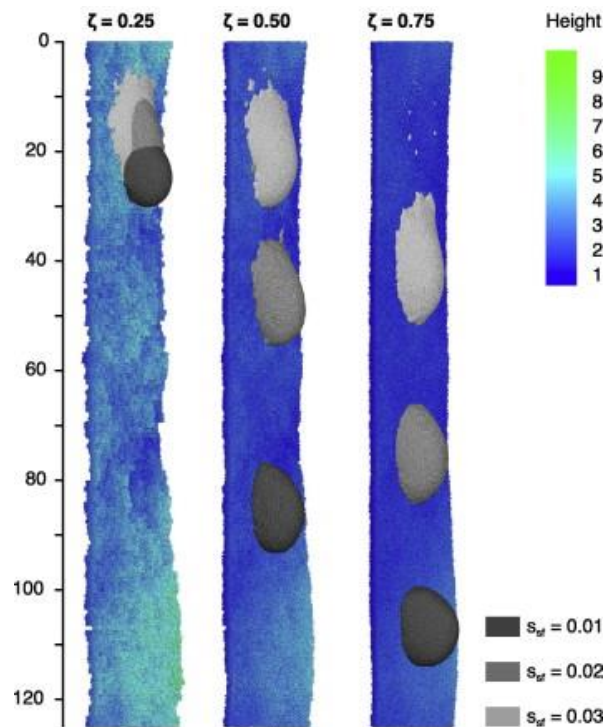


**14 pav.** Marangoni efekto pasireiškimo pavyzdys praėjus 0,64-21,9 ms plėvelės suformavimo [12]

### 1.6. Lašelių tekėjimas ant šiurkščių paviršių

Mokslininkai tyrinėjo kokią įtaką lašelių tekėjimui turi paviršiaus šiurkštumas. Jų tyrimuose buvo naudoti trys paviršiai, kurių šiurkštumas buvo aprašomas Hurst'o eksponentėmis. Jie naudojo tokias eksponenčių vertes 0,25, 0,50, 0,75. Kuo šis skaičius mažesnis – tuo šiurkštumas didesnis. Skysčio klampa ir lašo dydžiai buvo pastovūs. Buvo naudoti 2 plokštelės pasvirimo kampai ( $45^\circ$  ir  $90^\circ$ ) ir 3 skirtingos sąveikos jėgos tarp plokštelės ir skysčio –  $s_{ef} = 0,01, 0,02, 0,03$ . Šios sąveikos jėgos atitinka tokius statinio vilgymo kampus:  $110^\circ, 80^\circ$  ir  $60^\circ$ . Atlikę skaičiavimus, mokslininkai gavo, kad šiurkštumas mažina lašelių tekėjimo greitį. Lašams su  $110^\circ$  ir  $80^\circ$  statinio vilgymo kampais, greitis sumažėjo atitinkamai 33 ir 37%, kai šiurkštumo vertė buvo lygi 0,75 lyginant su lygiu paviršiumi. Šie rezultatai nepriklauso nuo plokštelės pasvirimo kampo. Tačiau lašui su  $60^\circ$  statinio vilgymo kampu, greitis sumažėja 80%, kai plokštelė yra pasvirusi  $90^\circ$  kampu ir 98% kai plokštelė yra pasvirusi  $45^\circ$  kampu. Esant mažesnėms Hurst'o eksponenčių vertėms (šiurkštesniems paviršiams), lašas, su  $60^\circ$  statinio vilgymo kampu, vos juda, kai tuo tarpu lašų, su didesniais statinio vilgymo kampais, greitis tiesiškai mažėja didėjant Hurst'o eksponentei. 15 paveiksle pateiktas atvejis kai plokštelės pasvirimo kampas yra  $90^\circ$ .



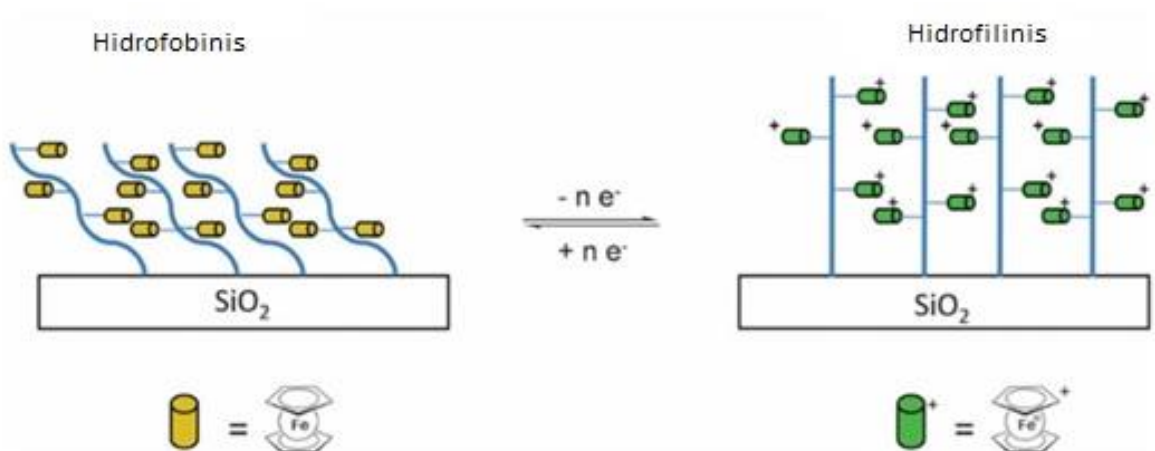


**15 pav.** Slystantys lašeliai ant šiurkščių paviršių esant skirtingoms šiurkštumo ir sąveikos jėgų vėrtėms praėjus 0,13 s nuo paleidimo pradžios [12]

### 1.7. Paviršiaus laisvosios energijos valdymas

Paviršiaus laisvąją energiją galima valdyti dviem būdais: keičiant pačią medžiagą, su kuria sąveikauja skystio lašas arba keisti paviršiaus šiurkštumą.

Pastaruoju metu buvo sukurta įvairių polimerinių sluoksnių, kurių savybes galima valdyti. Pavyzdžiui priklausomai nuo tirpiklio pasikeičia polimerų orientacija ir vilgymo savybės. Galima keisti dangos savybes ir gauti hidrofilinę ar hidrofobinę dangą.



**16 pav.** Polimerų išsidėstymas esant skirtingiems tirpikliams [14]

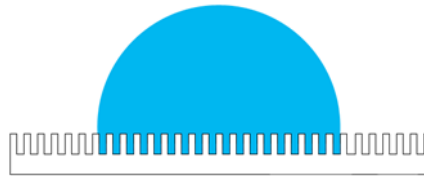
### 1.7.1. Wenzel'io modelis

Kitas paviršiaus laisvosios energijos valdymo būdas yra keisti paviršiaus šiurkštumą. Wenzel'is 1936 metais sukūrė homogeninio vilgymo modelį, kuris parodytas 17 paveiksle, kurį apibūdino pagal šią, vilgymo kampo ant šiurkštaus paviršiaus, lygtį [15]:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (7)$$

čia  $\theta^*$  - tariamasis vilgymo kampas,  $r$  – paviršiaus šiurkštumas,  $\theta$  yra Young'ο vilgymo kampas

$\theta^*$  yra tariamasis vilgymo kampas, kuris atitinka stabilios pusiausvyros būseną (t. y. minimalią sistemos laisvosios energijos būseną). Šiurkštumo koeficientas  $r$  yra matas, kaip paviršiaus nelygumai paveikia vienalytį paviršių. Šiurkštumo koeficientas yra apibrėžiamas kaip tikrojo kietojo kūno paviršiaus ploto ir ploto projekcijos plokštumoje santykis.  $\theta$  yra Young'ο vilgymo kampas, apibrėžtas idealiam paviršiui. Nors Wenzelio lygtis rodo, kad šiurkštaus paviršiaus vilgymo kampas skiriasi nuo tikrojo vilgymo kampo, jis neapibūdina vilgymo kampo histerezės reiškinių [15].



17 pav. Wenzel'io modelis

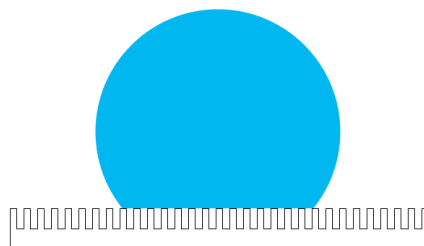
### 1.7.2. Cassie-Baxter modelis

Kai susiduriama su nevienalyčiu paviršiumi, nepakanka Wenzel'io modelio. Norint įvertinti, kaip keičiasi tariamasis vilgymo kampas, kai naudojamos įvairios medžiagos, reikalingas sudėtingesnis modelis. Šis nevienalytis paviršius, kaip parodyta 18 paveiksle, paaiškinamas naudojant Cassie-Baxter lygtį:

$$\cos \theta^* = r_f f \cos \theta_y + f - 1 \quad (8)$$

čia  $r_f$  – yra drėgno paviršiaus šiurkštumo santykis, o  $f$  yra skysčiu sudrėkinto kieto kūno paviršiaus dalis

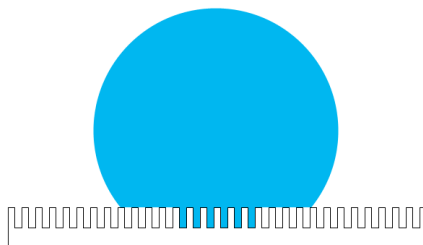
Svarbu suvokti, kad kai  $f = 1$  ir  $r_f = r$ , Cassie-Baxter lygtys tampa Wenzel'io lygtimi. Kita vertus, kai yra daug skirtingų paviršiaus nelygumų frakcijų, kiekviena viso paviršiaus ploto dalis žymima  $f_i$  [15].



18 pav. Cassie–Baxter modelis

### 1.7.3. Tarpinis režimas tarp Wenzel'io ir Cassie–Baxter modelio

Cassie-Baxter modelyje lašas yra ant šiurkštaus paviršiaus, o apačioje - oro kišenės. Vilgymo metu pereinant iš Cassie-Baxter būsenos į Wenzel'io būseną, oro kišenės nebebūna termodinamiškai stabilios, o skystis pradeda įsiskverbti į nelygumus nuo lašo vidurio, sukurdamas „grybo formą“, kaip parodyta 19 paveiksle.



19 pav. „Grybo“ forma

Prasiskverbimo sąlygą nustato:

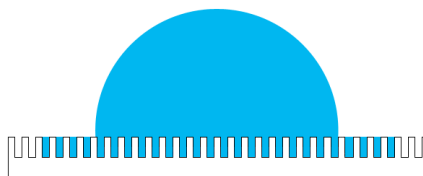
$$\cos \theta_c = \frac{\phi - 1}{r - \phi} \quad (9)$$

čia  $\theta_c$  – kritinis vilgymo kampas,  $\phi$  – yra kieto kūno - skysčio sąlyčio dalis, kurioje lašas liečiasi su paviršiumi,  $r$  – yra paviršiaus šiurkštumas (lygiam paviršiui,  $r = 1$ )

Įsiskverbimo zona sklinda taip, kad būtų kuo mažesnė paviršiaus energija, kol ji pasiekia lašo kraštus, taip pasiekdama Wenzel'io būseną. Vilgymo kampai, kur stebimas lašo sklidimas/įmirkimas, yra nuo 0 iki  $\pi/2$ .

Wenzel'io modelis galioja tarp  $\theta_c$  ir  $\pi/2$ . Jei vilgymo kampas yra mažesnis nei  $\theta_c$ , įsiskverbęs skystis pasklinda už lašo ribų ir virš paviršiaus susidaro skysta plėvelė. 20 paveiksle pavaizduotas perėjimas iš Wenzel'io būsenos į paviršiaus plėvelės būseną. Plėvelė „išlygina“ paviršiaus šiurkštumą ir Wenzel'io modelis nebetaikomas. Esant tokiai būsenai iš pusiausvyros ir Young'o sąryšio gaunama:

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta_c + (1 - \phi) \quad (10)$$



20 pav. Skysčio plėvelės susidarymas ant šiurkštaus paviršiaus

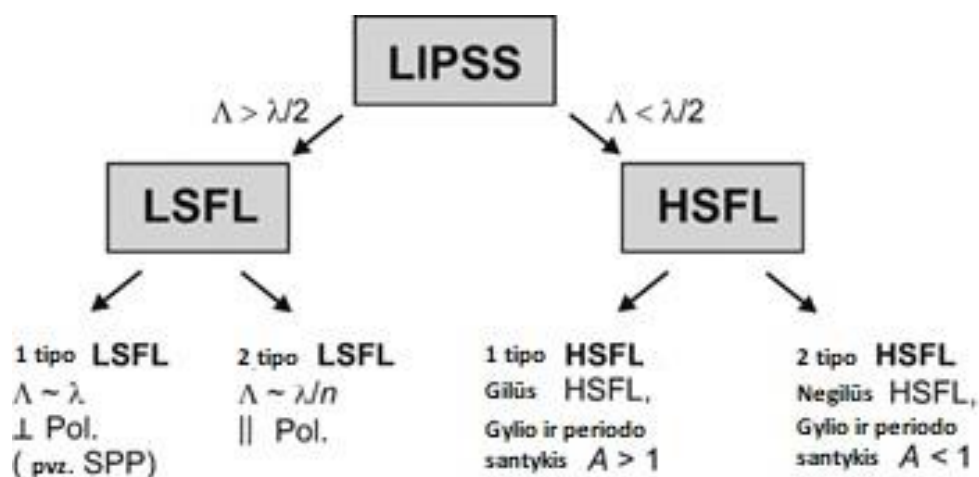
Tiksliai parinkus paviršiaus šiurkštumą, galima pasiekti perėjimą tarp superhidrofobinės ir superhidrofilinės sričių. Paprastai kuo šiurkštesnis paviršius, tuo jis hidrofobiškesnis [15].



## 1.8. Lazeri indukuotos periodinės struktūros

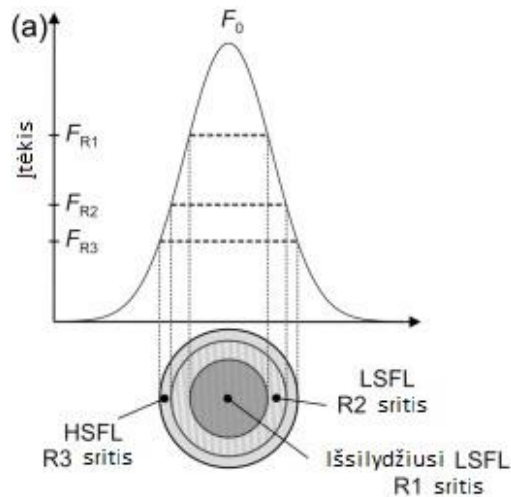
Vienas iš būdų keisti paviršiaus šiurkštumą yra naudojant ultratrumpus lazerio impulsus. Kietų kūnų apdorojimas naudojant didelio intensyvumo poliarizuotą lazerio šviesą šalia jų abliacijos slenksčio, gali paskatinti susidaryti nanomatmenų dydžio struktūras, žinomas kaip lazeriu indukuotas periodines paviršiaus struktūras (angl. *Laser induced periodic surface structures – LIPSS*). LIPSS taikymas paviršiui suteikia įvairių savybių, tokių kaip: pakitusios vilgymo savybės, patobulintos tribologinės savybės, optinės savybės, antibakteriniai paviršiai ir t.t. Morfologija ir LIPSS matmenys (erdvinis periodiškumas ir amplitudė) yra valdomi keliais lazerio parametrais įskaitant bangos ilgį  $\lambda$ , lazerio šviesos poliarizaciją, lazerio pluošto kritimo kampą bandinio paviršiaus atžvilgiu, lazerio maksimalų įtėkį ir įtėkio pasiskirstymo profilį, lazerio impulsų skaičių  $N$  ir erdvinį impulsų persidengimą. LIPSS paprastai gaunami skenuojant bandinio paviršių fokusuotu lazerio spinduliu [16]. Šias struktūras galima suformuoti ant įvairių medžiagų, tokių kaip metalai, puslaidininkiai ir dielektrikai [17] [18][19].

LIPSS yra periodinis paviršiaus reljefas, atsirandantis dviem pagrindinėmis formomis, vadinamomis žemo erdvinio dažnio LIPSS (angl. *low spatial frequency LIPSS – LSFL*) ir aukšto erdvinio dažnio LIPSS (angl. *high spatial frequency LIPSS – HSFL*), atsižvelgiant į jų periodiškumo dydį (21 pav.)



21 pav. Femtosekundinių impulsų trukmės lazeriu indukuotų periodinių struktūrų schema [20]

Mokslininkų atlikti tyrimai parodė, kad HSFL formavimui reikia mažesnio įtėkio, nei LSFL formavimui (22 pav.). Kadangi lazerio intensyvumo profilis atitinka Gauso pasiskirstymą, tai labai svarbu tinkamai parinkti lazerio parametrus norint gauti norimas, tolygiai persidengusias struktūras.



22 pav. HSFL ir LSFL formavimosi sritys [21]

Dėl daugybės mechanizmų ir papildomų „grįžtamojo ryšio reiškinių“, kaip pasikartojančio kelių impulsų paviršiaus poveikio, išsamios LIPSS formavimosi teorijos šiuo metu nėra ir keli aspektai vis dar ginčijami literatūroje. Manoma, kad LIPSS formavimas yra sudėtingas procesas, apimantis medžiagų abliaciją/perkėlimą, įvykusį iškart po lazerio impulso poveikio. Vis dėlto pripažįstama, kad LSFL formavimo mechanizmas inicijuojamas paviršiaus elektromagnetinių bangų (angl. *surface electromagnetic wave* – SEW) sužadinimu, kurios, interferuodamos su krentančia lazerio banga, sudaro periodišką lazerio energijos sugerties pasiskirstymą paviršiuje ir taip sukuria periodinį temperatūros pasiskirstymą. Darant prielaidą, kad LIPSS susidaro sužadinant paviršiaus plazmoninius polaritonus (angl. *surface plasmon polaritons* – SPP), SPP sklidimo ilgis  $1/e^2$  (jų vidutinis laisvas kelias, žymimas  $L_{SPP}$ ) gali būti apskaičiuotas ir susietas su gautų periodinių struktūrų dėsningumu (23 pav. a). Šio tipo SEW savybės aprašomos jų dispersijos sąryšiu, kuris oro ir medžiagos sąsajoje yra išreiškiamas kaip:

$$\frac{k_{air}}{\varepsilon_{air}} + \frac{k_{sample}}{\varepsilon_{sample}} = 0 \quad (11)$$

čia  $\varepsilon$  – dielektrinė skvarba,  $k$  – SPP banginis vektorius

Medžiagose su nuostoliais, kai menamoji dielektrinės skvarbos dalis yra nelygi nuliui, SPP gali būti sužadinami, jei tenkinama sąlyga:

$$Re(\varepsilon_{air})Re(\varepsilon_{sample}) + Im(\varepsilon_{air})Im(\varepsilon_{sample}) < 0 \quad (12)$$

Atsižvelgus, kad  $\varepsilon_{air} = 1$ , ši išraiška supaprastėja iki  $Re(\varepsilon_{sample}) < 0$ . SPP savybes visoje sąsajoje apibūdina SPP bangos skaičius  $\beta$ , kuris lygus:

$$\beta = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{air}\varepsilon_{sample}}{\varepsilon_{air} + \varepsilon_{sample}}} \quad (13)$$

čia  $\omega$  – lazerio kampinis dažnis,  $c$  – šviesos greitis

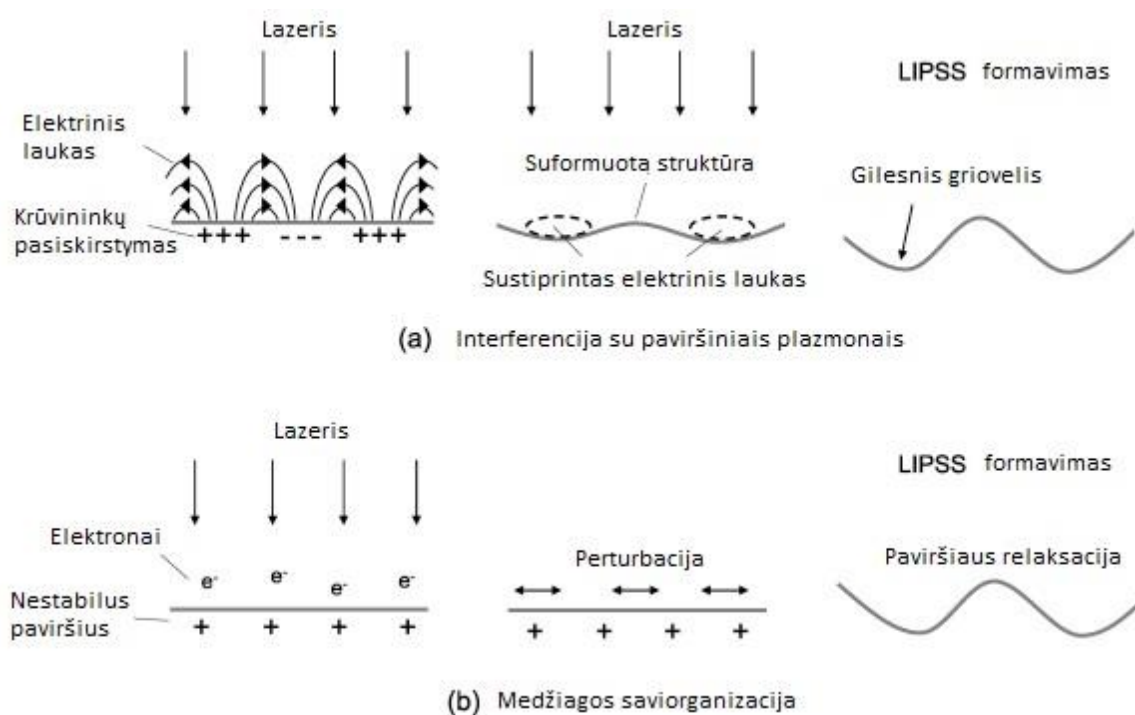
Darant prielaidą, kad metalų optinės savybės lazerio poveikio metu labai nesiskiria tai SPP vidutinis laisvasis kelias ( $L_{SPP}$ ) gali būti apskaičiuojamas pagal SPP banginį skaičių:

$$L_{SPP} = \frac{1}{2Im(\beta)} \quad (14)$$

Moduliuoto elektromagnetinio lauko periodas medžiagos sąsajoje  $\Lambda_{SPP}$ , atsiradęs dėl krentančios lazerio šviesos interferencijos su sužadintais SPP laukais gali būti apskaičiuojamas iš banginio skaičiaus realiosios dalies [8]:

$$\Lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{Re(\beta)} \quad (15)$$

Kitas galimas LIPSS formavimosi mechanizmas yra lazeriu sukeltas medžiagų savi-organizacijos procesas [21][22]. Lazerio absorbcijos sukelta elektronų emisija sukelia paviršiaus nestabilumą ir gardelės perturbacijas. LIPSS susiformuoja dėl paviršiaus relaksacijos, kurią sukelia paviršiaus nestabilumas. Visuotinai pripažįstama, kad dominuojantis LIPSS formavimo mechanizmas priklauso nuo naudojamos medžiagos ruošinio savybių (23 pav. b).



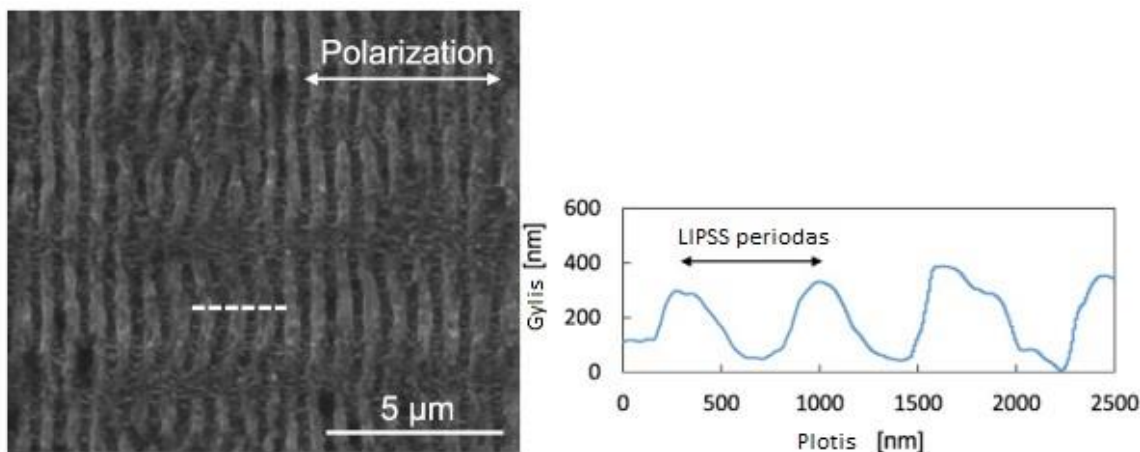
**23 pav.** Galimų LIPSS susidarymo mechanizmų schema: (a) lazerio interferencija su SPP, b) medžiagos paviršiaus savi-organizacija [23]

### 1.8.1. LIPSS formavimas plieno paviršiuje oro aplinkoje

Kaip minėta anksčiau, LIPSS struktūros gali būti formuojamos įvairiose medžiagose. Viena iš technologiškai plačiai naudojamų medžiagų yra nerūdijantis plienas. Nerūdijančio plieno (C (0,38%), Si (0,9%), Mn (0,5%), Cr (13,6%), V (0,3%)) paviršiuje LIPSS struktūros buvo formuojamos Yb šviesolaidiniu lazeriu, kurio bangos ilgis – 1030 nm, o impulso trukmė – 50 ps. Lazerio pluošto energijos tankis turėjo Gauso pasiskirstymą. Bandiniui judinti buvo naudojamas X, Y ir Z ašių stendas. Bandinio dydis buvo 20 mm × 20 mm × 5 mm.

Plienas buvo paveiktas ore 0,15 J/cm<sup>2</sup> lazerio įtėkiu, 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu ir 40 mm/s skenavimo greičiu. Paveikto paviršiaus skenuojančio elektroninio mikroskopo (angl.

*scanning electron microscope – SEM*) vaizdas parodytas 24 pav. Rodyklė nuotraukoje rodo lazerio poliarizacijos kryptį. LIPSS susiformavo statmenai lazerio poliarizacijai. LIPSS skerspjūvio profilis parodytas 24 pav. paimtas išilgai punktyrinės linijos. LIPSS periodas buvo apibrėžtas kaip vidutinis atstumas tarp LIPSS smailių, kurių galima išmatuoti iš skerspjūvio profilio. LIPSS periodas – 726 nm, kuris trumpesnis už lazerio bangos ilgį (1030 nm). Tai atitinka žemo erdvinio dažnio LIPSS (LSFL), kurių periodas yra šiek tiek trumpesnis nei lazerio bangos ilgis [24].

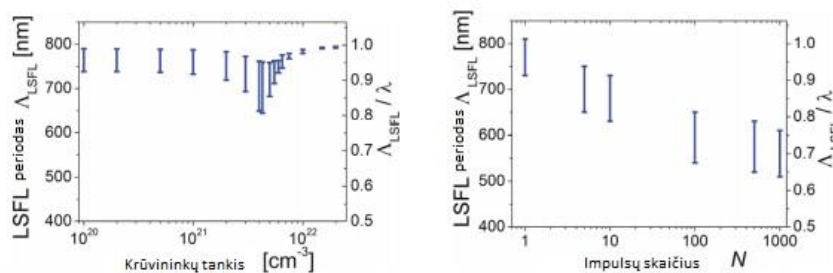


24 pav. Suformuotų periodinių struktūrų SEM nuotrauka ir skerspjūvio profilis [23]

### 1.8.2. LIPSS formavimas puslaidinčiuose

Dažniausiai sutinkama puslaidininkinė medžiaga yra silicis. Yra daug publikacijų, kuriose mokslininkai bandė paveikti šios medžiagos paviršių. Silicyje kaip ir metaluose LIPSS formavime dalyvauja SPP, tačiau struktūrų periodas šiek tiek kinta. Bons'e su kolegomis teigia, kad tam yra dvi priežastys. Pirmoji priežastis yra laikinas optinių savybių pasikeitimas. Elektronai intensyvios lazerio šviesos yra sužadunami į laidumo juostą ir medžiaga elgiasi kaip metalas. Pasiekus tam tikrą kritinę laidumo elektronų koncentraciją yra sužadintos SPP bangos. Tuomet analogiškai vyksta SPP ir lazerio šviesos interferencija, kuri sukuria nehomogeninę abliaciją. 25 paveiksle pateiktoje struktūrų periodo ir krūvininkų tankio priklausomybėje galima matyti, kad nuo tam tikros krūvininkų tankio vertės staigiai krenta periodas. Tai yra SPP bangoms susiformuoti reikalingas krūvininkų tankis [18].

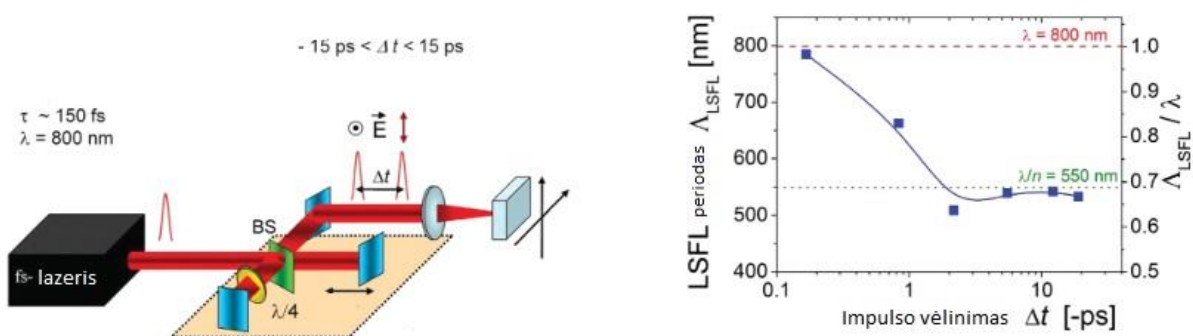
Antroji priežastis yra ta, kad paviršių veikiant dideliais impulsų skaičiais ir po truputį pradėdant formotis grioveliams vis mažėja SPP bangos ilgis, todėl didinant impulsų skaičių periodinių struktūrų periodas vis mažėja [18].



25 pav. LIPSS periodo priklausomybės nuo krūvininkų tankio ir impulsų skaičiaus [18]

### 1.8.3. LIPSS formavimas dielektrikuose

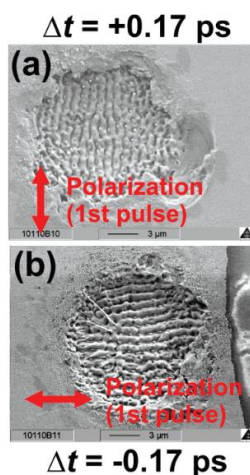
Dielektrikai yra geriausia medžiagų klasė siekiant išsiaiškinti kaip trumpalaikių optinių savybių pokyčiai daro įtaką LIPSS formavimuisi. Bons'e su kolegomis savo eksperimentuose pasirinko naudoti lydyto silicio stiklą, nes jo nesužadintos būsenos ir ultra trumpų impulsų lazeriu sužadintos būsenos savybės labai skiriasi. Intensyvia lazerio šviesa sužadintas stiklas tampa metališkas. Mokslininkai naudojo Maikelsono interferometro principu pagrįstą optinę schemą ir keisdami impulso atsilikimą pastebėjo, kad didėjant atsilikimui periodinių struktūrų periodas mažėja. 26 paveiksle periodo grafike punktyrinės linijos žymi metališkai besielgiančios medžiagos (800 nm) ir dielektriškai besielgiančios medžiagos susiformavusių struktūrų periodus.



26 pav. Optinės schema ir LSFL periodo priklausomybė nuo impulso vėlinimo [18]

LSFL periodo sumažėjimą gali lemti laikinas paviršiaus atspindžio padidėjimas, kurį sukuria pirmasis impulsas, ir dėl to sumažėja antrojo impulso sugėrimas medžiagoje. Be to, čia gali prisidėti greitas energijos atidavimas tarp dviejų impulsų per elektronų-fononų sąveiką, eksitonų susidarymas, elektronų difuzijos procesai arba antrojo impulso ekranavimas plazmoje [18].

Be to, mokslininkai nustatė, kad pakeitus vieno impulso poliarizaciją dviejų impulsų sistemoje periodinių struktūrų kryptį lemia pirmo impulso, kuris pasiekia medžiagą, poliarizacija. Nepriklausomai net jeigu antrojo impulso poliarizacija skiriasi nuo pirmojo [18].



27 pav. Stiklo paviršiaus mikrofotografijos po lazerio poveikio. Raudonos rodyklės žymi pirmojo impulso poliarizaciją [18]

#### 1.8.4. Terpės lūžio rodiklio poveikis LIPSS formavimui

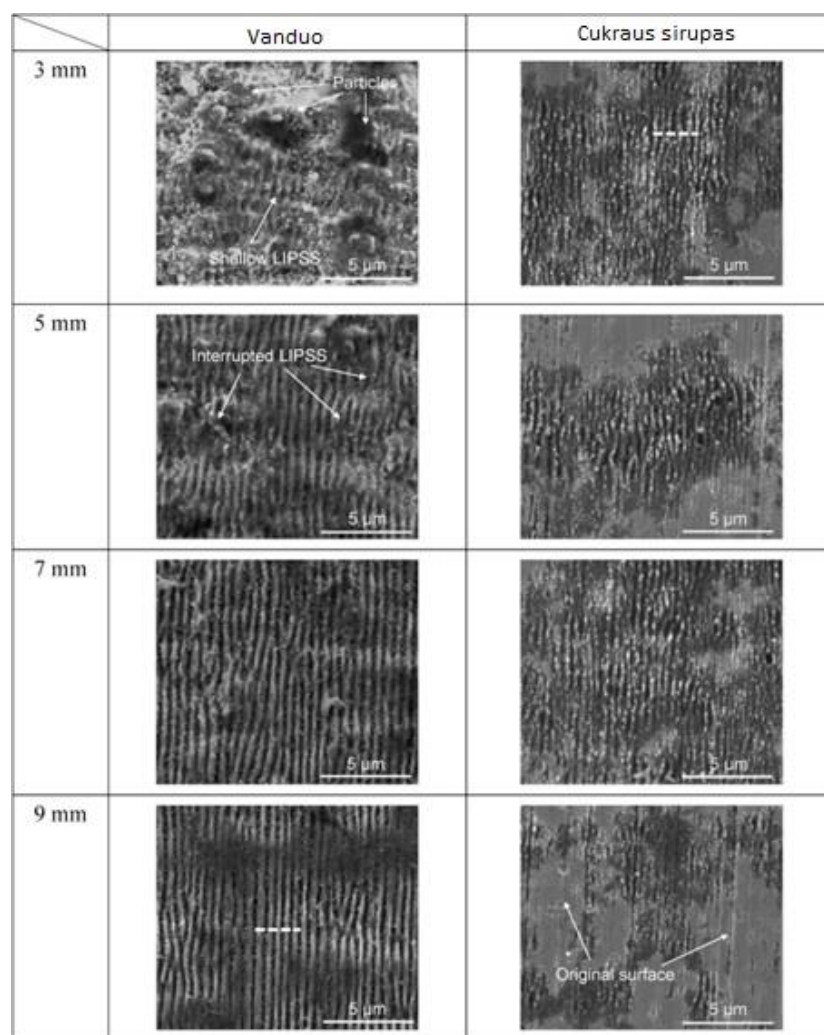
Norint nustatyti terpės, kurioje vyksta paviršiaus modifikavimas ultratrumpais lazerio impulsais, lūžio rodiklio poveikį proceso eigai, nerūdijančio plieno plokštelė buvo apdorojama vandenyje ir cukraus sirupe naudojant  $0,76 \text{ J/cm}^2$  lazerio įtėkį, esant 10 kHz dažniui ir 1 mm/s skenavimo greičiui. Buvo naudojamas didesnis įtėkis nei ore atlikto eksperimento, nes skysčiai sugeria lazerio spinduliuotę labiau nei oras. Jei stendo skenavimo greitis yra per didelis, vandens paviršius susibanguos ir išfokuos lazerio spindulį. Norint išvengti vandens pliūpsnio, buvo naudojamas lėtas skenavimo greitis. Atitinkamai, dėl to buvo sumažintas ir lazerio impulsų dažnis. Vandens ir cukraus sirupo parametrai pateikti 1 lentelėje [23]:

**1 lentelė.** Vandens ir cukraus sirupo parametrai

	Tankis, $\text{g/cm}^3$	Lūžio rodiklis
Vanduo	0,997	1,33
Cukraus sirupas (60 %)	1,29	1,44

Bandinių, paveiktų vandenyje ir cukraus sirupe skirtinguose skysčių aukščiuose, paviršiaus SEM vaizdai pateikti 26 paveiksle. Bandinį paveikus vandenyje, paviršiaus morfologija pasikeitė priklausomai nuo vandens sluoksnio storio. Kai vandens sluoksnio storis buvo 3 mm, keliose paviršiaus vietose buvo pastebėtos labai seklios periodinės struktūros. Paviršius buvo grublėtas ir padengtas daugybe dalelių. Esant 5 mm vandens storiui, buvo suformuotos netolygios LIPSS struktūros. Kai vandens storis buvo didesnis nei 7 mm, visame paviršiuje tolygiai formavosi LIPSS. Šis paviršiaus struktūros pokytis gali atsirasti dėl skirtingos lazerio spinduliuotės sugerties. Jei vandens sluoksnis yra plonas, lazerio spinduliuotės sugertis yra maža, o pasiekus paviršių lazerio įtėkis išlieka didelis. Taigi įvyksta šiluminis poveikis ir medžiaga pradeda lydintis. Kita vertus, jei vandens sluoksnis storesnis, lazerio įtėkis sumažėja iki abliacijos slenksčio ir paviršiuje susidaro LIPSS [23].

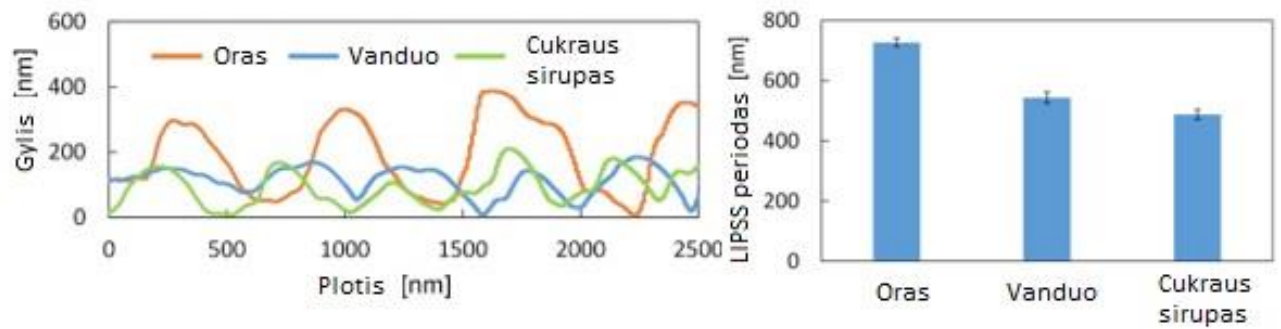




**28 pav.** Įvairių skysčio sluoksnių storio vandenyje ir cukraus sirupe paveiktų plieno paviršių SEM vaizdai [23]

Kai bandinys buvo modifikuojamas cukraus sirupe, tai nepriklausomai nuo skysčio storio (3 - 7 mm) paviršiuje buvo suformuotos smulkios periodinės struktūros (25 pav.). Kai cukraus sirupo sluoksnis buvo 9 mm, LIPSS tampa labai negilūs ir tik iš dalies padengė paviršių, liko nepaveiktų paviršiaus zonų. Tai rodo, kad lazerio spinduliuotės sugertis cukraus sirupe yra reikšmingesnė nei vandenyje, o lazerio įtėkis yra per mažas, kad sukeltų LIPSS formavimąsi dėl per didelės sugerties storame cukraus sirupo sluoksnyje [23].

LIPSS, suformuotų vandenyje (storis: 9 mm) ir cukraus sirupe (storis: 3 mm), skerspjūvio profiliai yra parodyti 26 pav. Profiliai buvo pavaizduoti palei punktyrines linijas matomas 25 pav. Palyginimui, kartu pavaizduotas ir ore suformuotų LIPSS skerspjūvio profilis. Periodas ore buvo 726 nm, vandenyje sumažėjo iki 526 nm, o cukraus sirupe iki 482 nm. Iš 26 pav. matyti, kad ne tik LIPSS periodas, bet ir struktūrų aukštis sumažėjo paveikus bandinį skysčiuose, palyginus su lazerio poveikiu ore [23].



29 pav. Ore, vandenyje ir cukraus sirupe suformuotų LIPSS skerspjūvio profiliai ir periodai [23]

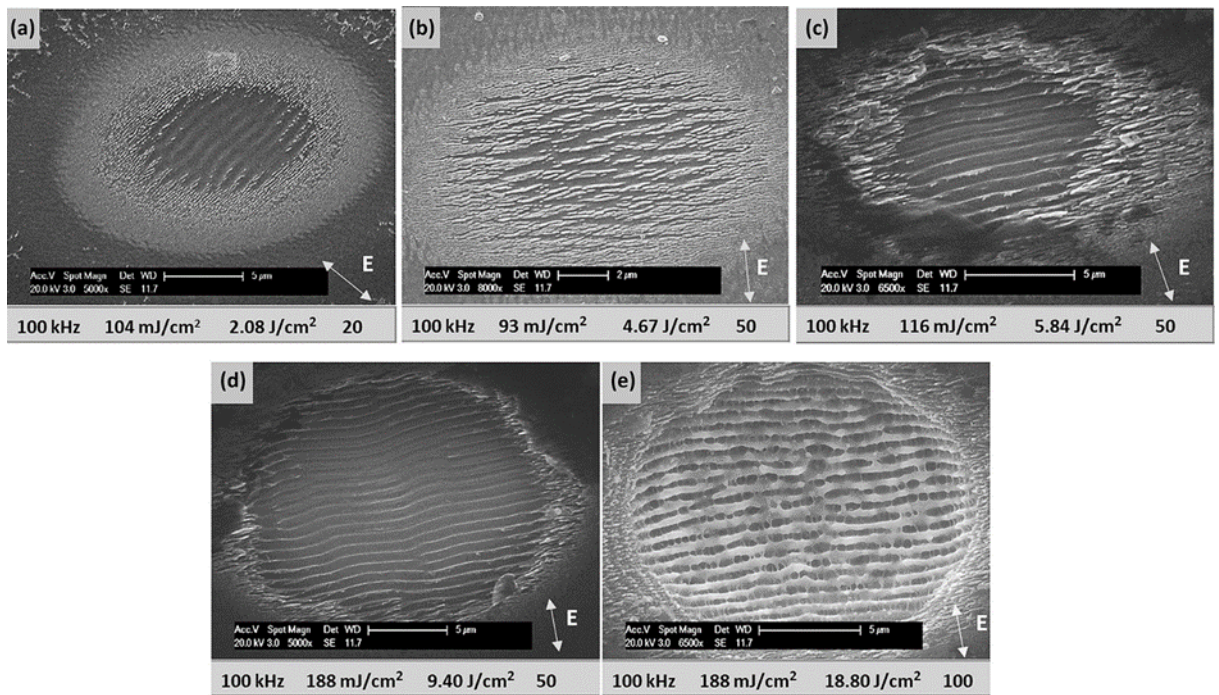
### 1.8.5. LIPSS formavimas deimanto tipo anglyje

Lazeriu indukuotas periodines struktūras galima suformuoti įvairiose medžiagose, tame tarpe ir deimanto tipo anglies (DTA) 2-5  $\mu\text{m}$  storio dangoje suformuotoje ant plieno naudojant PACVD (angl. *plasma-assisted chemical vapour deposition*) metodą. DTA plėvelė buvo paveikta femtosekundiniu iterbiu legiruotu šviesolaidiniu lazeriu, turinčiu šias technines charakteristikas: bangos ilgis – 1030 nm, impulsų trukmė – 310 fs, didžiausia impulsų energija – 10  $\mu\text{J}$ . Tiesiškai poliarizuotas lazerio spindulys buvo sufokusuotas 100 mm telecentrinio lęšiu ant pagrindo paviršiaus, kad būtų pasiektas 40  $\mu\text{m}$  spindulio taško skersmuo esant  $1/e^2$  Gauso profilio intensyvumui [25].

Norint ištirti LIPSS formavimąsi paviršiuje, DTA plėvelė buvo paveikta lazeriu taškuose keičiant impulsų skaičių ir įtėkį. Penkios reprezentatyvios SEM nuotraukos apie LIPSS kitimą, didinant impulsų skaičių ir įtėkį, pateikti 27 pav. Vieno impulso poveikis nepadare jokie paviršiaus pažeidimo ir tik po 20 impulsų (žr. 27 (a) pav.) HSFL pamažu atsirado aplink taško periferiją, 140 nm periodiškumu. Tuo pat metu LSFL formavimasis buvo stebimas taško centre, kur intensyvumas didesnis. Tolesnis impulsų skaičiaus didinimas iki 50 lėmė tiesių ir vienodų LSFL susidarymą, kaip pavaizduota 27 (c) paveiksle. Tuo tarpu aplink dėmės kraštą buvo dalis HSFL. Tokius rezultatus lemia lazerio spindulio Gauso formos intensyvumo pasiskirstymas, kai lazerio intensyvumas mažėja spindulio taško kraštuose. Kaip matyti 27 (d) paveiksle, tolesnis impulsų įtėkio didinimas, išlaikant pastovų impulsų skaičių padidino vienodų LSFL plotą ir sumažino HSFL dalį. Taigi HSFL įtėkio slenkstis yra mažesnis nei LSFL [25].

Atvirkščiai, tas pats impulsų skaičius, tačiau mažesnis įtėkis lėmė LSFL ir HSFL susidarymą dėmėje (27 (b) pav.). DTA plėvelės abliacija taško centre gali būti stebima 100 pps tikslumu, tačiau LSFL ir HSFL matomi aplink taško kraštą kartu su šiek tiek išlydyta medžiaga (žr. 27 (e) pav.). Taigi LIPSS evoliucija iš HSFL į LSFL ir DTA plėvelės pašalinimas padidėjus impulsų skaičiui aiškiai parodo, kad norint pasiekti homogeninį LIPSS formavimą, reikalingas optimalus sukauptasis įtėkis, tiek impulsų įtėkis ir impulsų skaičius, viršijantis atitinkamas slenkstines vertes [25].

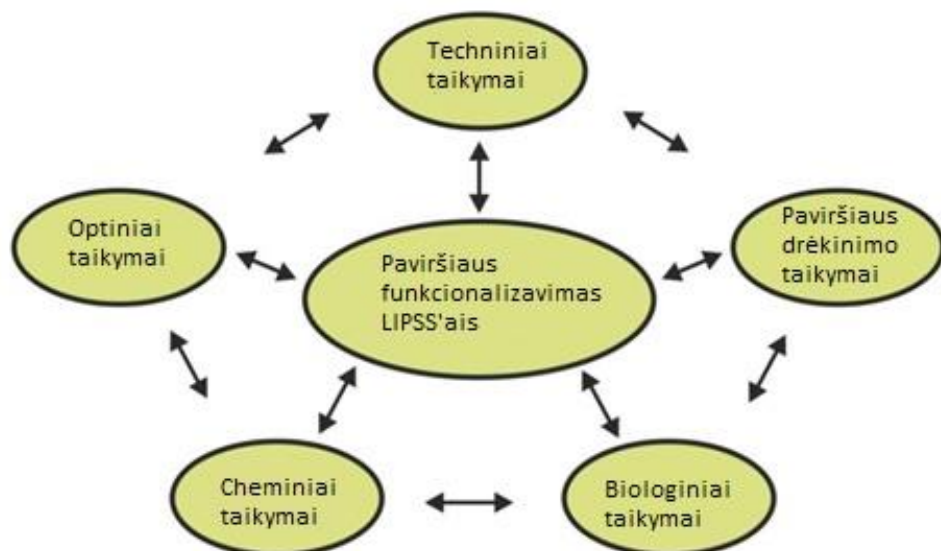




**30 pav.** Pavienės dėmės, paveiktos fs lazerio impulsais, keičiant impulsų skaičių ir įtėkį. Apdorojimo parametrai: dažnis, impulsų įtėkis, sukauptas įtėkis ir impulsų skaičius, naudojami LIPSS generavimui, pateikiami žemiau atitinkamų SEM vaizdų. Dviguba rodyklė nurodo polarizacijos kryptį [25]

### 1.9. Kiti LIPSS taikymai

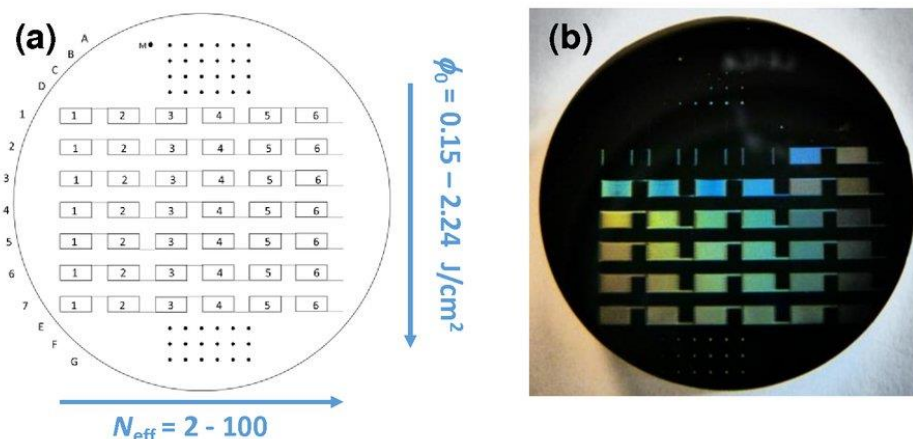
Birnbaumin'ui 1965 m. pirmą kartą atradus lazerio indukuotas periodines paviršiaus struktūras, jos buvo laikomos kaip šalutinis efektas ir ilgą laiką buvo užmirštos. Tuo metu niekas negalvojo apie šių struktūrų pritaikymo galimybes. Tačiau tobulėjant technologijoms, atsiradus ultratrumpų impulsų lazeriams, šias struktūras gauti ir tyrinėti tapo daug paprasčiau. O dabar, kai visi nori mažesnių, jautresnių, greitesnių prietaisų, išvelgiama ir daug pritaikymo sričių.



**31 pav.** LIPSS pritaikymo sričių apžvalga. Rodyklės nurodo sąryšį tarp skirtingų sričių

### 1.9.1. Taikymai optikoje

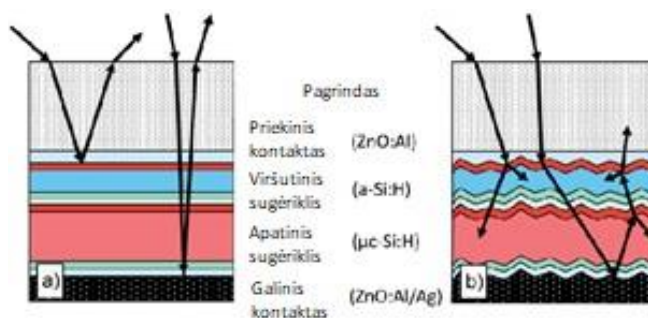
Akivaizdžiausias LIPSS taikymas atsiranda dėl to, kad jų periodai yra tame pačiame diapazone kaip ir matomos optinės spinduliuotės bangos ilgis. Šios struktūros efektyviai veikia kaip difrakcinės gardelės. Priklausomai nuo bangelių (angl. *ripple*) dydžio ir orientacijos, taip pat nuo krentančios šviesos ir stebėjimo kampų, matomoje spektro dalyje galima matyti įvairius atspalvius. 29 paveiksle pateikta titano lydinio lazerinio fabrikavimo schema (a) ir jo fotografija po fabrikavimo (b). Paviršiaus fabrikavimas buvo atliekamas keičiant impulsų skaičių  $N_{eff}$  ir įtėkį  $\Phi_0$ . Fotografijoje matyti, kad šitie parametrai tikrai turi įtakos matomam atspalviui.



32 pav. (a) lazerinio apdorojimo schema, (b) titano lydinio fotografija po lazerinio apdorojimo

### 1.9.2. Taikymai saulės elementuose

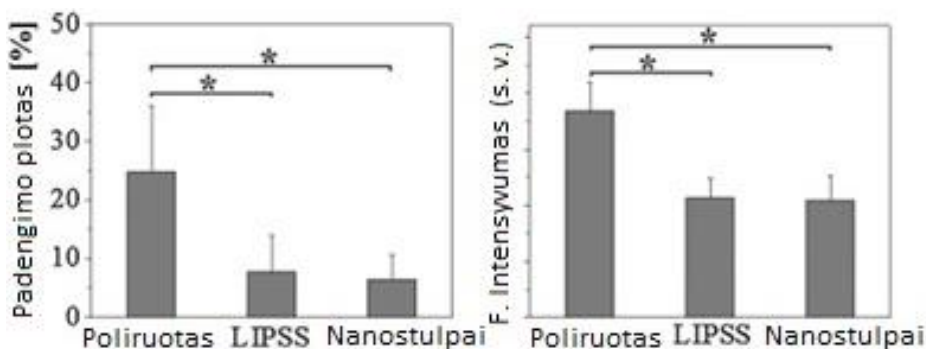
LIPSS gali perskirstyti optinę spinduliuotę difrakcijos būdu arba per Rayleigh'aus ir Mie sklaidą. Šiuos sklaidos procesus papildomai padidina lazerio spinduliuotės sukeltas paviršiaus šiurkštumas. Jis gali būti naudojamas tose vietose, kur pageidaujamas šviesos perskirstymas pavyzdžiui, plonasluoksniuose saulės elementuose. Knüttel'is pademonstravo lazerinio struktūravimo galimybes lyginant skirtingus gamybos procesus (cheminį išdėtinimą, tiesioginį interferencinį struktūravimą, LSFL ir HSFL), naudojamus plonasluoksniuose silicio fotovoltiniuose prietaisuose. Periodinės struktūros, suformuotos skaidriuose, laidžiuose elektros srovei, oksiduose, padidina saulės elementų efektyvumą. Nors autoriai kiekybiškai neįvertina saulės elementų efektyvumo, jų rezultatai rodo, kad ypač mažas skaidraus oksido sluoksnio paviršiaus šiurkštumas ( $\ll \lambda$ ) gali būti ypač svarbus norint gauti matinę plėvelę ir sumažinti atspindį (30 pav.) [26].



33 pav. Šviesos kelio pavyzdys plonose plėvelėse su lygiais paviršiais (a) ir šiukščiais paviršiais (b)[26]

### 1.9.3. Taikymai antibakteriniams paviršiams

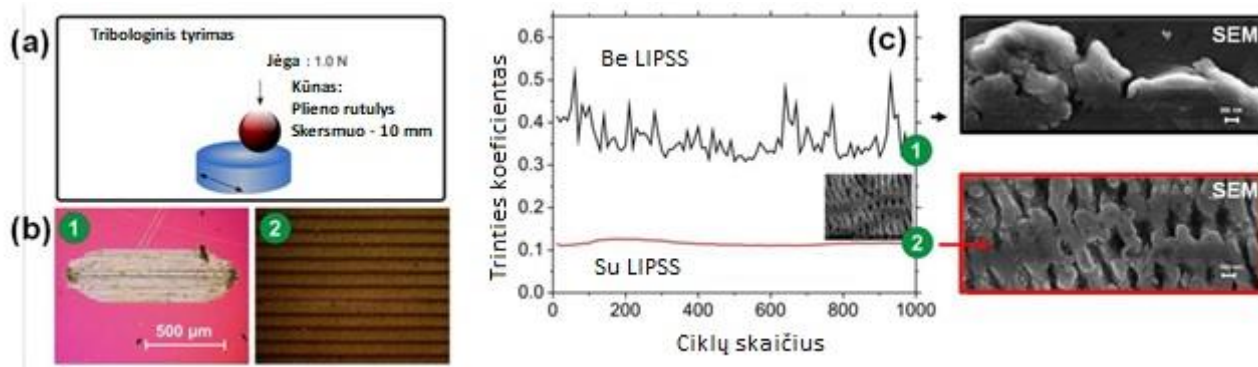
Idėją, manipuluoti ląstelių augimą ant LIPSS padengto paviršiaus, galima išplėsti ir į bioplėvelių formavimąsi, kurios kelia didelę riziką įvairiose pramonės ir medicinos srityse. Tokios bioplėvelės yra mikrobinių ląstelių junginys, kuris negrįžtamai prilimpa prie paviršiaus. Ląstelės randasi tarpplastelinės polimerinės medžiagos, dažniausiai polisacharido, matricioje. Cunha su kolegomis nustatė sumažėjusią *Staphylococcus aureus* bakterijų prilipimą ir bioplėvelės susidarymą ant femtosekundiniu lazeriu apdoroto titano lydinio paviršiaus lyginant su poliruotais paviršiais [27].



34 pav. Ploto padengimo dalis (a) ir fluorescencijos intensyvumas (b) [27]

### 1.9.4. Taikymai trinties ir susidėvėjimo mažinimui

Naudingas ultra trumpų impulsų lazeriu sukurtų LIPSS struktūrų (LSFL, kurių erdviniai periodai yra ~ 600 nm) tribologinis poveikis ant titano lydinio paviršiaus parodytas 32 pav. 32 (a) pav. pateikiama grįžtamojo stumdomojo tribologinio bandymo ( angl. *reciprocating sliding tribological test* – RSTT) schema su 10 mm skersmens grūdinto 100Cr6 plieno rutuliu, judančiu komercinėje variklio alyvoje ant LIPSS padengto Ti6Al4V paviršiaus (slydimo ilgis – 1 mm, dažnis – 1 Hz, jėga 1,0 N). 32 (c) paveiksle parodytas atitinkamas lazeriu struktūruoto titano lydinio paviršiaus (raudona kreivė) ir poliruoto paviršiaus (juoda kreivė) trinties koeficiento matavimas priklausomai nuo slydimo ciklų skaičiaus. Nors per 1000 slydimo ciklų poliruoto paviršiaus trinties koeficientas svyruoja tarp ~0,3 ir ~0,5, LSFL padengtose srityse trinties koeficientas sumažinamas daugiau nei du kartus, iki 0,12-0,14 [28].



35 pav. (a) tribologinio testo schema, (b) susidėvėjimo vietų mikrofotografijos, (c) trinties koeficiento priklausomybė nuo ciklų skaičiaus [28]



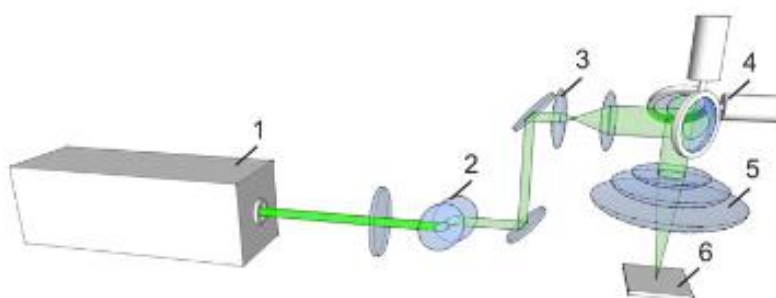
## 2. Tyrimo objektas ir metodai

### 2.1. Bandiniai ir lazerinis apdorojimas

Šiame darbe buvo naudotos nerūdijančio plieno plokštelės, kurių dydis yra 6x22x1 mm (36 pav. a). Lazerinis plieno plokštelių paviršiaus fabrikavimas buvo atliekamas su lazerine micro-/nanofabrikavimo sistema „FemtoLab“ (Altechna R&D, 36 pav. b). Šią sistemą sudaro femtosekundinis Yb:KGW lazeris „Pharos“ (Šviesos konversija), kurio pagrindiniai parametrai: bangos ilgis 1030 nm, maksimali vidutinė galia 4 W, impulso trukmė 290 fs, impulso energija >0,2 mJ. Lazero spindulys buvo valdomas „Galvoskaneriu“, kuris leidžia paveikti 160x160 mm plotą su 300 nm pozicionavimo tikslumu [29].



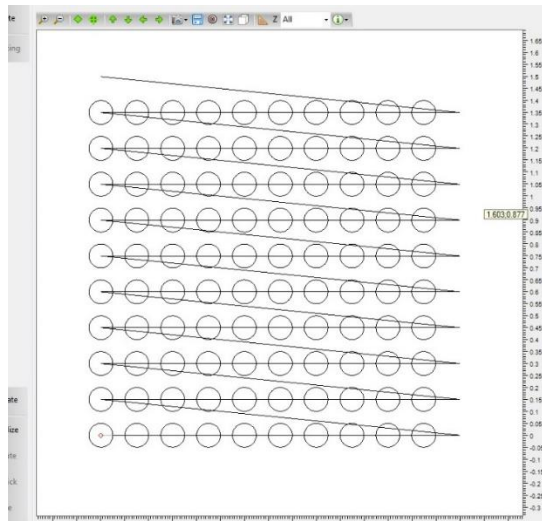
36 pav. a) nerūdijančio plieno plokštelė, b) micro-/nanofabrikavimo sistema [29]



37 pav. Micro-/nanofabrikavimo sistemos principinė schema. 1 – lazeris, 2 – atenuatorius, 3 – spindulio plėtiklis, 4 – „Galvoskaneris“, 5 – f-theta lęšis, 6 – bandinys [30]

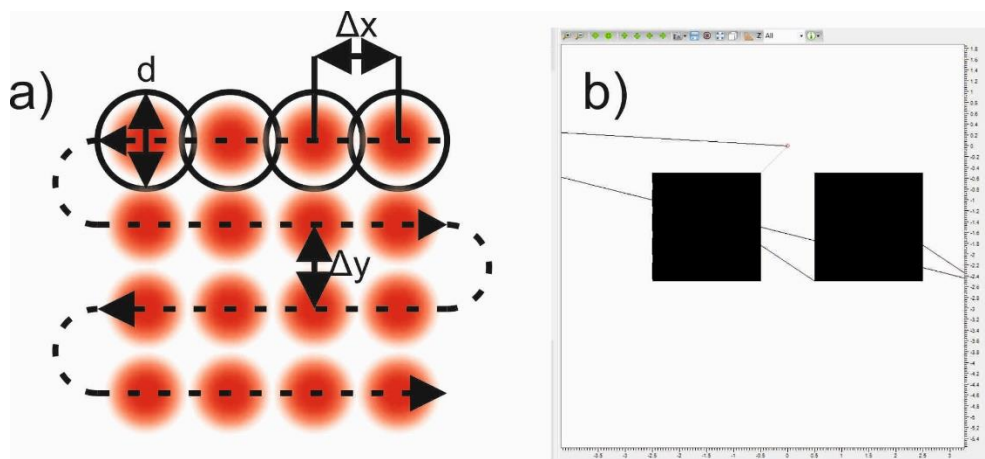
Tam, kad būtų išsiaiškintos reikiamos sąlygos LIPSS formavimui, pirmiausia buvo atliktas galios testas. Šio testo metu buvo užprogramuotas ciklas, kuris formavo 10x10 apskritimų matricą ant bandinių paviršiaus. 38 paveiksle pateiktas testo programos vaizdas lazerinės sistemos valdymo programoje SCA (Altechna R&D), kuriame yra 100 apskritimų. Atliekant fabrikavimą eilutėse buvo keičiama galia nuo 10 iki 100%, 10% žingsniu, o stulpeliuose impulsų tankis nuo 200 iki 2000 imp/mm, 200 imp/mm žingsniu. Maksimali bandiniui tenkanti galia ties 100% buvo 160 mW, o impulsų pasikartojimo dažnis buvo 200 kHz. Apskritimo spindulys – 50  $\mu\text{m}$ . Spindulio skersmuo

fokuso taške  $d = 16 \mu\text{m}$ . Esant skirtingiems impulsų tankiams, atitinkamai keičiasi skenavimo greitis ir tarpai tarp impulsų  $\Delta X$ . Pavyzdžiui kai impulsų tankis yra 1000, tai skenavimo greitis yra 200 mm/s, atstumas tarp gretimų impulsų  $\Delta X = 1 \mu\text{m}$ , o prie 2000 impulsų tankio, skenavimo greitis yra 100 mm/s,  $\Delta X = 0,5 \mu\text{m}$ .



**38 pav.** Galios ir impulsų tankio testo programos vaizdas

Atlikus testą ir išanalizavus paveiktų zonų optinio mikroskopo vaizdus buvo nuspręsta tolimesnius eksperimentus daryti su parametrais pateiktais 2 lentelėje. Buvo pasirinktos dvi galios vertės ir dvi impulsų tankio vertės. Buvo suprogramuotas naujas ciklas, kurį sudarė jau nebe apskritimai, o tiesios linijos tam, kad būtų tolygiai padengtas paviršius. Buvo formuojami  $2 \times 2$  mm dydžio kvadratėliai. Linijos ilgis visada būdavo 2 mm, o tarpai tarp jų keičiami tam, kad būtų nustatyta vilgymo priklausomybė nuo tarpų tarp skenavimo linijų. Kad paveikta paviršiaus ploto forma išliktų kvadratas, priklausomai nuo tarpų, tarp linijų dydžio buvo perskaičiuojamas ciklų skaičius arba kiek reikia formuoti linijų su tam tikru tarpu tarp jų, kad plotis irgi būtų 2 mm.

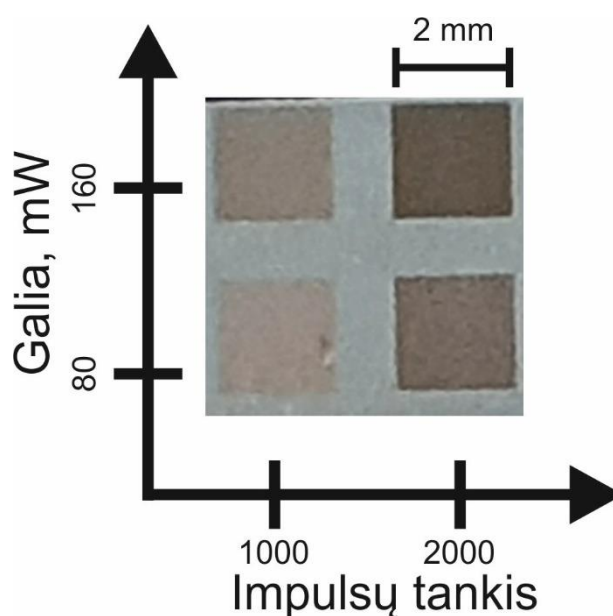


**39 pav.** a) fabrikavimo iliustracija, b) kvadratėlių formavimo ciklas

## 2 lentelė. Struktūroms formuoti naudoti lazerio parametrai

Galia	80-160 mW
Impulsų tankis	1000-2000 imp/mm
Impulsų spinduliavimo dažnis	200 kHz
Skenavimo greitis	100-200 mm/s
Įtėkis	223,8-447,6 mJ/cm <sup>2</sup>
Impulsų persidengimas	0,93-0,96
Tarpai tarp skenavimo linijų ( $\Delta Y$ )	1, 5-30 $\mu\text{m}$
Atstumas tarp gretimų impulsų ( $\Delta X$ )	0,5-1 $\mu\text{m}$
Spindulio skersmuo (d)	16 $\mu\text{m}$

4 kvadratėliai su skirtingais lazerio parametrais, bet tuo pačiu tarpu tarp linijų buvo išdėstyti kaip parodyta 40 paveiksle.



40 pav. Kvadratėlių išsidėstymas

### 2.2. Struktūrų analizė

Atlikus lazerinį fabrikavimą, bandiniai toliau buvo fotografuojami optiniu mikroskopu B-600Met („Optika“, 41 pav.). Šis mikroskopas turi skaitmeninę kamerą, kuri leidžia vaizdus išsaugoti kompiuteryje. Maksimalus didinimas 1500 kartų. Mikroskopas turi galimybę bandinius apšviesti iš viršaus ir iš apačios, bet kadangi bandiniai yra neskaidrūs, tai jie buvo apšviečiami tik iš viršaus [31].



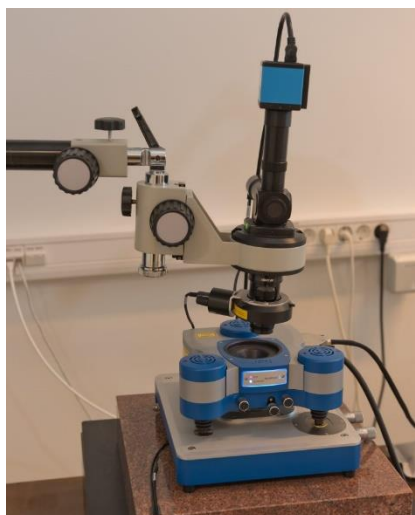
**41 pav.** Optinis mikroskopas [31]

Kadangi struktūrų dydis yra nanometrų eilės, tai detalesniems jų tyrimams buvo naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) QUANTA200FEG (FEI, 42 pav.). Jis naudoja elektronų pluoštą, kuris yra greitinamas iki 30 kV įtampa. Tada paviršius yra skenuojamas šiuo pluoštu ir detektorius surenka nuo paviršiaus atsimušusius elektronus arba išspinduliuotus antrinius elektronus ir registruoja paviršiaus vaizdą. Skiriamoji geba siekia iki 1,2 nm [32].



**42 pav.** Skenuojantis elektroninis mikroskopas [32]

Kvaziperiodinių struktūrų periodas ir gylis buvo nustatomas naudojant atominių jėgų mikroskopą NanoWizard 3 (JPK) (43 pav.). Šis mikroskopas turi tokius darbo režimus: kontaktinis, bekontaktis ir virpamo zondo. Buvo skenuojamas 12 x 12  $\mu\text{m}$  bandinių paviršiaus plotas.



**43 pav.** Atominių jėgų mikroskopas Nanowizard [34]

### 2.3. Vilgymo tyrimas

Suformuotų struktūrų vilgymo kampas buvo matuojamas vilgymo kampo matuokliu Drop Shape Analysis System DSA25 („Krus“<sup>4</sup>, 43 pav.). Matavimo ribos 1-180°, paviršiaus įtempimas 0,01-1000 mN/m, matavimo tikslumas atitinkamai 0,1° ir 0,01 mN/m [33]. Lašas ant paviršiaus yra apšviečiamas neryškia, išsklaidyta šviesa, kad aiškiai matytųsi pagrindas ir lašo forma. Kompiuterinė programa Advance (Krus) su kamera identifikuoja pagrindo poziciją, lašo formą ir išmatuoja vilgymo kampą. Prireikus, pagrindo padėtį galima patikslinti rankiniu būdu. Vilgymo kampas buvo matuojamas statmenai kvaziperiodinėms struktūroms. Matavimuose buvo naudoti vandens lašai, kurių tūris buvo 1  $\mu$ l. Matavimai buvo atliekami praėjus 2 savaitėms po struktūrų formavimo tam, kad nusistovėtų paviršiniai procesai.

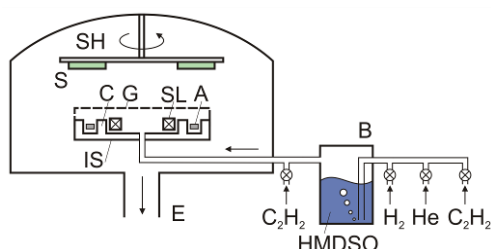


**44 pav.** Vilgymo kampo nustatymo įrenginys DSA25 [33]



## 2.4. DTA:SiO<sub>x</sub> kompozito nusodinimas

Deimanto tipo anglies ir silicio oksido kompozitas buvo nusodintas ant kvaziperiodinių struktūrų naudojant tiesioginį jonų pluošto nusodinimo įrenginį URM 3.279.053. Kompozito pirmtakas – Heksametildisiloksanas. Jis yra silicio organinis junginys, kurio formulė  $O[Si(CH_3)_3]_2$ . Nešančios dujos – vandenilis. Nusodinimo įrangos principinė schema pateikta 45 paveiksle, o nusodinimo parametrai - 3 lentelėje.



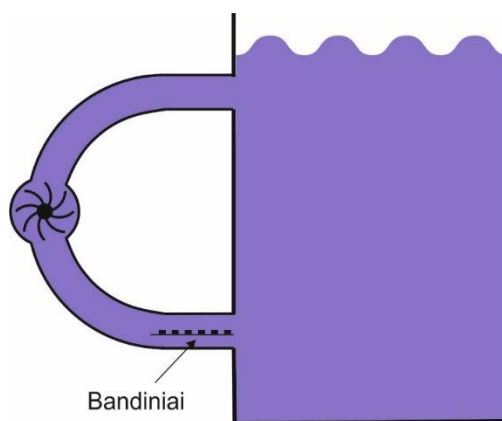
45 pav. Tiesioginio jonų nusodinimo įrenginio URM 3.279.053 principinė schema

### 3 lentelė. Nanokompozitinių dangų nusodinimo parametrai

Kameros slėgis (Pa)	$1 \cdot 10^{-2}$
Jonų spindulio energija (KeV)	0,8
Jonų spindulio srovės tankis (mA/cm <sup>2</sup> )	0,05
Nusodinimo greitis (nm/min)	6
Dangos storis (nm)	80

## 2.5. Vandens poveikio imitavimas

Siekiant iširti tekančio vandens poveikį bandiniams buvo sukonstruotas savadarbis biotaršos imitavimo stendas (46 pav.). Stendą sudaro vandens rezervuaras, siurblys ir vamzdis. Bandiniai buvo patalpinti į vamzdį, per kurį įjungus siurblių uždarame cikle teka vanduo. Šiame stende buvo atliekami atsparumo apkalkėjimui ir bioplėvelės formavimo eksperimentai. Bioplėvelės formavimo tyrimo metu buvo naudoti „MKDS Septic Gobbler“ mikroorganizmai skirti nutekamųjų kanalizacijos vamzdinių valymui, priežiūrai ir nemalonių kvapų naikinimui [<https://www.mkds.lt/septic-gobbler-285-g-mikroorganizmai-kanalizacijos-valymui>]. Apkalkėjimo tyrimo metu vandens kietumas buvo padidintas cheminiais junginiais. Detaliau eksperimentų sąlygos pateiktos 4 lentelėje.



**46 pav.** Biotaršos imitavimo stendo schema

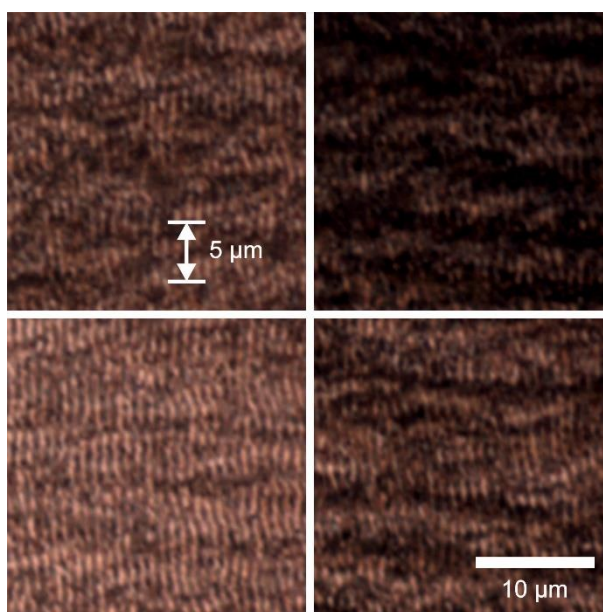
**4 lentelė.** Bioplėvelės formavimo ir atsparumo apkalkėjimui eksperimentų sąlygos

<b>Bioplėvelės formavimas</b>	
Koncentracija	25 l vandens + 25 g „MKDS Septic Gobbler“
Laikmatis (min)	Įjungta/Išjungta 15
Vandens srauto greitis (l/min)	20
Trukmė (savaitės)	3
<b>Atsparumas apkalkėjimui</b>	
Koncentracija	25 l vandens + 5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , 15 g $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 10 g CaCl
Laikmatis (min)	Įjungta/Išjungta 15
Vandens srauto greitis (l/min)	20
Temperatūra	75°C 1h kas 24h
Trukmė (savaitės)	2

### 3. Rezultatai

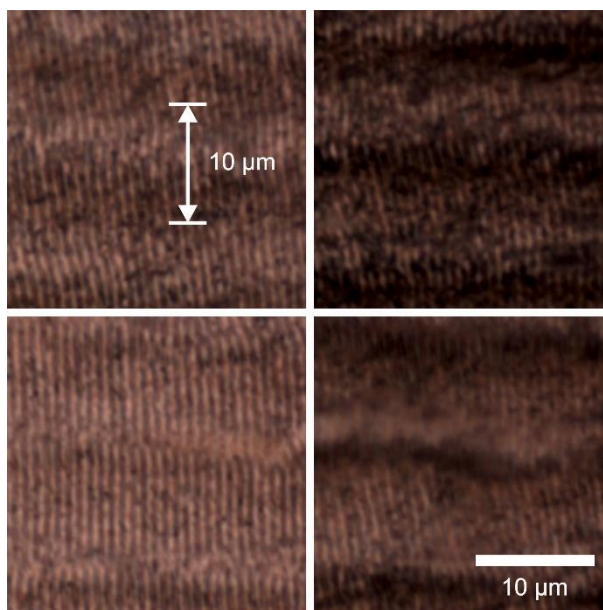
#### 3.1. Kvaziperiodinės struktūros

Galios testų metu nustatčius reikiamas sąlygas LIPSS formavimui nerūdijančiame pliene buvo atliekami eksperimentai tolygiai paveikiant paviršių. Buvo formuojamos keturių kvadratėlių zonos, kurių matmenys yra 2x2 mm su vienodu tarpų tarp linijų tačiau 4 skirtingais lazerio parametrais. Pirmoji bandinių serija (4 kvadratėliai) buvo formuojama išlaikant 5  $\mu\text{m}$  atstumą tarp skenavimo linijų, naudojant 1000-2000 impulsų tankius ir 80-160 mW galias (40 pav.). Bandinių optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 47 paveiksle. Jų išsidėstymas atitinka 40 paveiksle pavaizduotą schemą. Nuotraukose matyti, kad kvaziperiodinės struktūros susiformavo visuose 4 bandiniuose. Jos yra tolygiai persidengusios. Nesimato atskirų lazerio skenavimo linijų. Galima pastebėti, kad didžiausia galia ir didžiausiu impulsų tankiu paveiktas paviršius yra tamsiausias arba turi mažiausią atspindį, o paviršius paveiktas mažiausia galia ir mažiausiu impulsų tankiu turi didžiausią atspindį. Susiformavusios struktūros yra statmenos lazerio poliarizacijai ir jų periodas mažesnis už lazerio bangos ilgį.



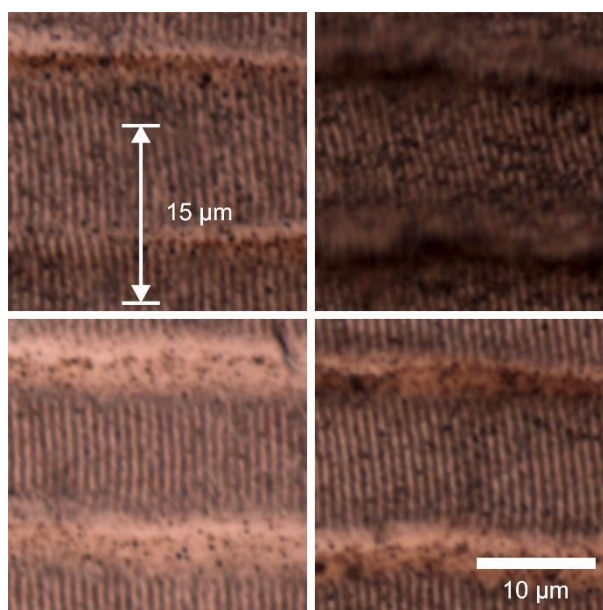
**47 pav.** Bandinių, su 5  $\mu\text{m}$  tarpų tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

Antroji bandinių serija buvo atlikta išlaikant 10  $\mu\text{m}$  tarpus tarp skenavimo linijų. Jų optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 48 paveiksle. Nuotraukose matyti, kad kvaziperiodinės struktūros susiformavo visuose bandiniuose. Esant 10  $\mu\text{m}$  tarpui tarp skenavimo linijų jau po truputį galima išvelgti netolygų paviršiaus fabrikavimą gylio atžvilgiu. Linijos centre paviršius yra veikiamas intensyvesne lazerio šviesa todėl paviršius išabliuojamas giliau nei kraštuose. Tai labiausiai matosi paviršių veikiant didžiausia galia ir didžiausiu impulsų tankiu. Linijų kraštai net nebėra fokuse. Iš to galima spręsti, kad kraštai yra aukščiau lyginant su kitomis sritimis. Čia taip pat kaip ir ankstesniuose bandiniuose galima pamatyti atspindžio skirtumus. Tamsiausias paviršius yra paveiktas didžiausia galia ir didžiausiu impulsų tankiu, o šviesiausias paviršius yra paveiktas mažiausiais parametrais.



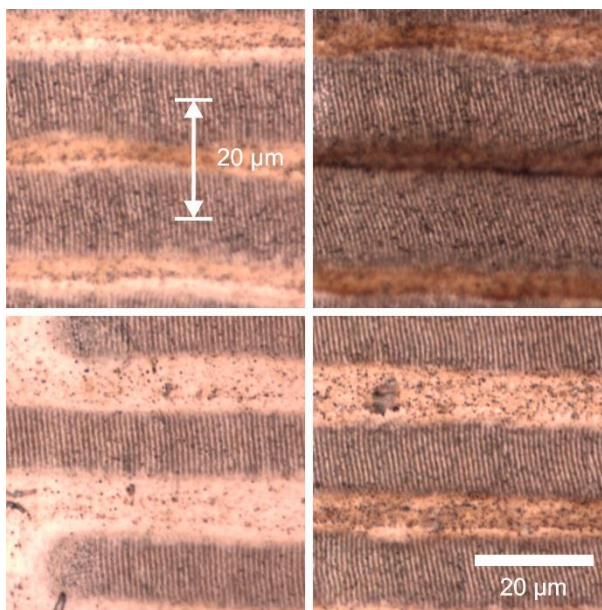
**48 pav.** Bandinių, su 10  $\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

Trečiojoje bandinių serijoje naudotas 15  $\mu\text{m}$  tarpas tarp skenavimo linijų. Jų optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 49 paveiksle. Čia jau galima matyti struktūrų atsiskyrimą tarp skenavimo linijų. Lazero spindulio plotis fokuso taške yra 16  $\mu\text{m}$ . Kadangi lazerio šviesos intensyvumas nuo spindulio centro į kraštus krenta pagal Gauso dėsnį ir tarpas tarp skenavimo linijų nuo spindulio pločio tesiskiria per 1  $\mu\text{m}$  tai galima manyti, kad kraštuose yra nepakankamas šviesos intensyvumas kvaziperiodinėms struktūroms susiformuoti ir todėl jos atsiskiria. Gauname jau netolygiai padengtą paviršių. Kaip ir ankstesniuose eksperimentuose, čia taip pat galima išskirti labiausiai sugeriančią šviesą bandinio sritį kuri buvo paveikta maksimaliais lazerio parametrais ir labiausiai atspindinti bandinio sritis paveikta minimaliais lazerio parametrais.



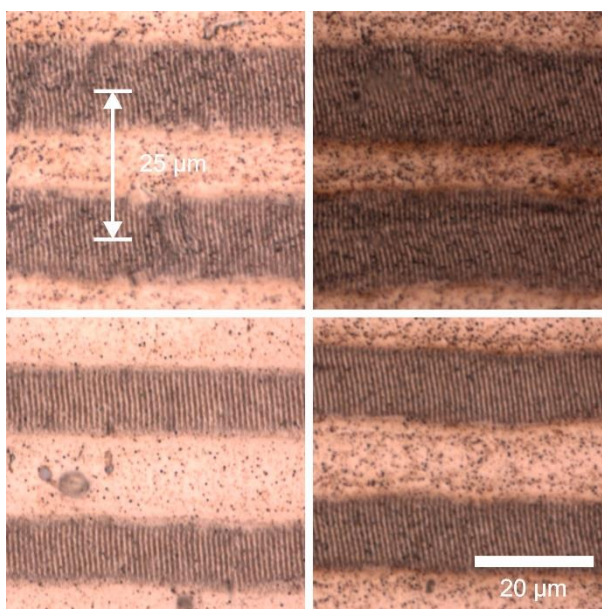
**49 pav.** Bandinių, su 15  $\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

Ketvirtojoje bandinių serijoje atstumas tarp skenavimo linijų buvo  $20\ \mu\text{m}$ . Jų optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 50 paveiksle. Kadangi tarpas tarp linijų yra didesnis už spindulio plotį tai šiuose bandiniuose yra aiškiai matomos atskiros skenavimo linijos. Kvaziperiodinės struktūros susiformavo, tačiau paviršius nėra tolygiai jomis padengtas.



**50 pav.** Bandinių, su  $20\ \mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

Penktojoje bandinių serijoje atstumas tarp skenavimo linijų buvo  $25\ \mu\text{m}$ . Jų optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 51 paveiksle. Čia aiškiai matomos atskiros linijos. Didėjant tarpams vis mažesnė paviršiaus dalis tampa padengta kvaziperiodinėmis struktūromis.

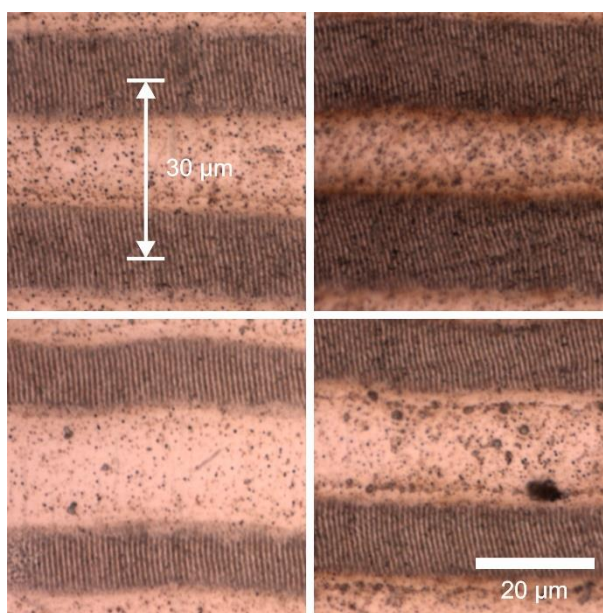


**51 pav.** Bandinių, su  $25\ \mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

Šeštoji bandinių serija buvo atlikta su didžiausiu tirtu atstumu tarp linijų –  $30\ \mu\text{m}$ . Jų optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 52 paveiksle. Linijos yra atitolusios per vieną savo plotį, reiškia



maždaug pusė paviršiaus yra su kvaziperiodinėmis struktūromis, o kita pusė be linijų. Susiformavusios struktūros yra tiesios ir statmenos lazerio poliarizacijai per visą linijos plotį.

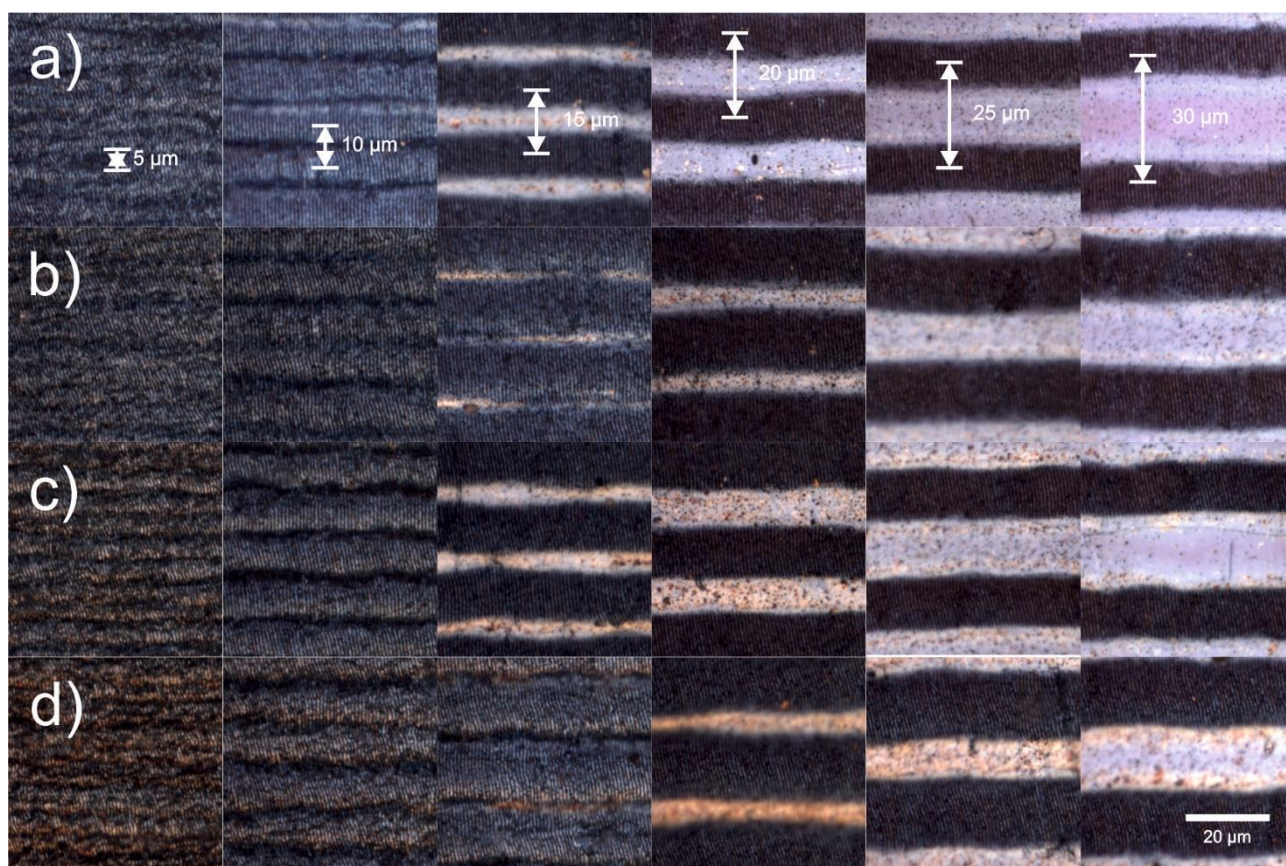


**52 pav.** Bandinių, su 30 μm tarpu tarp skenavimo linijų, optinio mikroskopo nuotraukos

### **3.2. Kvaziperiodinės struktūros padengtos nanokompozitive DTA:SiO<sub>x</sub> danga**

Visų bandinių, padengtų DTA:SiO<sub>x</sub> nanokompozito danga, optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 53 paveiksle. Horizontaliai kinta tarpas tarp skenavimo linijų, o vertikaliai – lazerio parametrai. Nuotraukose matyti, kad dėl DTA:SiO<sub>x</sub> dangos visi bandiniai įgavo mėlyną atspalvį. Kadangi ši danga yra skaidri regimajai šviesai tai po ja matosi lazeriu suformuotos kvaziperiodinės struktūros. Bandinių su 5 μm tarpu tarp skenavimo linijų paviršius yra tolygiai padengtas danga. Nesimato spalvos ar jos intensyvumo pokyčio. Lyginant su bandiniais be dangos, pastarieji tapo daug tamsesni. Be to tamsiausias iš jų yra su didžiausiais lazerio parametrais formuotomis struktūromis, kaip ir buvo anksčiau ( 53 pav. d ). Bandiniai su 10 μm tarpu tarp linijų taip pat yra tolygiai padengti danga, paviršius įgavo mėlyną atspalvį, patamsėjo. Toliau didėjant tarpams iki 15 μm tarp skenavimo linijų ir atsiskiriant kvaziperiodinėms struktūroms galima pastebėti atspalvio pokytį. Ten kur nėra kvaziperiodinių struktūrų, vietomis mėlynas atspalvis yra ne toks ryškus arba jo visai nėra. Matosi nerūdijančio plieno paviršius. Galima manyti, kad tose vietose danga yra plonesnė arba jos visai nėra. Toliau didėjant tarpams iki 20 μm tarp kvaziperiodinių struktūrų pastebimas tas pats reiškinys, kad tarpuose mėlynas atspalvis nėra toks ryškus. Tai labiausiai matosi ant bandinio, daryto su didžiausiais lazerio parametrais (53 pav. d), paviršiaus, o paveiktas mažiausiais lazerio parametrais (53 pav. a) yra tolygiai padengtas danga. Bandinių su 25 μm tarpais tarp skenavimo linijų optinio mikroskopo nuotraukose matyti, kuo bandinys yra paveiktas didesniu impulsų tankiu ir didesne galia, tuo tarpuose mėlynas atspalvis yra silpnesnis. Tačiau pačios kvaziperiodinės struktūros yra tamsiai mėlynos ir pasidengusios danga, o mažiausia galia ir mažiausiu impulsų tankiu paveiktas bandinys neturi atspalvio pokyčio. Jis visur yra pasidengęs tolygiai. Esant 30 μm tarpams matyti, kad didžiausiais lazerio parametrais paveikto bandinio linijų tarpuose atsiranda mėlyna juosta. Prieš tai visas tarpas buvo šviesus. Pastebėtas spalvinis pokytis leidžia manyti, jog aplink kvaziperiodines struktūras yra tam tikro pločio juosta, kurioje nesusidaro danga, o tarpo centre danga formuojasi kaip ant nepaveikto paviršiaus. Mėlyno atspalvio pokytį aplink kvaziperiodines struktūras galima išvelgti ir kituose

bandiniuose. Vadinas, kad tose vietose dangos storis skiriasi. Nors pačios kvaziperiodinės struktūros yra pilnai padengtos deimanto tipo anglies ir silicio oksido kompozitu.



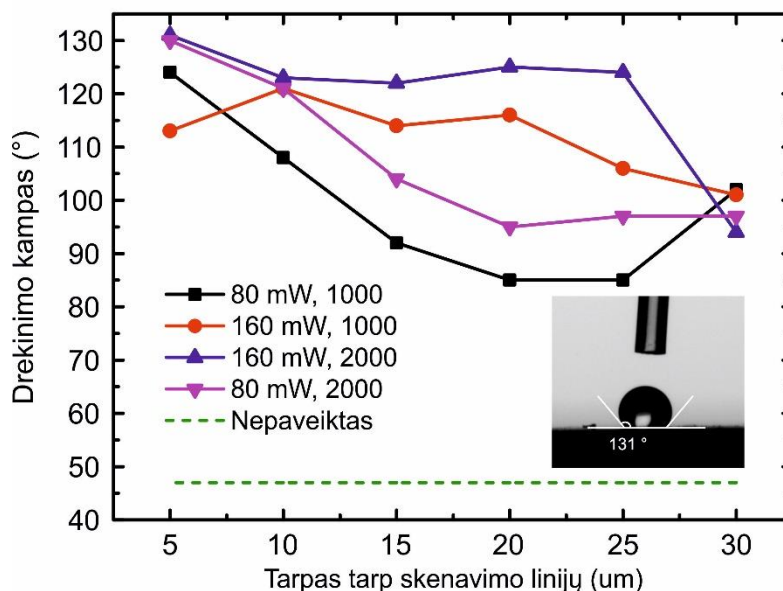
**53 pav.** Bandinių, su kvaziperiodinėmis struktūromis ir DTA:SiO<sub>x</sub> kompozito danga, optinio mikroskopo nuotraukos. Naudoti lazerio parametrai: a) 1000 imp/mm, 80 mW, b) 1000 imp/mm, 160 mW, c) 2000 imp/mm, 80 mW, d) 2000 imp/mm, 160 mW

### 3.3. Vilgymo kampai

Išmatuoti kvaziperiodinių struktūrų vilgymo kampai pateikti 54 paveiksle. Didžiausia vertė – 131°, buvo gauta paviršių paveikus 160 mW galia, 2000 impulsų tankiu ir 5 μm tarpu tarp skenavimo linijų, kai kvaziperiodinės struktūros yra persidengusios. Lyginant su nepaveikto plieno vilgymo kampo verte (47°), vilgymo kampas padidėjo 84 laipsniais ir iš hidrofiliinės medžiaga tapo hidrofobine. Tai didžiulis šuolis nenaudojant jokių kitų medžiagų ir paviršių paveikus tik lazeriu. Tais pačiais lazerio parametrais paveiktiems bandiniams, bet didėjant tarpams tarp skenavimo linijų iki 25 μm, vilgymo kampas krenta gana nedaug. Jis išlieka panašus 120-130° ribose. Staigesnis kritimas iki 94° pastebimas tarpą tarp skenavimo linijų padidinus iki 30 μm.

Bandinio, paveikto 80 mW galia ir 2000 impulsų tankiu, vilgymo kampo vertė yra maksimali (130°) ties 5 μm ir krenta iki 97° ties 30 μm tarpu tarp skenavimo linijų. Šio bandinio didžiausia ir mažiausia vilgymo kampo vertės yra labai panašios į aukščiau aptartą bandinį. Bandinio, paveikto 80 mW galia ir 1000 impulsų tankiu, maksimali vilgymo kampo vertė yra 124° ties 5 μm tarpu tarp skenavimo linijų. Toliau didėjant tarpui kampas krenta ir mažiausią vertę (85°) pasiekia ties 20 μm tarpu tarp skenavimo linijų. Tada šiek tiek pakyla iki 102° ties 30 μm tarpu. Šio bandinio vilgymo kampų priklausomybė skiriasi nuo anksčiau aptartų bandinių, nes mažiausią vertę pasiekia ne prie didžiausio

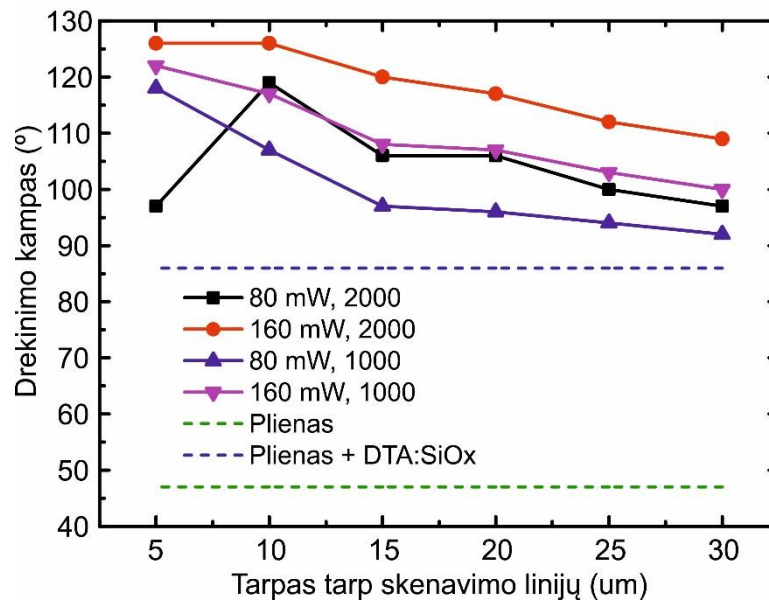
tarpo. Paskutinio bandinio, paveikto 160 mW galia ir 1000 impulsų tankiu, vilgymo kampo vertė ties 5  $\mu\text{m}$  tarpu yra lygi 113° tačiau ji nėra maksimali užfiksuota to paties atstumo tarp linijų suformuotų naudojant kitus lazerio parametrus. Ji įgyja maksimalią reikšmę (121°) ties 10  $\mu\text{m}$  tarpu ir toliau tolygiai krenta iki 101° ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu. Galima pastebėti, kad nepriklausomai nuo lazerio parametrų, vilgymo kampo vertės ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, visų bandinių vertės yra gana panašios. Jos kinta 94-102° ribose.



**54 pav.** kvaziperiodinių struktūrų vilgymo kampų vertės ir viduje lašo nuotrauka ties didžiausiu kampu

Bandinių, su kvaziperiodinėmis struktūromis ir ant jų užgarinta DTA:SiO<sub>x</sub> danga, vilgymo kampo vertės pateiktos 55 paveiksle. Matyti, kad danga suformuota ant plieno be struktūrų savaimė padidina vilgymo kampą nuo 47 iki 86°. Todėl logiška būtų manyti, kad vilgymo kampas su kvaziperiodinėmis struktūromis ir danga ant viršaus tūrėtų būti didesnis, nei vien tik su kvaziperiodinėmis struktūromis. Bet tokia tendencija nebuvo patvirtinta. Didžiausia vilgymo kampo vertė (126°) buvo užfiksuota bandiniui, su kvaziperiodinėmis struktūromis formuotomis naudojant 160 mW galią, 2000 impulsų tankį ir 5  $\mu\text{m}$  tarpą tarp skenavimo linijų. Šis kampas yra 5° mažesnis lyginant su tuo pačiu bandiniu be dangos. Didėjant tarpui tarp linijų šio bandinio vilgymo kampas tolygiai krenta ir yra lygus 109° ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu. Kito bandinio, paveikto 160 mW galia ir 1000 impulsų tankiu, vilgymo kampo vertė ties 5  $\mu\text{m}$  yra lygi 122°. Didėjant tarpui, kaip ir kituose bandiniuose, vilgymo kampo vertė tolygiai krenta iki 100° ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu. Kito bandinio, paveikto 80 mW galia ir 1000 impulsų tankiu, vilgymo kampo vertė ties 5  $\mu\text{m}$  tarpu yra lygi 118° ir tolygiai krenta iki 92° ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu. Paskutinio bandinio, paveikto 80 mW galia ir 2000 impulsų tankiu, vilgymo kampo vertė ties 5  $\mu\text{m}$  tarpu yra lygi 119°. Didžiausią vertę (119°) vilgymo kampas įgyja ties 10  $\mu\text{m}$  tarpu ir toliau krenta iki 97° ties 30  $\mu\text{m}$  tarpu.

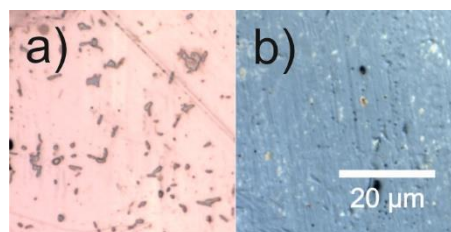




55 pav. Kvaziperiodinių struktūrų su DTA:SiO<sub>x</sub> danga vilgymo kampų vertės

### 3.4. Atsparumo apkalkėjimui ir bioplėvelių formavimo tyrimas

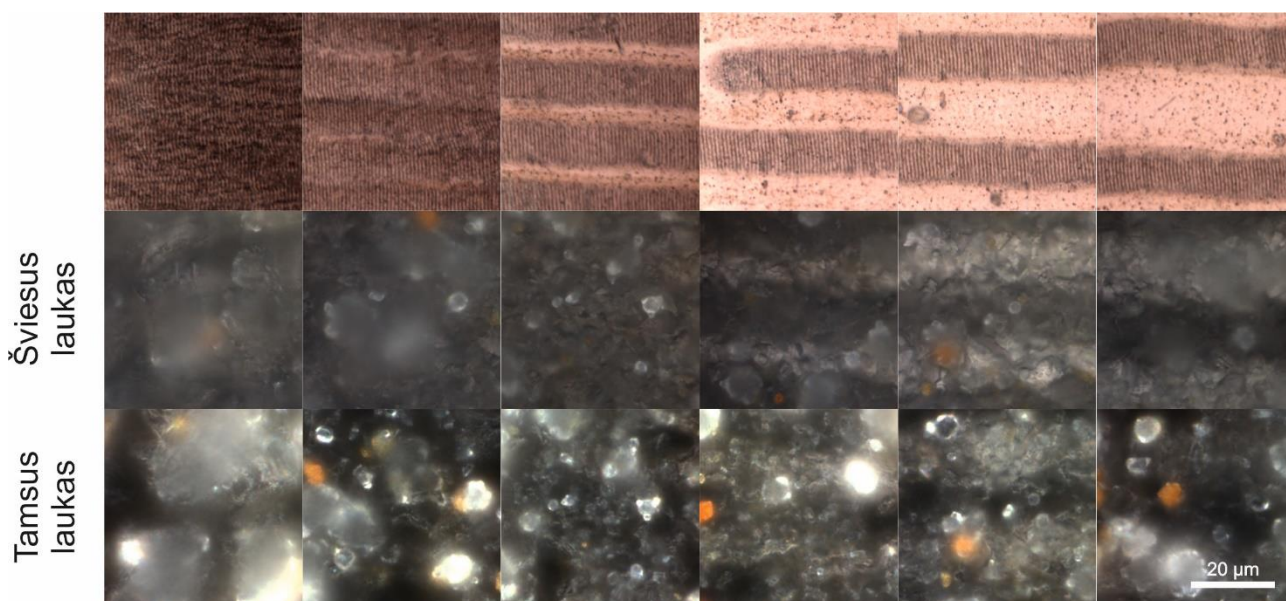
Šiame etape buvo tirta kaip kvaziperiodinės struktūros ir DTA:SiO<sub>x</sub> kompozito danga padeda apsaugoti nuo apsinešimo, apkalkėjimo, bioplėvelės formavimosi veikiant pastoviam vandens srautui. Kadangi šie eksperimentai užima daug laiko tai bandinių skaičius buvo sumažintas ir tirti bandiniai suformuoti naudojant vieną galią ir impulsų tankį (80 mW ir 60 mW galia ir 1000 impulsų). Švaraus nerūdijančio plieno ir padengto DTA:SiO<sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 56 paveiksle. Paviršius niekaip nebuvo poliruotas ar papildomai valytas.



56 pav. Nerūdijančio plieno paviršius a) be lazerinio poveikio, b) be lazerinio poveikio su DTA:SiO<sub>x</sub> danga

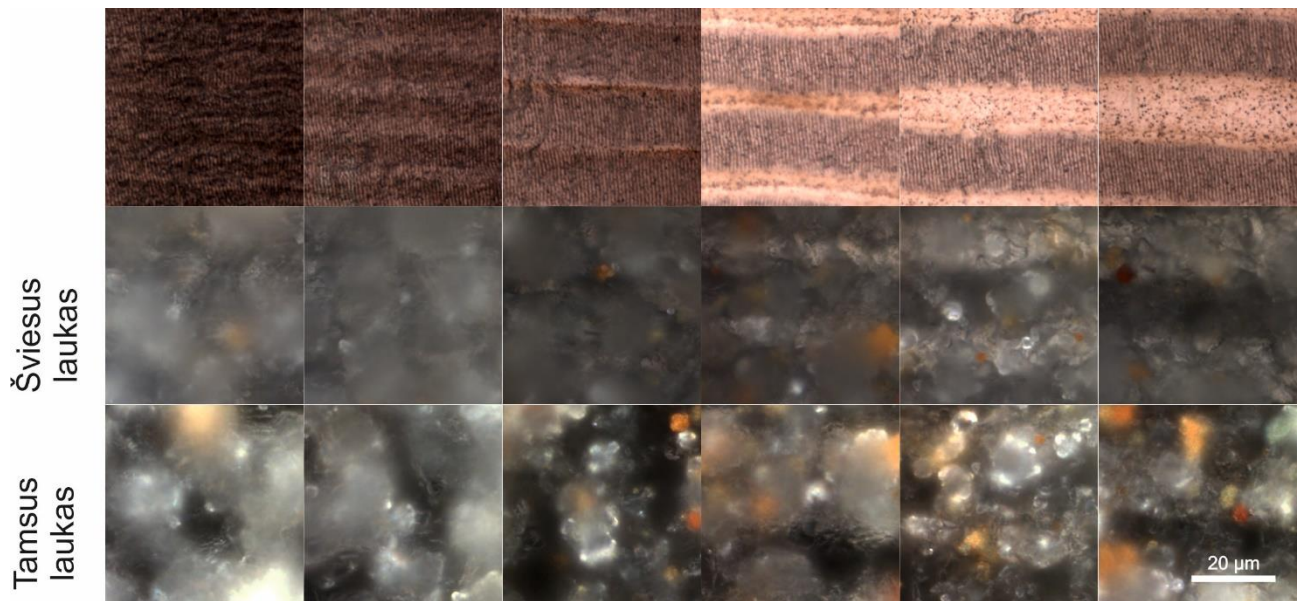
Kietu vandeniu paveiktų bandinių be dangos nuotraukos pateiktos 57 ir 58 paveiksle. Papildomai šviesaus lauko arba įprastų mikroskopo nuotraukų buvo padarytos ir tamsaus lauko nuotraukos. Skaidrūs kristalai nusėdę ant bandinių paviršiaus kartais gali būti nepastebėti šviesaus lauko mikroskopu, tačiau jie sklaido šviesą ir tamsaus lauko mikroskopas leidžia geriau įvertinti paviršiaus apsinešimą. Nuotraukose matyti, kad 2 savaites kietame vandenyje laikyti bandiniai smarkiai apsinešė. 57 paveiksle paveiktų bandinių, su 5 μm tarpais tarp skenavimo linijų, paviršius yra pilnai padengtas kalkėmis. Nesimato apačioje esančių kvaziperiodinių struktūrų tiek šviesaus lauko tiek tamsaus lauko mikroskopo nuotraukose. Tas pats matyti ir bandinių, paveiktų 10 ir 15 μm tarpais tarp skenavimo linijų, paviršiuose. Skirtumą galima įžvelgti bandiniuose, kurie buvo paveikti 20 μm ir

didesniais tarpais tarp skenavimo linijų, kai kvaziperiodinės struktūros yra atsiskyrusios. Tarpuose, kur nėra kvaziperiodinių struktūrų, matyti, kad paviršius yra šviesesnis. Iš to galima manyti, kad kalkių sluoksnis yra storesnis ir jis išsklaido daugiau šviesos.



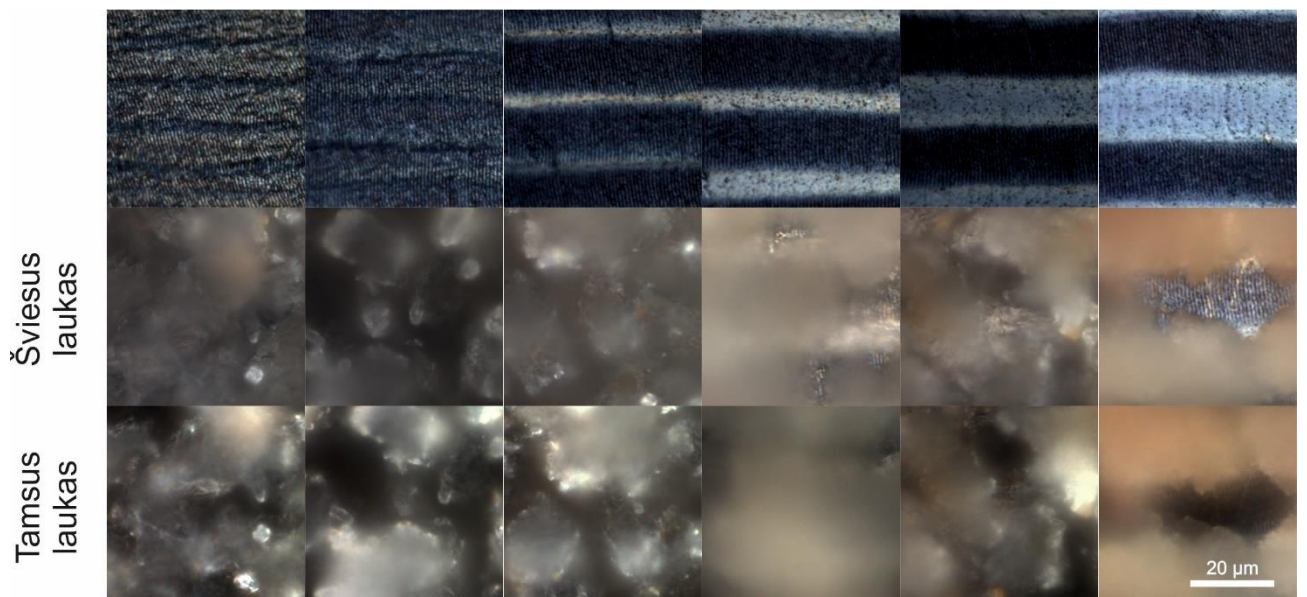
**57 pav.** 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo

Bandinių, paveiktų 160 mW galia ir 1000 imp/mm impulsų tankiu, optinio mikroskopo nuotraukos po apkalkėjimo tyrimo pateiktos 58 paveiksle. Šiame paveiksle matyti, kad bandiniai yra pasidengę papildomu sluoksniu. Nesimato apačioje esančių kvaziperiodinių struktūrų. Kol struktūros yra persidengusios, nesimato šviesumo pokyčių. Skirtumai pradeda matytis esant tarpams  $20\ \mu\text{m}$  ir didesniems. Paviršius yra šviesesnis tarpuose, kur nėra kvaziperiodinių struktūrų ir tamsesnis kur yra kvaziperiodinės struktūros. Pagal tai galime spręsti, kad kvaziperiodinės struktūros turi įtakos apkalkėjimui.



**58 pav.** 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo

Bandinių, paveiktų 80 mW galia ir 1000 imp/mm impulsų tankiu su kompozito danga, optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 59 paveiksle. Kaip ir ankstesniais kartais bandiniai yra pasidengę nuosėdų iš vandens sluoksniu. Kol kvaziperiodinės struktūros yra persidengusios, nesimato šviesumo pokyčio. Tačiau struktūroms atsiskiriant matosi atspalvio pokytis ir esant didžiausiam 30 μm tarpui tarp skenavimo linijų, vietose su kvaziperiodinėmis struktūromis aiškiai matomas melsvas pagrindas. Tai yra įrodymas, kad kvaziperiodinės struktūros ir kompozito danga mažina apkalkėjimą.

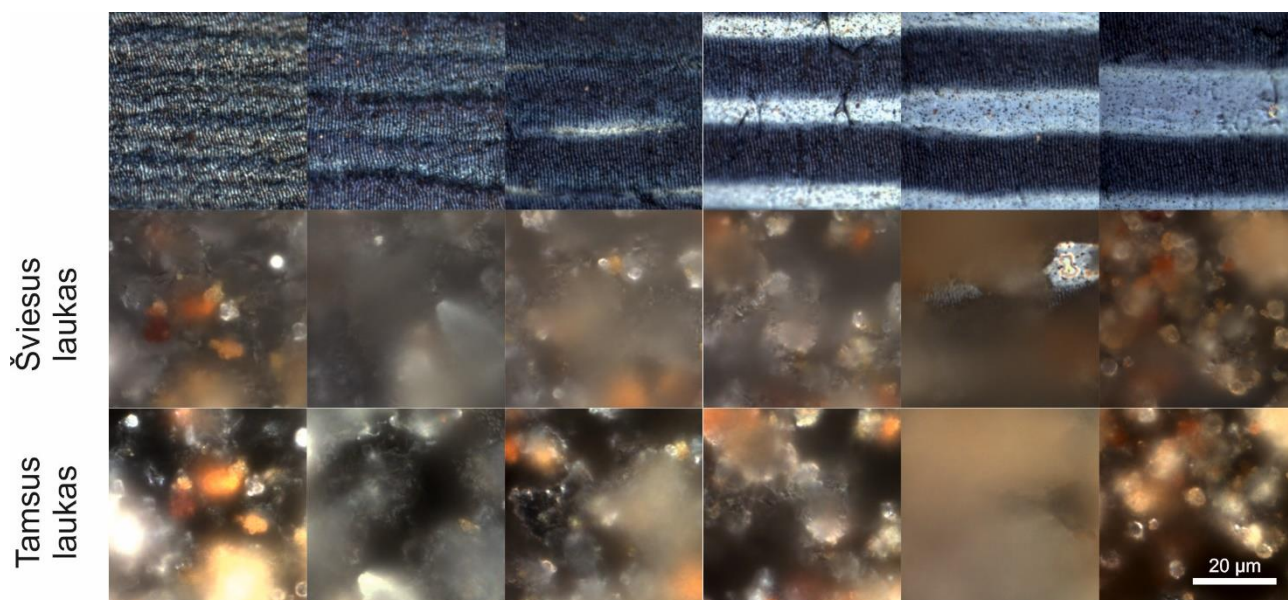


**59 pav.** 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO<sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo

Didesniais lazerio parametrais (160 mW, 1000 imp/mm) paveiktų bandinių su danga optinio mikroskopo nuotraukos po apkalkėjimo tyrimo pateiktos 60 paveiksle. Situacija kartojasi, paviršiai



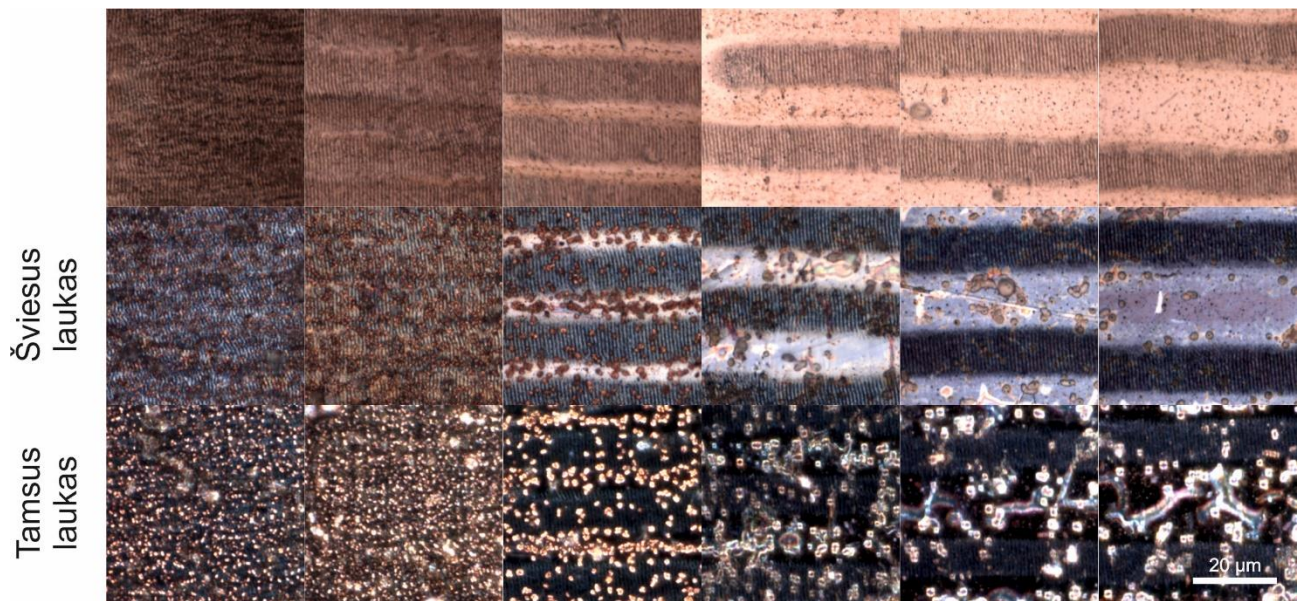
yra pasidengę kalkių sluoksniu, nesimato atspalvio pokyčių kol kvaziperiodinės struktūros yra persidengusios. Šioje bandinių serijoje, švariausias bandinys yra ne su didžiausiu tarpu tarp linijų, o su 25  $\mu\text{m}$  tarpu. Įdomu tai, kad negalima išskirti, jog kalkių sluoksnis nesiformuoja tik ant kvaziperiodinėmis struktūromis modifikuoto paviršiaus. Šiuo atveju kalkių nėra tiek ant paveikto tiek ir ant nepaveikto paviršiaus. Galėjo būti, kad vandens sraute tam tikras kalkių kiekis tiesiog atlipo nuo paviršiaus. Tačiau šis rezultatas leidžia teigti, jog paviršiuje suformuotos struktūros turi įtakos kalkių sluoksnio adhezijai.



**60 pav.** 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO<sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po apkalkėjimo tyrimo

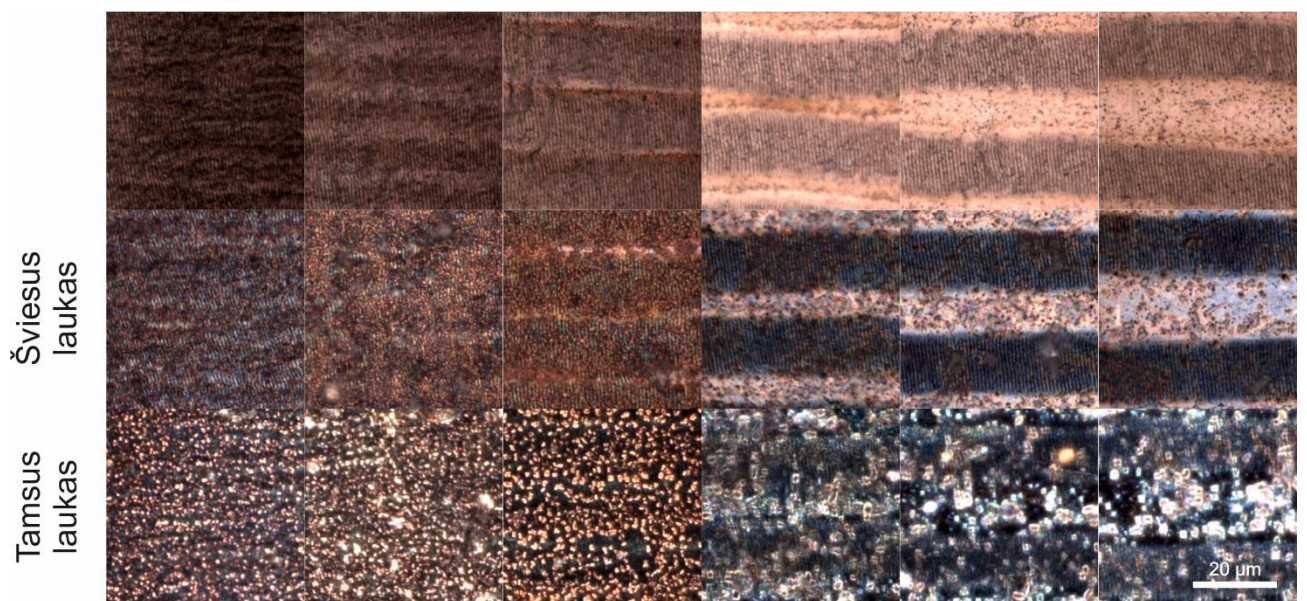
Bioplėvelės formavimasis buvo analizuojamas fotografuojant bandinių paviršių optiniu mikroskopu šviesiame ir tamsiame laukuose. Kadangi bioplėvelė yra skaidri, bet sklaido šviesą, kartais ją pastebėti yra lengviau tamsaus lauko optinio mikroskopo nuotraukose. Šio tyrimo metu buvo ištirti bandiniai tik su DTA:SiO<sub>x</sub> kompozito danga. Kadangi DTA:SiO<sub>x</sub> danga yra biologiškai suderinama, ji nežudo mikroorganizmų. Jų prilipimą ir bioplėvelės formavimąsi lemia pakitusios paviršiaus vilgymo savybės. Pirmųjų bandinių, paveiktų 80 mW galia ir 1000 imp/mm impulsų tankiu su danga, optinio mikroskopo nuotraukos po bioplėvelės formavimo tyrimo pateiktos 61 paveiksle. Nuotraukose matyti, kad ant paviršiaus yra daug prilipusių mikroorganizmų. Ant bandinių su 5  $\mu\text{m}$  tarpais tarp skenavimo linijų matyti, kad mikroorganizmai yra išsidėstę tolygiai, tačiau matosi atskiri taškai, kurie rodo, kad nors bakterijos prilipusios, tačiau jos neformuoja bioplėvelės. Labai panaši situacija su bandiniu paveiktu 10  $\mu\text{m}$  tarpais tarp skenavimo linijų. Ant šio bandinio paviršiaus matosi tik keli didesni šviesūs ploteliai. Kitokia situacija yra su bandiniu paveiktu 15  $\mu\text{m}$  tarpais tarp skenavimo linijų, kai kvaziperiodinės struktūros pradeda atsiskirti. Aiškiai matosi, kad mikroorganizmai labiau prilimpa ten kur kvaziperiodinių struktūrų nėra, o kvaziperiodinės struktūros lieka švarios. Ta pati tendencija išlieka ir toliau didinant tarpus tarp skenavimo linijų iki 30  $\mu\text{m}$ . Mikroorganizmų daugiau tarpuose ir nebėra mažų pavienių taškų. Bakterijos labiau formuoja plėvelę. Bandinys su didžiausiu tarpu tarp skenavimo linijų parodė geriausią atsparumą bioplėvelių formavimui.





**61 pav** 80 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO<sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po bioplėvelės formavimo tyrimo

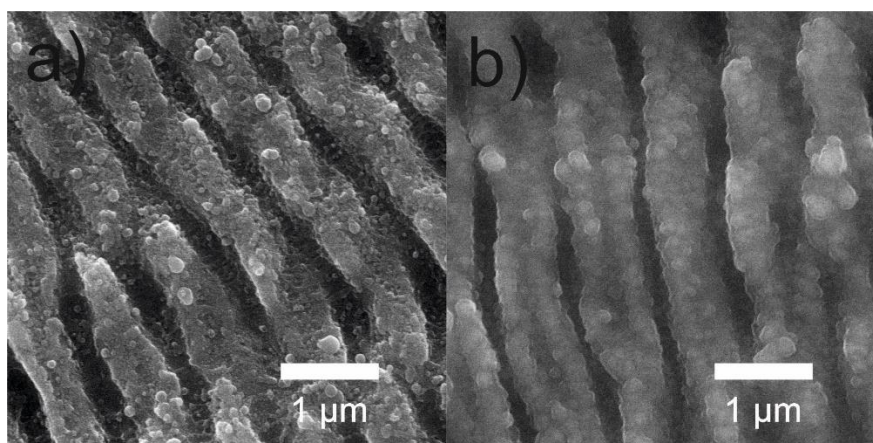
Bandinių, paveiktų didesniais lazerio parametrais (160 mW, 1000 imp/mm) optinio mikroskopo nuotraukos po bioplėvelės formavimo tyrimo pateiktos 62 paveiksle. Nuotraukose matyti, kad kol tarpas tarp skenavimo linijų yra 5-15 μm, ant paviršiaus yra daug mikroorganizmų. Matyti daug šviesių taškų, tačiau bakterijos neformuoja bioplėvelės. Tuo tarpu bandiniai, su 20-30 μm tarpais tarp skenavimo linijų, yra labiau linkę pasidengti bioplėvele. Tačiau galima išvelgti, kad ant pačių kvaziperiodinių struktūrų šios plėvelės yra mažiau arba ji plonesnė negu tarpuose (sprendžiama iš optinio kontrasto nuotraukose). Šiuo atveju mažiausiai bioplėvelės formuojasi ant bandinio kuris paveiktas su didžiausiu tarpu tarp skenavimo linijų.



**62 pav.** 160 mW galia ir 1000 imp/mm paveiktų bandinių su DTA:SiO<sub>x</sub> danga optinio mikroskopo nuotraukos prieš ir po bioplėvelės formavimo tyrimo

### 3.5. Paviršiaus analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

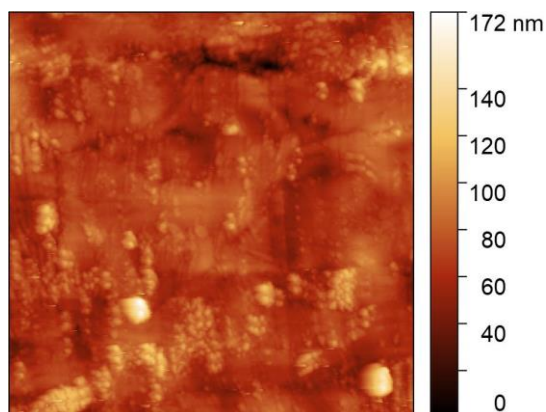
Kadangi DTA:SiO<sub>x</sub> kompozitas yra skaidrus regimajai šviesai, todėl žiūrint į bandinį pro optinį mikroskopą nesimato dangos paviršiaus. Kaip galima matyti iš optinio mikroskopo nuotraukų (53 pav)) bandiniai įgauna mėlyną atspalvį ir yra matomos kvaziperiodinės struktūros po danga. Buvo neaišku ar kvaziperiodinių struktūrų reljefas išlieka dangos paviršiuje, nes vilgymo kampo matavimai neparodė geresnių rezultatų lyginant tik su kvaziperiodinėmis struktūromis be dangos. Norint pažiūrėti skaidrios dangos paviršių puikiai pasitarnavo skenuojantis elektroninis mikroskopas, nes šis mikroskopas naudoja elektronų spindulį ir turi daug aukštesnę skiriamąją gebą nei optinis mikroskopas. Bandinio SEM nuotraukos, prieš dangos užgarinimą ir po jo, pateiktos 63 paveiksle. Nuotraukose matyti, kad apačioje esančių kvaziperiodinių struktūrų reljefas išlieka padengus paviršių danga.



**63 pav.** Bandinio, paveikto 160 mW ir 1000 impulsų tankiu, SEM mikrofotografijos a) be dangos, b) su danga

### 3.6. Paviršiaus morfologijos analizė atominių jėgų mikroskopu

Iš pradžių buvo atlikta nepaveikto plieno paviršiaus analizė, kad vėliau būtų galima palyginti su paveiktų bandinių paviršiais. Nepaveikto plieno 2D paviršiaus nuotrauka pateikta 64 paveiksle. Matyti, kad paviršius yra gana lygus ir maksimalus aukščių skirtumas yra 172 nm kas galėtų būti dėl nešvarumų ant paviršiaus.



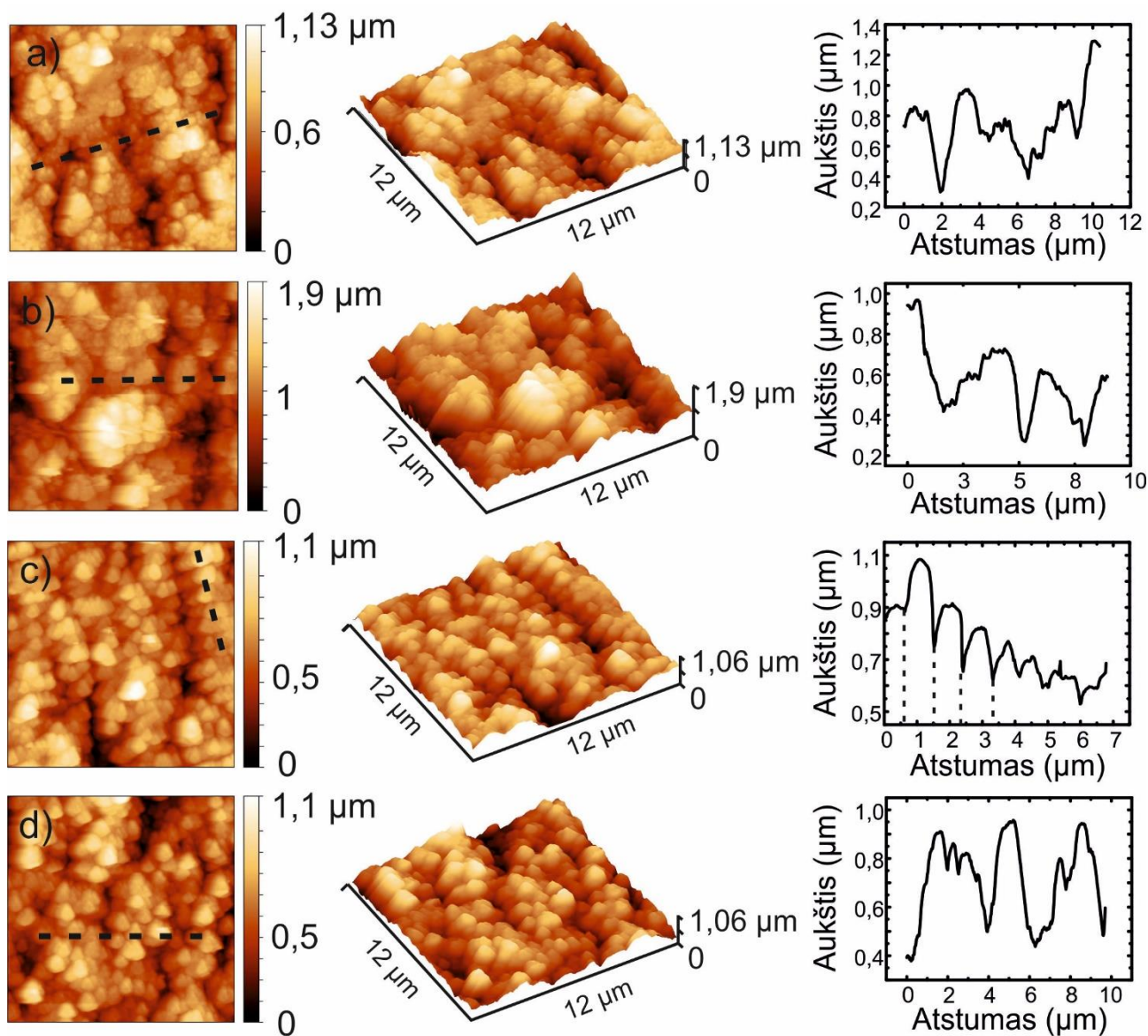
**64 pav.** Nepaveikto plieno paviršiaus vaizdas



Iš ankstesnių eksperimentų išsiaiškinus, kad vilgymo kampas didėja mažėjant tarpams tarp skenavimo linijų, tai su atominių jėgų mikroskopu (AJM) buvo analizuojami su mažesniu tarpu tarp linijų daryti bandiniai. Šie bandiniai buvo daryti naudojant tas pačias galias (80 ir 160 mW), tuos pačius impulsų tankius (1000 ir 2000 p/mm) tačiau buvo naudojamas 1  $\mu\text{m}$  tarpas tarp skenavimo linijų. Šių bandinių AJM gauti vaizdai pateikti 65 paveiksle. 65 paveiksle a) yra pavaizduotas bandinys paveiktas 2000 impulsų tankiu ir 80 mW galia. Vaizduose matyti, kad paviršius yra šiurkštus. Iškilimų aukštis siekia 1,13  $\mu\text{m}$ , tačiau tvarkingų kvaziperiodinių struktūrų išvelgti negalime. 65 paveiksle b) bandinys buvo paveiktas 2000 impulsų tankiu ir 160 mW galia. Čia taip pat matomas šiurkštus paviršius, kurio maksimalus aukščių skirtumas yra 1,9  $\mu\text{m}$ . Vietomis galima išvelgti gilesnes vietas ir manyti, kad tai yra kažkokios kvaziperiodinės struktūros, tačiau jų periodas (3,5  $\mu\text{m}$ ) yra per didelis nuo norimų LIPSS. 65 paveiksle c) bandinys buvo paveiktas 1000 impulsų tankiu ir 80 mW galia. Šio bandinio paviršius taip pat yra šiurkštus, tačiau krašte galima išvelgti pasikartojančiai banguotą paviršių. Profilyje pagal punktyrinę liniją galima matyti, kad šių struktūrų periodas yra 0,9  $\mu\text{m}$ . Tai atitinka žemo erdvinio dažnio LIPSS – LSFL. Tačiau šių struktūrų gylį įvertinti sunku, nes profilio grafike matyti, kad apačia labai smaili. Tai reiškia, kad zondas yra per platus ir nepasiekė struktūrų dugno. Vertinant gylį nuo iškilimo viršaus iki susmailėjimo apačioje, tai atitiktų ~200 nm. Šie rezultatai yra panašūs į kitų mokslininkų gautus rezultatus. 65 paveiksle d) pavaizduotas paviršiaus reljefas bandinio paveikto 1000 impulsų tankiu ir 160 mW galia. Vėlgi paviršius yra šiurkštus. Nelygumų aukštis siekia 1,06  $\mu\text{m}$ . Šiame bandinyje nesimato tvarkingų kvaziperiodinių struktūrų su tam tikru periodiškumu.

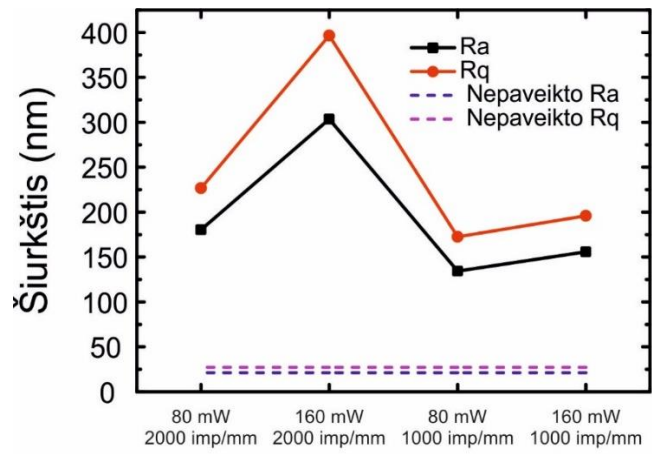
Kadangi šiuose bandiniuose su 1  $\mu\text{m}$  tarpu tarp skenavimo linijų, kvaziperiodinės struktūros buvo pastebėtos tik ant mažiausiais (1000 imp/mm, 80 mW) lazerio parametrais paveikto bandinio paviršiaus, tai rodo, kad didėjant impulsų persidengimui reikalinga mažesnė galia norint gauti tvarkingas kvaziperiodines struktūras. Vienos linijos plotis arba lazerio spindulio skersmuo yra 16  $\mu\text{m}$ , tad praskenavus paviršių viena linija ir pastūmus lazerio spindulį per 1  $\mu\text{m}$ , didelė dalis paviršiaus jau būna paveikta prieš tai skenuotas linijos. Jau atsiradę paviršiaus nelygumai daro įtaką kitų plazmoninių bangų sklidimui ir todėl matomos struktūros nėra tvarkingos.





**65 pav.** 2D, 3D bandinių paviršiaus vaizdai ir aukščio profilis palei punktyrinę liniją. Bandinių poveikio sąlygos: a) 2000 p/mm, 80 mW, b) 2000 p/mm, 160 mW, c) 1000 p/mm, 80 mW, d) 1000 p/mm, 180 mW

Gautų šiurkštumo verčių grafikas pateiktas 66 paveiksle. Matyti, kad lazeriu paveiktų bandinių šiurkštumas padidėja net keliais kartais. Nepaveikto plieno Ra ir Rq vertės yra lygios atitinkamai 21 ir 27 nm. Didžiausias šiurkštumas buvo gautas bandinio, paveikto didžiausiais lazerio parametrais (160 mW, 2000 imp/mm), kurio Ra ir Rq vertės yra lygios 300 ir 400 nm atitinkamai. Mažėjant galiai arba impulsų tankiui, mažėja ir paviršiaus šiurkštumo vertės.



Fabrikavimo parametrai

66 pav. Šiurkščio priklausomybė nuo fabrikavimo parametru

## Išvados

1. Parinkus 1030 nm bangos ilgio femtosekundinio lazerio spinduliuotės šaltinį bei pluošto skenavimo greitį nerūdijančio plieno paviršiuje buvo suformuotos kvaziperiodinės struktūros statmenos lazerio poliarizacijai, o jų periodas buvo artimas lazerio bangos ilgiui (~800 – 900 nm).
2. Kvaziperiodinės struktūros suformuotos naudojant 448 mJ/cm<sup>2</sup> ir 2000 imp./mm padidino plieno vilgymo kampą nuo 47° iki 131°.
3. Deimanto tipo anglies legiruotos SiO<sub>x</sub> (DTA:SiO<sub>x</sub>) kompozitinės dangos nusodinimas ant nepaveikto nerūdijančio plieno padidino jo vilgymo kampą iki 87°, tačiau ant kvaziperiodinėmis struktūromis modifikuoto nerūdijančio plieno nusodinus DTA:SiO<sub>x</sub> 60 nm storio dangą, pasiekta 126° vertė, kuri buvo mažesnė nei užregistruota analogiškomis struktūroms be šios dangos (131°).
4. Lazериu paveiktų bei DTA:SiO<sub>x</sub> danga padengtų paviršių analizė skenuojančiu elektronų mikroskopu parodė, kad periodinių struktūrų reljefas išlieka ir užgarinus dangą, tačiau galima tikėtis, jog danga sumažina paviršiaus šiurkštumą dėl ko 5° sumažėjo vilgymo kampas.
5. Biotaršos imitavimo stende kietajame vandenyje eksponuotų paviršių paviršiaus apsinešimą kalkėmis labiausiai sumažina kvaziperiodinių struktūrų suformuotų mažiausiais tirtu poveikio lazerio parametrais (224 mJ/cm<sup>2</sup>, 1000 imp/mm, 30 μm tarpais tarp skenavimo linijų) bei DTA:SiO<sub>x</sub> kompozitinės dangos derinys. Šiuo atveju vilgymo kampas buvo 92°.
6. Biotaršos imitavimo stende bakterijų suspensijoje eksponuojant paviršius buvo nustatyta, kad bioplėvelių formavimuisi atspariausi yra analogiškomis sąlygomis kaip ir tiriant apkalkėjimą lazериu paveikti bandiniai su kompozitine DTA:SiO<sub>x</sub> danga. Šiuo atveju pastebėta, kad mikroorganizmai neformuoja bioplėvelės ant kvaziperiodinėmis struktūromis modifikuotų nerūdijančio plieno sričių.

## Literatūros sąrašas

- [1] S. J. Marshall, S. C. Bayne, R. Baier, A. P. Tomsia, ir G. W. Marshall, „A review of adhesion science“, *Dent. Mater.*, t. 26, nr. 2, p. e11–e16, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.157>.
- [2] H. J. Butt, K. Graf, ir M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley, 2006.
- [3] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: [https://en.wikipedia.org/wiki/Surface\\_tension#/media/File:WassermoleküleInTröpfchen.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension#/media/File:WassermoleküleInTröpfchen.svg).
- [4] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. F. Herring, ir J. D. Madura, *General chemistry : principles and modern applications*. Upper Saddle River; New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007.
- [5] L. Li, L. Shen, G. D. Nguyen, A. El-Zein, ir F. Maggi, „A smoothed particle hydrodynamics framework for modelling multiphase interactions at meso-scale“, *Comput. Mech.*, t. 62, nr. 5, p. 1071–1085, lapkr. 2018, doi: 10.1007/s00466-018-1551-3.
- [6] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, ir D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York, NY: Springer New York, 2004.
- [7] „No Title“.
- [8] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, ir A. F. Ismail, „Contact Angle Measurements“, *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, p. 219–255.
- [9] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting#/media/File:3PhaseCoexistence.svg><https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting%23/media/File:3PhaseCoexistence.svg>.
- [10] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: [https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting#/media/File:Contact\\_angle.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting#/media/File:Contact_angle.svg).
- [11] A. Renken ir L. Kiwi-Minsker, „Microstructured Catalytic Reactors“, 2010, p. 47–122.
- [12] J. Kordilla, A. M. Tartakovsky, ir T. Geyer, „A smoothed particle hydrodynamics model for droplet and film flow on smooth and rough fracture surfaces“, *Adv. Water Resour.*, t. 59, p. 1–14, rugs. 2013, doi: 10.1016/j.advwatres.2013.04.009.
- [13] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, ir L. Limat, „Corners, Cusps, and Pearls in Running Drops“, *Phys. Rev. Lett.*, t. 87, nr. 3, p. 036102, birž. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.036102.
- [14] R. Pietschnig, „Polymers with pendant ferrocenes“, *Chem. Soc. Rev.*, t. 45, nr. 19, p. 5216–5231, 2016, doi: 10.1039/C6CS00196C.
- [15] G. Whyman, E. Bormashenko, ir T. Stein, „The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon“, *Chem. Phys. Lett. - CHEM PHYS LETT*, t. 450, p. 355–359, saus. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2007.11.033.
- [16] M. Mezera ir G. R. B. E. Römer, „Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) manufacturing by defocused laser processing“, *Proc.SPIE*, 2019, t. 10906, doi: 10.1117/12.2510004.
- [17] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, ir C. Guo, „Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals“, *J. Appl. Phys.*, t. 101, nr. 3, p. 034903, vas. 2007, doi: 10.1063/1.2432288.
- [18] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, ir A. Rosenfeld, „Femtosecond laser-induced periodic surface structures“, *J. Laser Appl.*, t. 24, nr. 4, p. 042006, rugs. 2012, doi: 10.2351/1.4712658.
- [19] T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, ir S. Hashimoto, „Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures“, *Appl. Phys. Lett.*, t. 90, nr. 15, p. 153115, bal. 2007, doi: 10.1063/1.2720709.
- [20] J. Bonse, S. Höhm, S. V Kirner, A. Rosenfeld, ir J. Krüger, „Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, t. 23, nr. 3, 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [21] P. Gregorčič, M. Sedlaček, B. Podgornik, ir J. Reif, „Formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on tool steel by multiple picosecond laser pulses of different polarizations“, *Appl. Surf. Sci.*, t. 387, p. 698–706, lapkr. 2016, doi:

- 10.1016/j.apsusc.2016.06.174.
- [22] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, ir M. Bestehorn, „Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light“, *Appl. Surf. Sci.*, t. 252, nr. 13, p. 4702–4706, bal. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.08.120.
- [23] T. Kobayashi, T. Wakabayashi, Y. Takushima, ir J. Yan, „Formation behavior of laser-induced periodic surface structures on stainless tool steel in various media“, *Precis. Eng.*, t. 57, p. 244–252, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.04.012>.
- [24] J.-W. Yao *et al.*, „High spatial frequency periodic structures induced on metal surface by femtosecond laser pulses“, *Opt. Express*, t. 20, nr. 2, p. 905, saus. 2012, doi: 10.1364/OE.20.000905.
- [25] A. Michalek *et al.*, „Sub-micron structuring/texturing of diamond-like carbon-coated replication masters with a femtosecond laser“, *Appl. Phys. A*, t. 126, nr. 2, p. 144, vas. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-3303-4.
- [26] T. Knüttel, „Laser Texturing of Surfaces in Thin-Film Silicon Photovoltaics - A Comparison of Potential Processes“, *J. Laser Micro/Nanoengineering*, t. 8, nr. 3, p. 222–229, gruodž. 2013, doi: 10.2961/jlmn.2013.03.0007.
- [27] A. Cunha *et al.*, „Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of *Staphylococcus aureus* and biofilm formation“, *Appl. Surf. Sci.*, t. 360, p. 485–493, saus. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.102.
- [28] J. Bonse *et al.*, „Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications“, *Appl. Phys. A*, t. 117, nr. 1, p. 103–110, spal. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8229-2.
- [29] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=6736>.
- [30] T. Tamulevičius *et al.*, „Micromachining and validation of the scanning acoustic microscope spatial resolution and sensitivity calibration block for 20–230 MHz frequency range“, *Microscopy*, t. 65, nr. 5, p. 429–437, spal. 2016, doi: 10.1093/jmicro/dfw027.
- [31] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=6724>.
- [32] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=6737>.
- [33] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=9117>.
- [34] „No Title“. [Interaktyvus]. Available at: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=6743>.