



МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ

С. Кудряшов, Физический институт
им. П. Лебедева РАН, Москва; sikudr@lebedev.ru;
Ю. Колобов, Белгородский государственный
университет, Белгород, kolobov@bsu.edu.ru;
А. Лигачев, Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия; carbin12@ya.ru

Фемтосекундное лазерное текстурирование (ФЛТ) поверхности медицинских титановых сплавов позволяет существенно модифицировать смачиваемость, коррозионные свойства, биосовместимость и биоактивность материалов. В текстурировании поверхности, реализуемом при мягкой фокусировке излучения, участвуют разные механизмы – плазмонно-интерференционные, нанооткольные и микрофрагментационно-абляционные. В статье представлен обзор результатов оригинальных исследований, продемонстрированных на масштабах от 0,06 до 30 мкм и более.

Для титановых материалов медицинского назначения большое значение помимо объемных механических и химических характеристик имеют поверхностные топографические характеристики (текстура рельефа). Они существенно влияют на смачиваемость, коррозионные свойства, биосовместимость и биоактивность материалов [1, 2]. Интерес для исследователей представляют как наномасштабные, так и микромасштабные текстуры, которые определяют, соответственно, поверхностную энергию/смачиваемость [3] и биосовместимость поверхности титана. Как известно, технологии создания таких мультимасштабных текстур основаны на использовании ряда методов, в их числе: плазменное и ионно-плазменное напыление, воздействие пучками заряженных частиц, различные абразивные обработки с разными масштабами зерна абразива и другие [4], а также лазерные методы поверхностного

MULTI-SCALE FEMTOSECOND LASER TEXTURING AND CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE OF MEDICAL TITANIUM IMPLANTS

S. Kudryashov, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow; sikudr@lebedev.ru;
Y. Kolobov, Belgorod State University, Belgorod, kolobov@bsu.edu.ru;
A. Ligachev, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; carbin12@ya.ru

Femtosecond laser texturing (FLT) of the surface of medical titanium alloys allows considerable modification of wettability, corrosive characteristics, biocompatibility and bioactivity of materials. Different mechanisms are involved into the surface texturing realized upon the weak radiation focusing: plasmonic-interference, nano-slabbing and microfragmentation-ablation mechanisms. The article represents overview of the results of original research demonstrated on the scales of 0.06 μm to 30 μm and higher.

Besides volumetric mechanical and chemical characteristics, surface topographic characteristics (relief texture) have great significance for the titanium materials used for medical purposes. They considerably influence on the wettability, corrosive characteristics, biocompatibility and bioactivity of materials [1, 2]. Nano-scale and micro-scale textures, which describe the surface energy/wettability [3] and biocompatibility of titanium surface respectively, are of great interest for the researchers. As it is known, technologies for the formation of such multi-scale textures are based on the use of the several methods including plasma and ion-plasma spraying, impact of charged particle beams, different abrasive treatments with different scales of abrasive grain etc. [4] as well as laser methods of the surface nano- and micro-structuring [5-10]. At the same time, femtosecond laser texturing (FLT) of titanium and its alloys with the removal (ablation) of the material gives ample opportunities for the prototyping of prospective surface textures for laboratory research [11-16]. Unique characteristics of

нано- и микроструктурирования [5-10]. Вместе с тем широкие возможности для прототипирования перспективных поверхностных текстур для лабораторных исследований предоставляет фемтосекундное лазерное текстурирование (ФЛТ) титана и его сплавов с удалением (абляцией) материала [11-16]. При этом используют уникальные характеристики фемтосекундного лазерного излучения – высокую пиковую мощность при умеренной энергетике лазерных импульсов. Такое сочетание образуется благодаря ультракороткой длительности импульсов. Использование лазеров, генерирующих ультракороткие импульсы (УКИ), открывает доступ к важным экспериментальным возможностям:

- электромагнитно-силовой подстройке оптических характеристик материала в течение возбуждающего УКИ [13, 17-18];
- поглощению энергии лазерного излучения без влияния абляционного лазерного факела [19];
- абляции, проходящей на временах, сопоставимых с временем электрон-решеточной термализации [19], что приводит к малой глубине прогрева мишени на момент абляционного удаления материала [20], (это очень важно для

the femtosecond laser radiation are used for it: high peak power at the moderate energy of ultrashort laser pulses (USP) due to their ultrashort duration. It offers important experimental opportunities:

- Electromagnetic-power adjustment of the material optical characteristics during exciting USP [13, 17-18];
- Absorption of the laser radiation energy without the impact of ablation laser torch [19];
- Ablation occurs at the times comparable with the time of electron-lattice thermalization [19] resulting in the low depth of target warming up at the moment of the material ablation removal [20] and it is very important for the elimination of annealing of nano- and sub-microcrystalline titanium materials.

Use of the listed opportunities implemented under different conditions of laser action demonstrated interesting results. In this paper representing the overview of the results of original research, results of FLT of the surface of biomedical titanium materials at nano-, submicro-, micro- and multi-scales, which were obtained by the authors and their colleagues, are given. Studies were carried out using the following



Рис.1. Фемтосекундная лазерная система на базе титан-сапфировой активной среды Старт-248 М, Авеста-Проект: слева – трехмодульная титан-сапфировая фемтосекундная лазерная система из генератора и стретчера импульсов (на переднем плане), регенеративного и многопроходового усилителя (в центре), компрессора импульсов (вдали); справа – генератор второй и третьей гармоник на выходе компрессора (вдали) с компактным спектрометром для контроля спектров гармоник (в центре) и автокоррелятора (на переднем плане)
Fig. 1 Femtosecond laser system based on titanium-sapphire active medium Start-248 M, Avesta-Project: on the left – three-unit titanium-sapphire femtosecond laser system consisting of generator and stretcher of pulses (on the front), regenerative and multiple-line amplifier (in the center), pulse compressor (far off); on the right – generator of the second and third harmonics at the compressor discharge (far off) with compact spectrometer for the control of harmonic spectrums (in the center) and autocorrelator (on the front).



Рис.2. Волоконная фемтосекундная лазерная система (Satsuma, Amplitude Systemes): сверху – на оптическом столе с оптическим защитным экраном, в середине справа – компьютерное управление лазером, внизу слева – блок из усилителя, компрессора и акустооптического модулятора; внизу справа – генератор высших гармоник
Fig. 2 Fiber femtosecond laser system (Satsuma, Amplitude Systemes): on the top – on optical table with optical protective screen; in the center, on the right – computer control of laser; at the bottom, on the left – unit consisting of amplifier, compressor and acoustic-optical modulator; at the bottom, on the right – generator of higher harmonics.

исключения отжига нано- и субмикрористаллических титановых материалов).

Использование перечисленных возможностей, реализуемых в различных режимах лазерного воздействия, показало интересные результаты. В настоящей работе, представляющей собой обзор оригинальных исследований, приведены результаты ФЛТ поверхности биомедицинских титановых материалов на нано-, субмикро-, микро- и мультимикромасштабах, полученные авторами и их коллегами. Исследования проводились с использованием: стандартной лабораторной фемтосекундной лазерной системы на базе титан-сапфировой активной среды (Старт-248 М, Авеста-Проект: длина волны лазерной генерации – 744 нм, ширина на полувысоте – 12 нм, длительность импульса на полувысоте – 110 фс, энергия в TEM₀₀-режиме – до 8 мДж, частота следования – 10 Гц), пригодной для микроскопической демонстрации ФЛТ-эффекта (рис.1) – уникальной фемтосекундной лазерной системы с активной средой на базе волокна, легированного иттербием (Satsuma, Amplitude Systemes: длина волны лазерной генерации – 1030 нм, ширина на полувысоте – 5 нм, длительность импульса на полувысоте – 300 фс, энергия в TEM₀₀-режиме – до 10 мкДж, частота следования – 0-1 МГц), обладающей многократно более высокой средней мощностью излучения и потому предназначенной для прототипирования перспективных текстур на площадях в несколько квадратных сантиметров и более (рис.2). ФЛТ осуществлялось слабофокусированными УКИ (линза из стекла К-8 с фокусным расстоянием 70 мм) в режиме сканирования мишеней титановых материалов, расположенных на моторизованной трехмерной трансляционной платформе, с варьированием экспозиции (числа УКИ, падающих в точку) мишени (рис.3).

Суб-100-нанометровые (в общем случае – субволновые) поверхностные нанорешетки с аномальной (рис.4а) или нормальной (рис.4в,г) ориентацией (штрихи параллельны или перпендикулярны вектору поляризации) возникают при слабо подпороговых (по плотности энергии УКИ) условиях многоимпульсной ФЛТ. В то же время как выше порога структурирования поверхности (появления решеток) нормальные решетки на поверхности титана имеют почти на порядок большие периоды, а именно 0,45–0,6 мкм [13] (рис. 4б). Аномальные нанорешетки представляют собой штрихи из полых нанопичков или гребешков (рис.1) [15], как и в случае алюминия [21], возникающих вследствие незаконченной откольной абляции [19]. Субволновые нанорешетки возникают благодаря эффективному возбуждению поверхностного плазмонного резонанса [22] (см. расчеты для

instruments: 1) standard laboratory femtosecond laser system based on titanium-sapphire active medium (Start-248 M, Avesta-Project: laser generation wavelength – 744 nm, width at half-height – 12 nm, pulse duration at half-height – 110 fs, energy in TEM₀₀-mode – up to 8 mJ, repetition frequency – 10 Hz) (Fig. 1) suitable for the microscopic demonstration of FLT effect, and 2) unique femtosecond laser system with the active medium based on ytterbium-doped fiber (Satsuma, Amplitude Systemes: laser generation wavelength – 1030 nm, width at half-height – 5 nm, pulse duration at half-height – 300 fs, energy in TEM₀₀-mode – up to 10 μJ, repetition

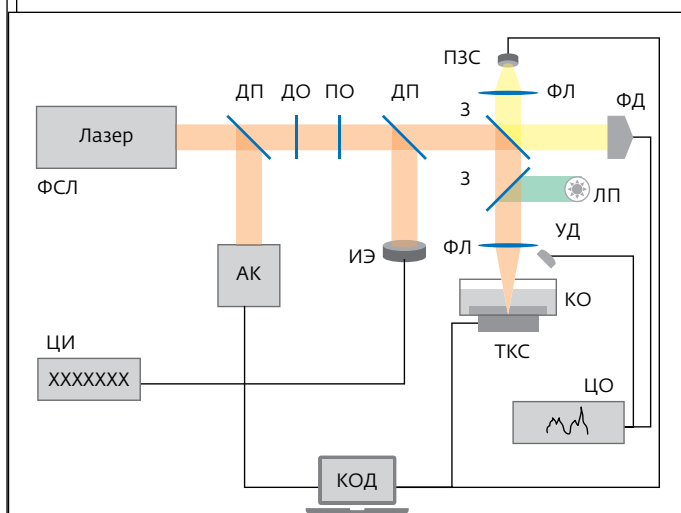


Рис.3. Схема экспериментальной установки для фемтосекундной лазерной записи наноструктур: ФЛС – фемтосекундная лазерная система, ДП – делитель пучка, АК – автокоррелятор, ДО, ПО – дифракционный и поляризационный ослабители энергии, ИЭ – пьезоэлектрический измеритель энергии, З – зеркало, ФЛ – фокусирующие линзы, ПЗС – видеокамера для визуализации поверхности, ФД – быстрый фотодиод для запуска осциллографа, ЛП – лампа подсветки, КО – пластиковая кювета с образцом, ЦО – цифровой осциллограф, УД – ультразвуковой датчик, ТКС – трехкоординатный моторизованный столик с компьютерным управлением, КОД – компьютер для обработки данных, ЦИ – цифровой индикатор

Fig. 3 Scheme of experimental unit for femtosecond laser record of nanostructures: FLS – femtosecond laser system; BS – beam splitter; AC – autocorrelator; DA, PA – diffraction and polarization attenuators of energy; EM – pyroelectric energy meter; M – mirror; FL – focusing lens; PZS – video camera for surface visualization; PD – fast photodiode for oscilloscope start; IL – illumination lamp; CS – plastic cell with the sample; DO – digital oscilloscope; US – ultrasonic sensor; TCT – three-coordinate motorized table with computer control; CDP – computer for data processing; DI – digital indicator

алюминия в работе [23]). Это способствует распространению и взаимной интерференции встречных коротковолновых и интенсивных поверхностных плазмонов [24] с формированием стоячей продольной электромагнитной волны. Эффект приводит к уменьшению периода решеток вдвое. Развита наномасштабная текстура поверхности ведет к увеличению поверхностной энергии материала, из-за чего существенно улучшается ее смачиваемость – измеренные после плазменной очистки контактные углы составляют около 10° или менее.

Аналогично, субволновые поверхностные нанорешетки с нормальной ориентацией и периодом около 100 нм возникают при многоимпульсной ФЛТ влажной поверхности титана [11] (рис.5) и других материалов при сильно превышенных надпороговых условиях (по плотности энергии УКИ). По-видимому, причина этого также кроется в эффективном возбуждении поверхностного плазмонного резонанса [22]. В данном случае генерация нанорешеток рельефа поверхности протекает более эффективно благодаря нелинейно-оптической генерации в слое жидкости отдельных гармоник и широкополосного интенсивного "белого" излучения фемтосекундной длительности (суперконтинуума) [23]. Излучение, генерируемое суперконтинуумом, поддерживает возбуждение поверхностного плазмонного резонанса даже при существенном изменении оптических постоянных титана в течение возбуждающего УКИ. Высокие пиковые мощности УКИ требуются для создания в жидком слое (еще до линейного фокуса УКИ) множества световых микрофиламентов с высокой интенсивностью электромагнитного излучения и эффективным протеканием нелинейно-оптических процессов [23]. Супергидрофильная наномасштабная текстура, созданная в данном режиме, также развита. Она более выражена при высоких (рис. 5а,б), чем при низких (рис. 5в,г) экспозициях. Отметим, что плазменная очистка перед измерениями смачиваемости *in situ* не требуется ввиду отсутствия загрязнений поверхности гидрофобными агентами из окружающей среды.

Напротив, при многоимпульсном ФЛТ сухой поверхности титана (при условиях возникновения УКИ с сильно надпороговыми значениями плотности энергии) возникают квазирегулярные массивы высококонтрастных микроконусов с характерным расстоянием около 5 мкм (рис.6). Эти выводы сделаны согласно данным фурье-анализа.

Вершины микроконусов находятся примерно на уровне исходной поверхности (рис.6б), а сами

frequency – 0.1 MHz) (Fig. 2) having multiply higher mean radiation power and thus intended for the prototyping of prospective textures on the areas of several square centimeters and higher. FLT was performed by the weakly-focused USPs (lens of glass K-8 with the focal distance of 70 mm) under the conditions of scanning of titanium material targets located on motorized three-dimensional translation platform with the target exposure variation (number of USPs which are incident at the point) (Fig. 3).

Sub-100-nanometer (in general case – sub-wave) surface nano-gratings with the abnormal (Fig. 4a) or normal (Fig. 4c, 4d) orientation (marks are parallel

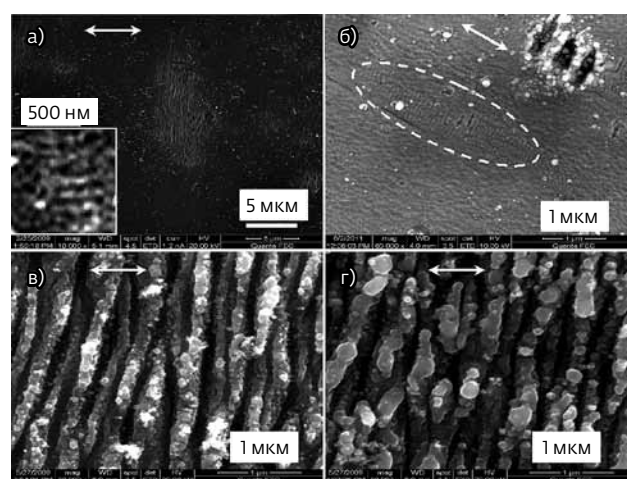


Рис.4. Нанорешетки, созданные на сухой поверхности титана при околпороговом ФЛТ с использованием титан-сапфирового лазера (поляризация УКИ показана двухсторонней стрелкой): а – канавки (в центре), окруженные по периферии поперечными линиями из полых нанопичков (на вставке), следующие с периодом около 60 нм; б – субмикронные решетки нормальной ориентации (штрихи перпендикулярны поляризации) с периодом около 500 нм (для сравнения); в – нормальные нанорешетки с периодом около 80 нм (в центре) и субмикронные решетки с периодом около 500 нм (вверху); г) нормальные субволновые решетки с периодом 200–250 нм (СЭМ-снимки получены с разным увеличением)

Fig. 4 Nano-gratings formed on titanium dry surface upon near-threshold FLT using titanium-sapphire laser (polarization of USP is shown by double-headed arrow): a – grooves (in the center) surrounded by diametric lines of hollow nano-spikes (on attachment) along periphery repeating with the period of about 60 nm; b – sub-micron gratings with the normal orientation (marks are perpendicular to polarization) and period of about 500 nm (for comparison); c – normal nano-gratings with the period of about 80 nm (in the center) and sub-micron gratings with the period of about 500 nm (on the top); d – normal sub-wave gratings with the period of 200-250 nm (SEM-photographs were obtained with different magnifications).

микроструктуры спонтанно растут за счет интенсивной фрагментационной неоднородной ближнеполюсной абляции по периферии конуса [16]. Ее стимулирует оптическая дифракция УКИ на конусе при попадании аспектного отношения геометрических параметров конуса (высота/диаметр основания) в определенный диапазон. Как результат – максимальный диаметр конусов коррелирует с изменением длины волны лазерного излучения (меньше – для УФ УКИ [16]). А абляция их периферии может проникать очень глубоко (рис.6г). Вместе с тем, глубина прогрева поверхностного слоя под действием УКИ даже в условиях интенсивной абляции материала с его удалением увеличивается до нескольких микрометров (рис.6в). Но благодаря малой длительности импульсов глубина проникновения оказывается субмикронной – порядка 0,3 мкм, что чрезвычайно важно для сохранения "объемной" нанокристаллической или субмикроструктурной структуры поверхностного слоя титанового материала. Потому что уникальные механические свойства титанового материала связаны с этой структурой [1, 4].

В случаях, когда необходимо обеспечить сверхдифракционные масштабы поверхностных текстур,

or perpendicular to polarization vector) occur under the weak subthreshold (by the density of USP energy) conditions of multi-pulse FLT. And above the threshold of surface structuring (occurrence of gratings) normal gratings on the titanium surface have periods which are greater by an order and equal to 0.45-0.6 μm [13] (Fig. 4b). Abnormal nano-gratings represent marks of hollow nano-spikes or crests (Fig. 1a) [15] as in the case with aluminum [21] occurring as the result of unfinished slabbing ablation [19]. Sub-wave nano-gratings occur due to the efficient excitation of the surface plasmonic resonance [22] (see calculations for aluminum in the paper [23]). It favors the distribution and mutual interference of opposite short-wave and intense surface plasmons [24] with the formation of the stationary longitudinal electromagnetic wave. Effect causes the reduction of grating period in half. Developed nano-scale surface texture results in the increase of the material surface energy and for this reason its wettability is considerably improved; contact angles measured after the plasma cleaning are approximately 10° or lower.

By analogy, sub-wave surface nano-gratings with the normal orientation and period of about 100 nm

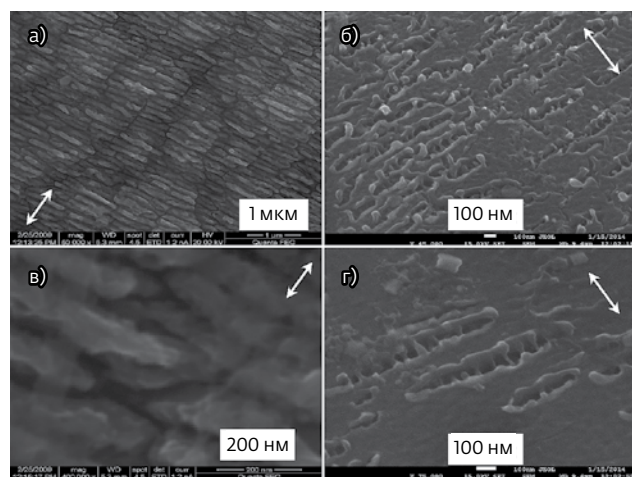


Рис.5. Нанорешетки в виде канавок, созданных на влажной поверхности титана при сильно надпороговом ФЛТ с использованием титан-сапфирового лазера (поляризация УКИ показана двухсторонней стрелкой) при высокой (а,б) и низкой (в,г) экспозиции (СЭМ-снимки получены с разным увеличением)

Fig. 5 Nano-gratings in the form of grooves created on wet titanium surface upon strong-suprathreshold FLT using titanium-sapphire laser (USP polarization is shown by two-headed arrow) at high (a, b) and low (c, d) exposure (SEM-photographs were obtained with different magnifications).

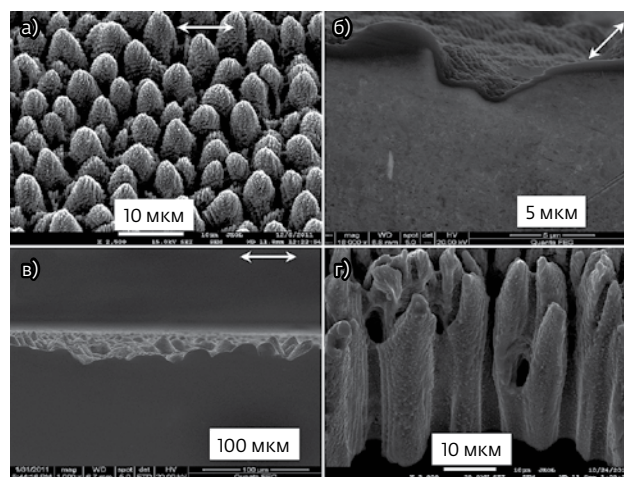


Рис.6. Упорядоченные массивы микроконусов, созданные на сухой поверхности титана при сильнонадпороговом ФЛТ с использованием титан-сапфирового лазера (поляризация УКИ показана двухсторонней стрелкой): а – вид под углом 45°; б, в – шлиф образца, рассмотренный сбоку при разном увеличении; г – массив микроконусов в фольге толщиной 30 мкм (СЭМ-снимки)

Fig. 6 Ordered arrays of the micro-cones created on dry titanium surface upon strong-suprathreshold FLT using titanium-sapphire laser (USP polarization is shown by two-headed arrow): a – view at the angle of 45°; b, c – sample section viewed from one side at different magnifications; d – array of micro-cones in the foil with the thickness of 30 μm (SEM photographs).



многоимпульсное ФЛТ проводят жесткофокусированными УКИ в режиме лазерного одно- или двумерного "фрезерования" последовательности канавок (рис.7). При такой технологии параметры фокусировки определяют размер канавки, а боковое смещение фокуса (или образца) – период их следования. Эффективное удаление материала со скоростью порядка 0,1 мкм/импульс в ходе сканирования поверхности происходит в рамках механизма фрагментационной абляции через гидродинамический разлет закритического флюида материала [19].

Наконец, существуют режимы, в которых можно реализовать такие условия, когда поверхность окажется или только текстурированной, или наряду с текстурированной структурой будет содержать слабо связанные с ней частицы. Эти условия можно создать, если предварительно нанести на поверхность оптически частично прозрачный слой нанокристаллического гидроксилалпатита (ГАП), а затем, сфокусировав на поверхности титана лазерный луч, менять плотность энергии УКИ. Поверхность может оказаться или только текстурированной (рис.8а), или будет нести на текстуре частично или практически полностью нанесенный слой ГАП (рис.8б,в), или же – только отдельные наночастицы ГАП, слабосвязанные с текстурированной

occur upon multi-pulse FLT of the wet surface of titanium [11] (Fig. 5) and other materials under greatly exceeded superthreshold conditions (by the density of USP energy). It appears that the reason for this also lies in the efficient excitation of the surface plasmon resonance [22]. In this case, generation of nano-gratings of the surface relief proceeds more efficiently due to the nonlinear-optical generation of individual harmonics in the liquid layer and broadband intense "white" radiation with femtosecond duration (supercontinuum) [23]. Radiation generated by supercontinuum maintains the excitation of the surface plasmonic resonance even upon the considerable variation of titanium optical constants during the exciting USP. High USP peak powers are required for the formation of many light microfilaments with high intensity of electromagnetic radiation in the liquid layer (before the linear focus of USP) and efficient proceeding of nonlinear-optical processes [23]. Super-hydrophilic nano-scale texture formed under these conditions is also developed. It is more evident upon high (Fig. 5a, 5b) than low (Fig. 5c, 5d) exposures. It should be noted that plasma cleaning before the measurements of wettability in situ is not required due to the absence of surface contamination with environmental hydrophobic agents.

поверхностью (рис.8г) [14]. О составе поверхности можно судить по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Учитывая достижения технологии лазерной наплавки и трехмерной печати, технологию нанесения ГАП можно существенно усовершенствовать.

Таким образом, текущие возможности технологии абляционного ФЛТ позволяют создавать на поверхностях медицинских титановых материалов многомасштабные поверхностные текстуры. При этом, сохраняя кристаллическую структуру отступающего вглубь поверхностного слоя даже в условиях интенсивного абляционного удаления материала на большую глубину, можно осуществлять и наплавку нанокристаллитов гидроксилапатита с целью повышения биосовместимости поверхности.

Авторы благодарят сотрудников ФИАН и НИУ "БелГУ", предоставивших материал для иллюстраций, приведенных в статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 02.G25.31.0103) и РФФИ (№ 13-02-01107).

ЛИТЕРАТУРА

1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями. – Российские нанотехнологии, 2009, т.11-12, с.69.
2. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б. и др. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования. – Нано- и микросистемная техника, 2009, т.2, с.48.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения. – Успехи химии, 2008, т.77 (7), с.619.
4. Гарифутдинова М. А., Астахов М.В., Колобов Ю.Р. и др. Методы модификации поверхностей материалов и формирования биоактивных покрытий на медицинских имплантатах (обзор). – Материаловедение, 2013, т.12, с.23.
5. Vorobyev A.Y., Guo C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. – Applied Surface Science, 2007, v.253, p.7272.
6. Tsukamoto M., Kayahara T., Nakano H., et al. Microstructures formation on titanium plate by femtosecond laser ablation. – Journal of Physics: Conference Series, 2007, v.59, p.666.

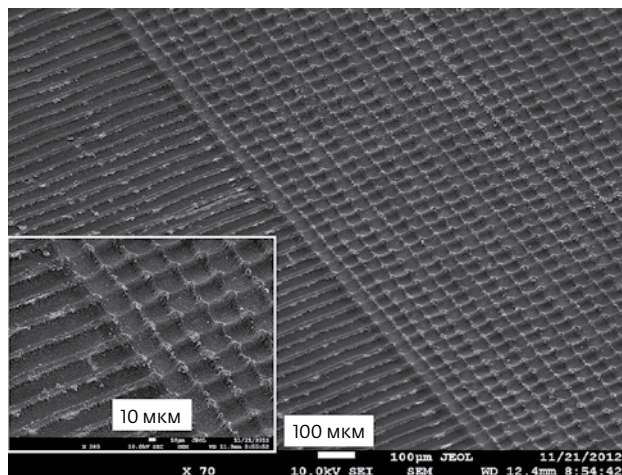


Рис.7. Одно- и двумерные последовательности микроканалов, созданные на сухой поверхности титана при сильном адпороговом ФЛТ с использованием иттербиевого волоконного лазера; на вставке: граница одно- и двумерного "фрезерования" при более высоком увеличении (СЭМ-снимок)

Fig. 7 One- and two-dimensional consequences of microgrooves created on dry titanium surface upon strong-superthreshold FLT using ytterbium fiber laser: border of one- and two-dimensional "milling" at greater magnification (SEM photograph).

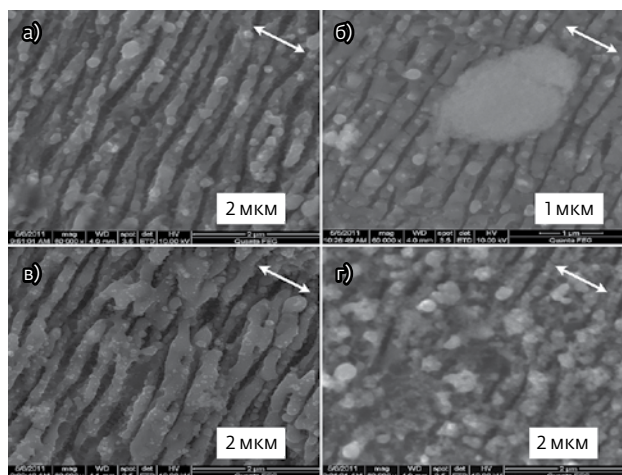


Рис.8. Поверхность титана с нанокристаллами ГАП, нанесенными на сухую поверхность с использованием титан-сапфирового лазера при различных плотностях энергии УКИ (СЭМ-снимки)

Fig. 8 Titanium surface with HAP nanocrystals applied on dry surface using titanium-sapphire laser at different densities of USP energy (SEM photographs).



7. **Oliveira V., Ausset S., Vilar R.** Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. – Appl. Surf. Sci., 2009, v.255, p.7556.
8. **Nayak B.K., Gupta M.C.** Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation. – Optics and Lasers in Engineering, 2010, v.48, p.940.
9. **Fadeeva E., Truong V.K., Stiesch M. et al.** Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation. – Langmuir, 2011, v.27, p.3012.
10. **Bonse J., Koter R., Hartelt M. et al.** Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications. – Applied Physics A, 2014, DOI 10.1007/s00339-014-8229-2.
11. **Голосов Е.В., Емельянов В.И., Ионин А.А. и др.** Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана. – Письма в ЖЭТФ, 2009, т.90, с.116.
12. **Голосов Е.В., Емельянов В.И., Ионин А.А. и др.** Модификация поверхности титана с помощью импульсного лазерного излучения фемтосекундной длительности. – Физика и химия обработки материалов, 2010, т.2, с.10.

On the contrary, quasi-regular arrays of high-contrast micro-cones with the typical distance of about 5 μm occur upon the multi-pulse FLT of dry titanium surface under greatly superthreshold conditions (by the density of USP energy) (Fig. 6). These conclusions are drawn according to the data of Fourier analysis.

Micro-cone vertexes are approximately at the level of initial surface (Fig. 6b) and micro-cones spontaneously grow at the expense of the intense fragmentation inhomogeneous near-field ablation along the cone periphery [16]. It is stimulated by the optical diffraction of USP on the cone when the aspect ratio of cone geometrics (height/diameter of basis) gets within the specified range. As a result, the maximum diameter of cones correlates with the variation of laser radiation wavelength (lower – for UV USP [16]). And ablation of their periphery can penetrate very deeply (Fig. 6d). Besides, the depth of surface layer warming up under the action of USP grows up to several micrometers even under the conditions of intense material ablation with its removal (Fig. 6c). But due to the short pulse duration the penetration depth turns out to be submicron, about 0.3 μm , which is very important for the retention of "volumetric" nano-crystalline or sub-microcrystalline structure



13. **Голосов Е.В., Ионин А.А., Колобов Ю.Р. и др.** Сверхбыстрая оптика поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных нанорешеток ее рельефа. – ЖЭТФ, 2011, т.140, с.21.
14. **Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. et al.** Femtosecond laser modification of titanium surface: direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring. – Laser Physics Letters, 2013, v.10, p.045605.
15. **Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. et al.** Sub-100-Nanometer Transverse Gratings Written by Femtosecond Laser Pulses on Titanium Surface. – Laser Physics Letters, 2013, v.10, p.056004.
16. **Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. et al.** "Heterogeneous" and "homogeneous" mechanisms of microcone formation on titanium surface under UV femtosecond laser irradiation. – Applied Physics A, 2014, DOI: 10.1007/s00339-013-8196-z.
17. **Apostolova T., Ionin A.A., Kudryashov S.I. et al.** Self-limited ionization in band-gap renormalized GaAs at high femtosecond laser intensities. – Optical Engineering, 2012, v.51 (12), p.121808.
18. **Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В. и др.** Сверхбыстрая электронная динамика поверхности кремния, возбужденной интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом. – Письма в ЖЭТФ, 2012, т.96 (6), с. 413.
19. **Ионин А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В. и др.** Термическое плавление и абляция поверхности кремния фемтосекундным лазерным излучением. – ЖЭТФ, 2013, т.143, с.403.
20. **Valette S., Audouard E., Le Harzic R. et al.** Heat affected zone in aluminum single crystals submitted to femtosecond laser irradiations. – Applied Surface Science, 2005, v.239, p.381.
21. **Ионин А.А., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е. и др.** Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия. Письма в ЖЭТФ, 2011, т.94 (4), с.289.
22. Заявка на патент РФ №2013116605 от 12.04.13. Способ формирования субдифракционной квазирегулярной одно- и двумерной нанотекстуры поверхности материалов и устройство для его осуществления/ Кудряшов С.И., Ионин А.А., Макаров С.В., П.Н. Салтуганов, Л.В. Селезнев.
23. **Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. et al.** Sunchugasheva, Femtosecond laser fabrication of sub-diffraction nanoripples on wet Al surface in multi-filamentation regime: high-harmonic effects? – Applied Surface Science, 2013, v.282, p.678.
24. **Maier S.A.** Plasmonics: Fundamentals and Applications. – Springer, 2007.

of the surface layer of titanium material because the unique mechanical properties of titanium material are connected with this structure [1, 4].

In cases when it is necessary to ensure super-diffraction scales of surface textures, multi-pulse FLT is performed by hard-focused USPs under the conditions of laser one- or two-dimensional "milling" of grooves sequence (Fig. 7). Upon such technology the focusing parameters determine the size of groove and focus (or sample) transition determines the period of their repetition. Efficient removal of the material with the rate of about 0.1 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ during the surface scanning occurs within the framework of the mechanism of fragmentation ablation through the hydrodynamic dispersion of material supercritical fluid [19].

Finally, there are modes at which it is possible to realize such conditions when the surface will be only textured or together with the textured structure it will contain loosely coupled particles. These conditions can be created if optically-partially-transparent layer of nano-crystalline hydroxylapatite (HAP) is previously applied on the surface and then focusing the laser beam on the titanium surface the density of USP energy is varied. The surface can be only textured (Fig. 8a) or have partially or almost completely applied layer of HAP (Fig. 6b, 6c) on the texture, or only certain nanoparticles of HAP loosely coupled with the textured surface (Fig. 8d) [14]. The surface content can be determined on the basis of the results of energy dispersive X-ray spectroscopy. Taking into account the achievements of overlay laser welding technology and tangible printing, the technology of HAP application can be considerably improved.

Thus, current opportunities of the technology of ablation FLT allow the formation of multi-scale surface textures on the surfaces of medical titanium materials keeping the crystalline structure of the surface layer, which becomes deeper, even under the conditions of intense considerable ablation deepening of the material as well as overlay welding of nanocrystalline particles of hydroxylapatite for the purpose of the surface biocompatibility increase.

Authors are grateful to the workers of the Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences and Belgorod State National Research University who provided the material for the illustrations given in this overview.

The work was executed with the financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 02.G25.31.0103) and Russian Foundation for Fundamental Research (No. 13-02-01107). ■