



TU Wien

Institut für Fertigungstechnik und Hochleistungslasertechnik

Masterarbeit

Nanostrukturierung von Metalloberflächen mittels Ultrakurzpulslaser

Robert Pospichal
office@robert-pospichal.at

26. April 2018

Abstract

Die Entstehung periodischer Oberflächenstrukturen bei der Bestrahlung unterschiedlicher Materialien mit Laserpulsen ist ein gut dokumentiertes Phänomen. Diese Strukturen werden als LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) bezeichnet. Üblicherweise liegt ihre Periodizität im Bereich der Wellenlänge der Laserstrahlung.

Bei der Bestrahlung mit ultra-kurzen Laserpulsen im Bereich einiger zehn Femtosekunden, wurde in den letzten Jahren eine weitere Art dieser Strukturen entdeckt, deren Periodizität deutlich unterhalb der von konventionellen LIPSS liegt. Sie werden dementsprechend als HSFL (High Spatial Frequency LIPSS), im Gegensatz zu den konventionellen LSFL (Low Spatial Frequency LIPSS) bezeichnet.

Beide Varianten verändern die Oberflächeneigenschaften der Substrate. Neben den optischen Eigenschaften wird die Benetzbarkeit der strukturierten Fläche und damit auch das Anschmutzverhalten, die Reibungseigenschaften und das Vereisungsverhalten beeinflusst.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden LIPSS, sowie nicht periodische Nanostrukturen auf Kupfer-, Messing- und Aluminium-Proben, sowie Proben aus rostfreiem Stahl hergestellt.

Ausgewählte Proben wurden anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen, elektronenmikroskopischer Aufnahmen, energiedispersiver Röntgen Analyse und anhand des Kontaktwinkels, der sich zwischen Probe und demineralisiertem Wasser einstellt, charakterisiert. Das Vereisungsverhalten ausgewählter Proben wurde beobachtet.

Auf den Probematerialien Kupfer, Messing und rostfreier Stahl konnten HSFL, teilweise mit Periodenlängen unter 100 nm erzeugt werden.

Im Zuge der Versuche mit Kupferproben wurde das Phänomen der Abhängigkeit der farblichen Erscheinung der strukturierten Proben von der Bearbeitungsrichtung entdeckt. Es konnten starke Indizien dafür gefunden, dass diese farbliche Erscheinung von den durch die Bearbeitung gebildeten Kupferoxiden abhängig ist.

english version

The formation of periodic surface structures on metals as a result of laser-irradiation is a well documented phenomenon. These structures are called LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures). Conventional LIPSS show a periodicity in the range of the wavelength of the laser radiation.

A new type of LIPSS has been identified in the recent years. These LIPSS occur only at irradiation with ultra-short laserpulses. As their periodicity is clearly below those of conventional LIPSS, they are called HSFL (High Spatial Frequency LIPSS), whereas the conventional LIPSS are called LSFL (Low Spatial Frequency LIPSS).

Both types of LIPSS modify properties of the substrate surface like optical properties, wettability of the surface and thereby the contamination behaviour as well as the friction properties and the icing behaviour.

LIPSS, as well as non periodic nanostructures have been fabricated on copper-, brass-, aluminium- and stainless steel - samples in the course of this work.

Selected samples have been analyzed by the means of lightmicroscopy, electronmicroscopy, energydispersive x-ray analysis and by measuring the contact angle, which establishes between the structured surface and demineralized water.

HSFL, partly with periods below 100 nm, have been fabricated on copper-, brass- and stainless steel - samples.

The phenomenon of the dependence of the surfaces color appearance on the machining direction was discovered. Strong indications could be found for copper oxides as the cause for the color appearance. These copper oxides have been generated during the laser treatment.

Danksagung

Besonderer Dank gilt meiner Frau Jeannette und meiner Tochter Emilia. Ohne die zahlreichen Entbehrungen, welche die beiden auf sich nahmen, wäre es mir nicht möglich gewesen, diese Arbeit zu schreiben und mein Studium abzuschließen. Wie so oft hat eine Frau bei der Verwirklichung ihrer Karriere zu Gunsten eines Mannes zurück gesteckt. Das war vielleicht im vorigen Jahrhundert selbstverständlich, in diesem sollte es das nicht mehr sein.

Außerdem bin ich meinem Betreuer, Professor Liedl, zu großem Dank verpflichtet. Die Unterstützung, die er mir zukommen ließ, ist weit über die eines normalen Betreuungsverhältnisses zu stellen. Er war jederzeit für fachliche Fragen und Diskussionen verfügbar und hat mein Wissen, nicht nur bezüglich des Forschungsgegenstandes dieser Arbeit, immens erweitert.

Darüber hinaus möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Labors für Laser und Lasergestützter Fertigung des Instituts für Fertigungstechnik und Hochleistungslasertechnik bedanken. Zahlreiche Gespräche und der laufende Austausch konnten mein Verständnis für Laserprozesse vertiefen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens	3
2.1. Laser Induced Periodic Surface Structures	3
2.1.1. LSFL	3
2.1.2. HSFL	6
2.2. Eigenschaften strukturierter Oberflächen	7
2.2.1. Benetzungsverhalten	7
2.2.2. Vereisungsverhalten	10
2.2.3. Reibungsverhalten	10
2.2.4. Optische Eigenschaften	11
3. Geräte und Versuchsaufbauten	15
3.1. Femtolaser Compact Pro	15
3.1.1. Auskopplung einzelner Pulse	16
3.1.2. Variation der Pulsenergie	18
3.2. Verfahrenanlage	21
3.3. Mikroskopie	21
3.3.1. Optisches Mikroskop Reichert Zetopan	21
3.3.2. Rasterelektronenmikroskope	23
3.4. Kontaktwinkelmessung	23
3.5. Messung der Laserleistung	24
3.6. Software	24
3.6.1. Software zur Bildanalyse	24
3.6.2. Programmiersoftware	25
4. Versuchsplanung	27
4.1. Versuche von Kietzig	27
4.1.1. Von Kietzig verwendete Proben	27
4.2. Bestimmung der Versuchsparameter	27
4.2.1. Berechnung der benötigten Spotgröße	28
4.2.2. Bestimmung der Brennfleckgröße in Abhängigkeit des Fokusabstands	28
4.2.3. Bestimmung des Einflusses der Pulszahl auf die Größe des Abtrags	29
4.2.4. Berechnung der vorhandenen Energiedichte	29
4.2.5. Berechnung der notwendigen Verfahrensgeschwindigkeit und des Zeilenabstands	32

5. Erste Versuche	33
5.1. Versuche auf Leiterplatten - Richtungsabhängigkeit	38
5.2. Versuchsauswertung	38
5.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen	40
5.2.2. Vermessung der Ripple Periode	46
5.2.3. Energiedispersive Röntgen Analyse	52
5.3. Conclusio erste Versuche	55
6. Versuche zur Variation der Pulsenergie	57
6.1. Farbliche Erscheinung	57
6.2. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop	59
6.3. Conclusio Versuche zur Variation der Pulsenergie	59
7. Versuche zur farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen	61
7.1. Untersuchungen in Samara	61
7.2. Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop	63
7.3. Conclusio Versuche zur farblichen Erscheinung	65
8. Versuche ohne Relativbewegung	67
8.1. Erste Versuchsreihe ohne Relativbewegung	67
8.1.1. Conclusio der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	69
8.2. Zweite Versuchsreihe ohne Relativbewegung	71
8.2.1. Ergebnis	71
8.2.2. Conclusio der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	77
9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen	81
9.1. Flächige Strukturierung von Messing	81
9.1.1. Ergebnisse der flächigen Strukturierung von Messing	81
9.2. Flächige Strukturierung einer Aluminiumlegierung	82
9.2.1. Ergebnisse der flächigen Strukturierung von Aluminium	82
9.3. Flächige Strukturierung von rostfreiem Stahl	84
9.3.1. Versuchsreihe V2A-1	84
9.3.2. Versuchsreihe V2A-2	86
9.3.3. Versuchsreihe V2A-3	88
9.4. Versuche zur Messung des Kontaktwinkels und Beobachtung des Vereisungsverhaltens	89
9.4.1. Kontaktwinkelmessung	91
9.5. Vereisungsverhalten der Proben	93
9.6. Conclusio Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen	93
10. Zusammenfassung und Ausblick	97
10.1. Zusammenfassung	97

10.2. Ausblick	98
10.2.1. Oberflächenstrukturen	98
10.2.2. Hydrophobes Verhalten	99
10.2.3. Erklärungsmodell	100
A. Anhang	101
A.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Versuchsreihe 2	101
A.2. Versuchsaufbauten und -verfahren	104
A.2.1. Kontaktwinkelmessung	104
A.3. Protokolle	107
A.3.1. EDX-Messungen	107
A.4. Veröffentlichungen	118
A.5. Programmcode	125
A.5.1. Scilab Programm zur Berechnung der Rippleperiode mittels FFT .	125
B. Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Die Fabrikation periodische Oberflächenstrukturen in der Größenordnung einiger hundert Nanometer ist seit Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten in verschiedensten wissenschaftlichen Disziplinen.

Ein Grund dafür ist, dass mit Hilfe von Nanostrukturen grundlegende physikalische Eigenschaften von Oberflächen verändert werden können. Dies kann optische Eigenschaften, wie das Absorptions- und Reflexionsverhalten, mechanische Eigenschaften, wie das Reibungsverhalten, oder die Oberflächenenergie und damit das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten betreffen. In weiterer Folge kann damit das Anschmutzverhalten und unter Umständen auch das Vereisungsverhalten beeinflusst werden.

Mögliche industrielle Anwendungen sind vielfältig. Beispiele hierfür sind wasser- und schmutzabweisende Oberflächen, vereisungsfreie Oberflächen, Oberflächen mit einstellbarer Reibung, Oberflächen mit wellenlängenabhängiger Absorption und Reflexion und vieles mehr.

Die in dieser Arbeit mittels Laser hergestellten periodischen Strukturen (LIPSS - Laser Induced Periodic Surface Structures) sind seit vielen Jahrzehnten Forschungsgegenstand. In den letzten Jahren wurde durch den Einsatz immer kürzerer Laserpulse eine neu Form dieser Strukturen entdeckt, die mit dem bislang gültigen Entstehungsmodell nicht erklärbar sind und deren Eigenschaften noch nicht vollständig erforscht sind.

Diese neuartigen LIPSS konnten bisher sowohl auf Metallen, als auch auf Halbleitern und Nichtleitern erzeugt werden. Die Menge an Publikationen bezüglich der Strukturierung von Metallen ist jedoch ungleich geringer. Es scheint, als ob die Fabrikation umso schwieriger ist, beziehungsweise umso kürzere Laserpulse erfordert, je Leitfähiger das Substrat ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war zum Einen die Erzeugung von LIPSS und vor allem der neuartigen LIPSS auf verschiedenen Metallen und zum Anderen auch der Versuch der Quantifizierung der Veränderung der Materialeigenschaften. Als Ausgangsmaterial wurde aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit reines Kupfer gewählt.

2. Stand des Wissens

2.1. Laser Induced Periodic Surface Structures

Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS, auch Ripples genannt) sind wellenartige Oberflächenmodifikationen, die bei der Bestrahlung einer Oberfläche mit linear polarisierter Laserstrahlung entstehen. Die Bestrahlungsintensität liegt dabei im Bereich der materialspezifischen Zerstörschwelle [60]. LIPSS können sowohl auf Metallen [27, 28, 30, 72], Halbleitern [2, 20, 21, 33, 38, 48], als auch Dielektrika [63] hergestellt werden.

Bei den referenzierten Quellen handelt es sich um fundamentale Publikationen. In diesen frühen Arbeiten in den 1970er und 1980er Jahren wurden Laserquellen mit Wellenlängen von 530 nm bis 10600 nm, mit Pulsdauern von Pikosekunden bis hin zu kontinuierlicher Emission verwendet. Daraus resultierten Ripples mit einer Periodizität im Bereich der Wellenlänge der Laserstrahlung. Sie werden mittlerweile als LSFL (Low Spatial Frequency LIPSS) bezeichnet. Abbildung 2.1 zeigt typische LIPSS auf einer Kupferprobe.

Ripples mit einer Periodenlänge, die deutlich kleiner als die Wellenlänge der Laserstrahlung ist, werden HSFL (High Spatial Frequency LIPSS) genannt. Diese Form der Ripples wurde mit der Entwicklung von Ultrakurzpulslasern bekannt und erstmals von Yasumaru [70] dokumentiert.

Zur Unterscheidung der beiden LIPSS Typen hat Rosenfeld [54] folgendes Kriterium (mit der Periodenlänge Λ der Ripples und der Wellenlänge λ der Laserstrahlung) vorgeschlagen:

$$\Lambda_{HSFL} < \lambda/2 < \Lambda_{LSFL} \quad (2.1)$$

Diese Definition wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.

2.1.1. LSFL

Ripples mit einer Periodenlänge im Bereich der Laserstrahlung werden als LSFL bezeichnet. Sie wurden erstmals 1965 von Birnbaum erwähnt [2]. LSFL können sowohl mit gepulster, als auch mit kontinuierlich emittierter Strahlung erzeugt werden [24, 61]. Sie sind in den allermeisten Fällen normal auf die Polarisationssebene der einfallenden Laserstrahlung orientiert (siehe Abbildung 2.1).

Der Entstehungsmechanismus der LSFL wurde lange diskutiert, mittlerweile scheint sich das Erklärungsmodell der optischen Interferenz durchgesetzt zu haben: Ursache für die Ripples soll die Interferenz der einfallenden Strahlung mit elektromagnetischen Oberflächenwellen sein, die an rauen Oberflächen während der Bestrahlung entstehen

2. Stand des Wissens



Abbildung 2.1.: Orthogonal auf die Polarisations Ebene der Laserstrahlung stehende Orientierung der LSFL

und an der Oberfläche gestreut werden [6, 24]. Diese elektromagnetischen Oberflächenwellen können auch Oberflächenplasmonen sein [7, 8].

Erstmals haben Emmony et al. [20] 1973 diese Theorie vorgestellt und den Abstand der Ripples zueinander (d) in Abhängigkeit der Wellenlänge der Laserstrahlung im Medium ($\frac{\lambda}{n_0}$) und dem Winkel θ zwischen Strahlpropagationsrichtung und Flächennormalen des Substrats quantifiziert:

$$d = \frac{\lambda}{n_0(1 \pm \sin\theta)} \quad (2.2)$$

Das Vorzeichen des $\sin\theta$ - Terms bezieht sich auf vorwärts, beziehungsweise rückwärts reflektierte Strahlung.

Eine weitere Form der LSFL tritt nur bei p-polarisierter Strahlung auf. Die Orientierung dieser viel seltener dokumentierten Ripples ist dabei parallel zur Polarisationsrichtung, ihre Periodizität kann mit folgender Formel angegeben werden:

$$d = \frac{\lambda}{\cos\theta} \quad (2.3)$$

Erstmals wurden diese Ripples 1982 von Young et al. [71] dokumentiert. In einer weiteren Publikation berichten sie davon, dass alle drei Formen der LSFL gleichzeitig auftreten können [60].

Plasmonen

Plasmonen sind kollektive Schwingungen freier Elektronen gegenüber ihren Ionenrümpfen. Bei Oberflächenplasmonen ist die Ausbreitungsrichtung dieser longitudinalen elektrischen Schwingung parallel zur Oberfläche des betreffenden Materials.

Eigentlich lassen sich derartige Oberflächenplasmonen nicht durch Licht anregen. Dies liegt zum Einen daran, dass sie im Material eine geringere Phasengeschwindigkeit als die Lichtgeschwindigkeit haben, zum Anderen sind Oberflächenplasmonen evaneszente Wellen. Das heißt, dass sie einen rein imaginären Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Beides hat zur Folge, dass der Wellenvektor zwischen einfallendem Licht und Oberflächenplasmonen nicht übereinstimmt, was jedoch Bedingung für eine Anregung ist.

Mit bestimmten Versuchsaufbauten lässt sich dennoch eine Einkopplung realisieren. Die bekanntesten Verfahren sind das Verfahren nach Otto [49] und das Verfahren nach Kretschmann [31]. Beide Verfahren beruhen auf dem Einsatz eines Prismas, das so angeordnet wird, dass es zu einer Totalreflexion des einfallenden Lichtes an der Grenzschicht zwischen metallischer Oberfläche und Prisma kommt.

Bei der Totalreflexion fällt die Amplitude der Welle an der Grenzfläche nicht sprunghaft auf null ab, sondern klingt stetig exponentiell ab. Eine derartige Welle heißt evaneszent und hat einen komplexwertigen Wellenvektor im klassisch verbotenen Bereich (also jenem Bereich, in den die Welle laut nicht quantenmechanischer Betrachtungsweise gar nicht eindringen dürfte - in unserem Fall die Metalloberfläche) [15]. Eine Einkopplung in die evaneszenten Oberflächenplasmonen ist somit möglich und kann durch eine starke Abnahme der Reflexion wahrgenommen werden [49].

Die Anregung der Plasmonen durch elektromagnetische Wellen kann grundsätzlich auch über Gitter erfolgen und raue Oberflächen können als eine Überlagerung von vielen Gittern mit unterschiedlicher Gitterkonstante und Orientierung interpretiert werden [52].

Erklärungsmodelle LSFL

Sipe et al. [60] haben 1983 ein Modell entwickelt, in dem die Effizienz mit der die Energie der Laserstrahlung von der Materialoberfläche inhomogen absorbiert wird, in Abhängigkeit der Wellenlänge und Einfallswinkel der Laserstrahlung (zusammengefasst im Wellenvektor $\vec{\kappa}$), der Oberflächenrauigkeit und der dielektrischen Funktion ϵ des Materials berechnet werden kann. Aus Gründen der Einfachheit verzichteten sie in ihrem Modell auf sämtliche Verstärkungseffekte und gehen davon aus, dass Materialabtrag mit den Frequenzen passiert, bei denen die inhomogene Absorption am größten ist.

$$I(\vec{\kappa}) \propto \eta(\vec{\kappa}; \vec{\kappa}_i) |b(\vec{\kappa})| \quad (2.4)$$

Wobei $\eta(\vec{\kappa}; \vec{\kappa}_i)$ - der sogenannte efficacy factor - eine Antwortfunktion des Materials darstellt, die die Effektivität der inhomogenen Absorption der rauen Oberfläche bei gegebenen $\vec{\kappa}$ beschreibt. $b(\vec{\kappa})$ stellt das Amplitudenspektrum der Raumfrequenz der rauen Oberfläche dar.

Mit ihrem Modell kamen sie zum Schluss, dass die inhomogene Absorption bei s-Polarisation unabhängig von den Details der Oberflächenrauigkeit ist. Bei p-polarisierter Strahlung sagte ihr Modell eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenrauigkeit und dem Einfallswinkel voraus.

2. Stand des Wissens

2009 haben Bonse et al. das Modell von Sipe um die Möglichkeit der Veränderung der optischen Materialeigenschaften durch die Bestrahlung mit dem Laserpuls selbst erweitert. Die dielektrische Funktion wurde durch $\epsilon^* = \epsilon + \Delta\epsilon_{Drude}$ beschrieben. ϵ_{Drude} enthält das Verhältnis der Plasmafrequenz ω_p (die vor allem von der Dichte der Ladungsträger abhängig ist) und der Laserfrequenz ω sowie die Drude Stoßzeit ω_{TD} (mittlere Zeit zwischen den Stößen zweier Elektronen):

$$\epsilon_{Drude} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2(1 + \frac{i}{\omega_{TD}})} \quad (2.5)$$

2.1.2. HSFL

High Spatial Frequency LIPSS zeichnen sich durch eine Periodenlänge deutlich kleiner der Wellenlänge der Laserstrahlung aus. Bisher konnten sie nur mit Piko- und Femtosekunden Pulsen erzeugt werden, was vermutlich daran liegt, dass sie bei längeren Pulsdauern von thermischen Effekten überlagert werden. Im Gegensatz zu LSFL kann die Orientierung der Ripples parallel zur Richtung der Polarisationssebene der Laserstrahlung oder normal auf sie orientiert sein [13].

Erklärungsmodelle HSFL

Der Entstehungsmechanismus dieser Nanostrukturen ist nach wie vor umstritten. Hauptsächlich konkurrieren Theorien, die auf der Anregung von Oberflächenplasmonen basieren und von einer Veränderung der Ladungsträgerdichte zufolge der Bestrahlung selbst ausgehen, was eine Veränderung der Plasmonenfrequenz zur Folge hat [7, 9, 17, 41, 44, 56] mit hydrodynamischen Theorien, die von einem geschmolzenen und/oder verdampften Bereich des Materials ausgehen, der unter Selbstorganisationseffekten wieder erstarrt [13, 25, 39, 53, 65]

Huang [26] vertritt etwa die Meinung, dass der deutliche Anstieg der Ripple Frequenz damit erklärt werden kann, dass die konventionellen Ripples mit einer Periodenlänge im Bereich der Wellenlänge der Laserstrahlung als Gitter wirken und dieses Gitter wiederum als Koppelmechanismus für die Plasmonen fungieren kann. Die optischen und elektrischen Parameter dieser hoch angeregten Oberfläche sollen sich drastisch von der ursprünglichen unterscheiden, womit die deutlich geringere Periodenlänge erklärt wird. Bei längeren Pulsdauern kommt dieser Effekt nicht zum Tragen, da er von thermischen Effekten überlagert wird.

Tsibidis [64] hat ein Simulationsmodell entwickelt, das von einer überhitzten Schmelzschicht und verdampftem Material ausgeht und die Ripplebildung über Plasmonenanregung kombiniert mit Kapillarwellen erklärt. Die Rippleperiode folgt laut seinem Modell zu:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{\lambda_s} \pm \sin\phi} \quad (2.6)$$

2.2. Eigenschaften strukturierter Oberflächen

Mit der Wellenlänge der Laserstrahlung λ und der Plasmonenwellenlänge λ_s :

$$\lambda_s = \lambda \sqrt{\frac{\epsilon' + \epsilon_d}{\epsilon' \epsilon_d}} \quad (2.7)$$

Diese enthält wiederum eine Funktion für die dielektrische Konstante ϵ' , die sich aus der dielektrischen Konstante der Luft ϵ_d , der dielektrischen Konstante des nicht angeregten Materials ϵ_g , der Frequenz der Laserstrahlung ω und der Besetzungsdichte des Valenzbandes berechnet:

$$\epsilon' = \text{Re} \left(1 + (\epsilon_g - 1) \left(1 - \frac{N}{n_0} \right) - \frac{N}{N_{cr} \frac{1}{1+i\frac{1}{\omega\tau_e}}} \right) \quad (2.8)$$

Costache [13] vermutet, dass Selbstorganisationseffekte, die durch Oberflächeninstabilitäten ausgelöst werden, Ursache für die Entstehung sind. Auch Reif [53] vermutet einen Selbstorganisationseffekt, der nach einer Coloumb-Explosion im verbleibendem Material stattfindet.

2.2. Eigenschaften strukturierter Oberflächen

2.2.1. Benetzungsverhalten

Die Nano-, beziehungsweise Mikrostrukturierung von Oberflächen hat direkten Einfluss auf ihr Benetzungsverhalten. Das Benetzungsverhalten einer Oberfläche wird über die freie Oberflächenenergie, oder plastischer, über den Kontaktwinkel den ein Flüssigkeitstropfen mit der Oberfläche einnimmt, beschreiben (siehe Abbildung 2.2).

Die in der Natur vorkommenden Beispiele von super-hydrophoben Verhalten werden unter dem Begriff Lotuseffekt zusammengefasst. Unter dem Lotuseffekt versteht man ganz allgemein die Fähigkeit natürlicher Oberflächen zur Selbstreinigung. Benannt wurde der Effekt von Barthlott und Neinhuis [45] nach der Lotuspflanze, die ebendiesen selbstreinigenden Effekt aufweist. In allen bekannten Ökosystemen lassen sich Beispiele für den Lotoseffekt finden, Neinhuis und Barthlott zeigen in ihren Arbeiten [45,66] eine sehr ausführliche Auflistung der natürlichen Vorkommen.

Der Lotuseffekt beruht auf zwei Prinzipien: Zum Einen weisen die Beispiele aus der Natur eine hydrophobe Schicht, die sogenannte Cuticula auf. Diese besteht zumeist aus Wachs. Durch diese Schicht wird die Grenzflächenspannung zwischen Blattoberfläche und Wasser derart verändert, als dass sich ein größerer Kontaktwinkel einstellt.

Der zweite wesentliche Effekt beruht auf der zweilagigen Oberflächengeometrie: Auf der Cuticula befinden sich Noppen (Papillen), die fünf bis zehn Mikrometer hoch und zehn bis 15 Mikrometer voneinander entfernt sind. Auf diesen wiederum befindet sich die eigentliche Nanostruktur: Wachskristalle mit Durchmessern in der Größenordnung von 100 nm [45]. Mehrere Studien haben den Zusammenhang einer derartigen zweilagigen Oberflächengeometrie und super-hydrophoben Verhalten bestätigt. Es gibt je-

2. Stand des Wissens

doch auch Beispiele in der Natur, die nur eine einlagige Oberflächenstruktur im Nanometerbereich aufweisen und dennoch superhydrophobe Eigenschaften besitzen [22, 40].

In beiden Fällen wird durch die Feinst-Strukturierung die Kontaktfläche so stark verringert, dass die Adhäsionskräfte derart minimiert werden, dass der Wassertropfen eine kugelförmige Gestalt annimmt, was eine Vergrößerung des Kontaktwinkels zur Folge hat. Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und dem Kontaktwinkel wird durch die Young-Gleichung beschrieben [1]:

$$\cos\alpha = \frac{\sigma_{AS} - \sigma_{WS}}{\sigma_{AW}} \quad (2.9)$$

Wobei diese Gleichung für raue Oberflächen laut Wiese [1] mit dem Quotienten (r) aus der Fläche der tatsächlichen, rauen Oberfläche und der vom Tropfen projizierten Fläche multipliziert werden muss. Laut Onda [46] verliert die Gleichung für fraktale Flächen jedoch ihre Gültigkeit, da die rechte Seite der Gleichung aufgrund eines sehr hohen Faktors r sehr schnell Werte größer eins annimmt. In diesem Fall muss der Kontaktwinkel über die effektiv wirkende Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und fraktaler Oberfläche, beziehungsweise zwischen der Luft und der fraktalen Oberfläche abgeleitet werden.

$$\cos\alpha = \frac{\alpha_{f13} - \alpha_{f12}}{\alpha_{23}} \quad (2.10)$$

Onda gibt in seiner Arbeit Näherungsformeln für die effektiv wirkenden Oberflächenspannungen an fraktalen Oberflächen an, die experimentell bestätigt wurden.

Verfahren zur Erzeugung super-hydrophober Oberflächen

Minglin und Randal [37] teilen die Verfahren zur Herstellung von super-hydrophoben Flächen in Verfahren, die die Oberfläche von Materialien mit niedriger Oberflächenenergie aufrauen und in Verfahren, die eine raue Oberfläche mit einem Material niedriger Oberflächenenergie modifizieren, ein. Die Strukturierung mittels Ultrakurzpulslaser fällt in die erste Kategorie. Es gibt zahlreiche Arbeiten, die super-hydrophobes Verhalten von Oberflächen mit LIPSS dokumentieren. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von Tang [62], Wu [68] und Kietzig [29] erwähnt.

Tang [62] hat in seiner Arbeit Edstahloberflächen mittels Femtosekundenpulsen mikrostrukturiert. LIPSS sind nicht Thema seiner Arbeit, es ist aber denkbar, dass auf

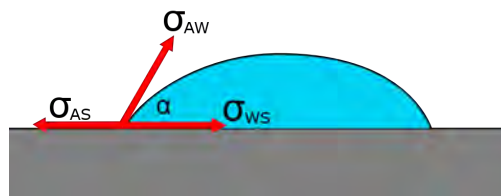


Abbildung 2.2.: Oberflächenspannung und Kontaktwinkel



Abbildung 2.3.: Wassertropfen auf einer strukturierter Kupferfläche (eigenes Werk)

der von ihm geschaffenen Mikrostruktur Ripples vorhanden sind. Er konnte mit seiner Strukturierung einen Kontaktwinkel von 130° - vermutlich mit Wasser bei Raumtemperatur, erzielen.

Wu [68] hat in seiner Arbeit ebenfalls Edelstahloberflächen mit Femtolaserpulsen mit unterschiedlicher Intensität bestrahlt, wobei er die Probe während der Bestrahlung zeilenweise abgescannet hat. Aus dieser Bearbeitung resultierten unterschiedliche Strukturen. Bei niedrigen Intensitäten wurden Ripples mit einer Periode von zirka 500 nm erzeugt, bei höheren Intensitäten waren dieses Ripples in ebenso periodischen Überstrukturen mit einer Periodenlänge von zirka $3,5\text{ }\mu\text{m}$ gruppiert. Eine weitere Erhöhung der Intensität führte zu zapfenförmigen Überstrukturen, ebenfalls in der Größenordnung einzelner Mikrometer. Die Proben wurden nach der Strukturierung silanisiert und der Kontaktwinkel im Anschluss gemessen. Abhängig von der Bestrahlungsintensität konnten Kontaktwinkel zwischen 150° und 166° gemessen werden.

Kietzig [29] hat in ihrer Arbeit verschiedene Stähle und eine Titanlegierung mit einem ähnlichen Ultrakurzpulslaser wie dem am Institut vorhandenen, strukturiert. Auf den REM Bildern in ihrer Arbeit sind eindeutig LIPSS zu erkennen (vermutlich LSFL), die teilweise wiederum in Überstrukturen angeordnet sind. In der Arbeit selbst wurden keinerlei Periodenlängen vermessen oder die Ripples anderweitig charakterisiert.

Kietzig hat erstmals die Erhöhung des Kontaktwinkels mit der Zeit, beziehungsweise den Einfluss unterschiedlicher Umgebungsmedien auf den Kontaktwinkel dokumentiert. Unmittelbar nach der Bearbeitung waren die Proben hydrophil, mit Kontaktwinkel teilweise im Bereich von 20° , begrenzt durch das umgebende, nicht strukturierte Material. Erst nach einigen Tagen haben sich die finalen Kontaktwinkel, je nach Material und Intensität, in der Größenordnung von 120° - 150° eingestellt. Kietzig führt dieses Verhalten auf eine Reaktion mit dem in der Umgebungsluft enthaltenen Kohlendioxid zurück, die eine Bildung von unpolarem Kohlenstoff auf der strukturierter Oberfläche zur Folge hat. Dieser unpolare Kohlenstoff soll gemeinsam mit der Oberflächenstruktur verantwortlich für das hydrophobe Verhalten sein. Mittels EDX Messung konnte sie die

2. Stand des Wissens

Erhöhung des Kohlenstoffanteils mit der Zeit bei allen Proben nachweisen. Aufgrund des gut dokumentierten Versuchsaufbaus und der Ähnlichkeit des verwendeten Lasersystems war die Arbeit von Kietzig Grundlage für die ersten Versuche der vorliegenden Arbeit.

2.2.2. Vereisungsverhalten

Die Tatsache, dass durch LIPSS superhydrophobe Flächen erzeugt werden können, legt die Vermutung nahe, dass damit auch die Eisbildung an Oberflächen unterbunden werden kann - haftet ein Wassertropfen gar nicht erst an einer Oberfläche, so kann er in weiterer Folge auch nicht an ihr fest frieren.

Die Eisbildung an Oberflächen stellt jedoch einen weitaus komplexeren Vorgang dar. So kann diese direkt aus dem in der Umgebungsluft enthaltenem Wasserdampf erfolgen, oder es können bereits frierende Wassertropfen an der Oberfläche anhaften [51]. Einflussfaktoren auf den Eisbildungsmechanismus sind neben der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchte unter anderem die Windgeschwindigkeit, die Oberflächentemperatur und die Tröpfchengröße.

Es gibt einige Arbeiten, die den Einfluss von Mikro- beziehungsweise Nanostrukturierungen auf das Vereisungsverhalten betreffen. Diese widersprechen sich jedoch teilweise. So sehen manche Quellen Mikrostrukturen vorteilhaft bezüglich der Verhinderung des Aneisens, andere Quelle kommen zum Schluss, dass Nanostrukturen oder hierarchische Strukturen besser geeignet sind [11, 18, 43]. Diese widersprüchlichen Aussagen dürften in den unterschiedlichen Mechanismen der Eisbildung begründet sein.

Lv et al. haben in ihrer Arbeit [36] unterschiedliche Strategien zur Verhinderung des Vereisens festgehalten. Auch Schutzius et al. [58] beschreiben in ihrer Arbeit, ausgehend von Eisbildungsmechanismen, Anforderungen an Oberflächenstrukturen, die die Eisbildung verhindern sollen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass LIPSS jedenfalls das Vereisungsverhalten beeinflussen können. Eine tiefere theoretische Auseinandersetzung mit diesem Phänomen ist in dieser Arbeit jedoch nicht möglich, einzelne Proben sollen dennoch auf ihre Vereisungseigenschaften untersucht werden.

2.2.3. Reibungsverhalten

Auch die Beeinflussbarkeit des Reibungsverhaltens durch Nanostrukturierung scheint durch die Möglichkeit der Beeinflussung der Benetzungseigenschaften nahe zu liegen. Tatsächlich gibt es einige Arbeiten zu diesem Thema, die zeigen, dass LIPSS das Reibungsverhalten verändern. Oftmals wird der Reibungskoeffizient erhöht, lediglich bei niedrigen Lasten im Bereich der reinen Gleitreibung wird von einer Verringerung des Reibbeiwerts berichtet.

Bonse et al. [5] haben auf mit Titan-Nitrid beschichteten Metallen LSFL mit Periodenlängen von 470 nm - 600 nm erzeugt und den sich einstellenden Reibungskoeffizienten

2.2. Eigenschaften strukturierter Oberflächen

gemessen. Sie kommen zum Schluss, dass der Reibungskoeffizient unter den getesteten Materialien nur bei dem Material mit der geringsten Härte (reines Titan) geringfügig verringert werden konnte. Gleichzeitig hat die Reibung einen Verschleiß der LIPSS zur Folge - dieser ist wie zu erwarten bei weichen Materialien stärker ausgeprägt als bei harten Materialien. In der darauffolgenden Arbeit [4] konnten sie dieses Verhalten für HSFL auf Titanoberflächen reproduzieren und nachweisen, dass der Reibungstest die HSFL zerstört hat.

Auch Eichstädt et al. [19] haben von erhöhten Reibzahlen bei einer mit LSFL strukturierten Silizium Oberfläche berichtet. Nur bei sehr kleinen Lasten konnte der Reibungskoeffizient leicht verringert werden. Auch dieses Verhalten könnte auf einen Verschleiß der Ripples hinweisen.

Im Allgemeinen ist anzumerken, dass die Anzahl an Publikationen zu diesem Thema noch recht überschaubar ist. Möglicherweise ist eine dauerhafte Verringerung der Reibung durch mehrlagige Strukturen, andere Grundmaterialien und/oder eine nachgelagerte Behandlung der strukturierten Oberfläche (zum Beispiel Silanisieren) möglich.

2.2.4. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften des Substrats werden durch die periodischen Strukturen mit Abständen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts deutlich beeinflusst. Zum Einen stellen derartige Strukturen ein optisches Gitter mit der Periodenlänge der Ripples als Gitterkonstanten dar. Das hat zur Folge, dass unterschiedliche Wellenlängen in unterschiedlichen Winkeln reflektiert werden. Polychromatisches Licht wird also winkelabhängig aufgespalten. Abbildung 2.4 zeigt das typische Schimmern einer strukturierten Oberfläche.

Zum Anderen wird mit Strukturen in der Größenordnung der Wellenlänge auch das Absorptionsverhalten des Substrats für Licht beeinflusst. Recht anschaulich ist der Effekt, der durch eine Vielfachreflexion in derartigen Features zu Stande kommt. Jede einzelne Reflexion ist mit einem gewissen Anteil an Absorption verbunden. Die Gesamtabsorption steigt also im Vergleich zu der an einer ebenen Fläche an. Abbildung 2.5(a) zeigt diesen Effekt schematisch.

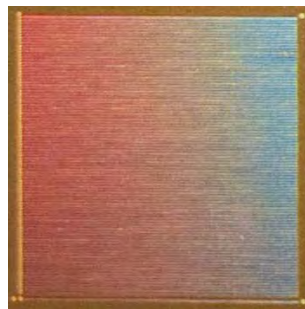


Abbildung 2.4.: Typische schimmernde Oberfläche einer strukturierten Kupferprobe, als Folge der als optisches Gitter fungierenden Ripples (eigenes Werk)

2. Stand des Wissens

Ein weiterer Effekt wird durch die Effective Medium Theory beschrieben [12]. Mit diesem Modell kann der effektiv wirkende Brechungsindex poröser Materialien aus den Brechungsindizes der beteiligten Materialien (n_i) und dem Füllfaktor f berechnet werden [3]:

$$n_{eff}^0 = \sqrt{(1-f)n_1^2 + fn_2^2} \quad (2.11)$$

Bedingung für die Anwendbarkeit der Effective Medium Theory ist, dass die Ausdehnung der Poren klein gegenüber der Wellenlänge der betrachteten elektro-magnetischen Strahlung ist. Zumindest für HSFL scheint diese Bedingung erfüllt zu sein. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich die Breite eines Ripples kontinuierlich bis zum Erreichen des unbehandelten Grundmaterials verjüngt, würde in Kombination mit der Effective Medium Theory ein Gradientenindex Material vorliegen. Der Brechungsindex würde also kontinuierlich von dem Wert des Umgebungsmediums auf den Wert des Metalls absinken. Damit verbunden würde jegliche Reflexion von Licht aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes unterbunden und somit sämtliche Strahlung mit einer Wellenlänge größer der Rippleperiode vollständig absorbiert werden. Je nach Breite des einzelnen Ripples, Abstand der Ripples zueinander und Anzahl unterschiedlicher Ripples könnte so eine Vielzahl unterschiedlicher Spektren von der strukturierten Oberfläche reflektiert werden.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die beiden Mechanismen, die zumindest potentiell zu einer (wellenlängenabhängigen) Steigerung der Absorption führen.

2.2. Eigenschaften strukturierter Oberflächen

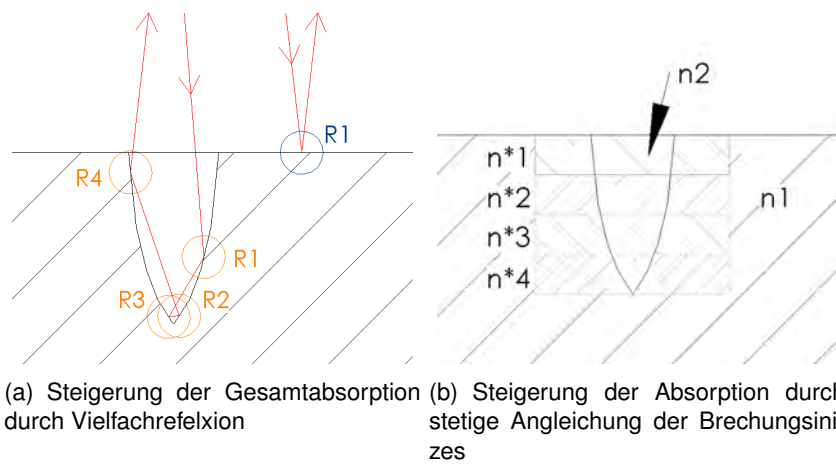


Abbildung 2.5.: schematische Darstellung zweier absorptionssteigernder Mechanismen

3. Geräte und Versuchsaufbauten

3.1. Femtolaser Compact Pro

Sämtliche Versuche wurden mit einem Ultrakurzpulslaser der Firma Femtolasers durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Ti:Saphir Laser-Oszillator Verstärkersystem bestehend aus einem Titan:Saphir Laser-Oszillator, einem CW Pumplaser für den Laser-Oszillator (diodengepumpter frequenzverdoppelter Festkörperlaser) und einem einstufigen Multi-pass Ti:Saphir-Verstärker mit kHz gepulstem Pumplaser (diodengepumpter frequenzverdoppelter Nd:YLF Festkörperlaser).

Der Laser ist nach dem Prinzip der Chirped Pulse Amplification (CPA) aufgebaut. Dabei wird ein ultrakurzer Laserpuls mit vergleichsweise niedriger Pulsenergie zeitlich gestreckt (gechirpt) um ihn weiter verstärken zu können ohne optische Komponenten aufgrund zu hoher Intensitäten zu beschädigen. Nach der Verstärkung wird der Puls wieder komprimiert um am Ende einen Puls von geringer zeitlicher Ausdehnung bei gleichzeitig hoher Pulsenergie zu erhalten.

Der ultrakurze Laserpuls wird im Oszillator erzeugt. Der Oszillator ist ein modenkoppelter Titan-Saphir Laser, der wiederum von einem Festkörperlaser gepumpt wird. Er emittiert sehr breitbandige (Bandbreite zirka 100 nm) Laserpulse mit einer Pulsdauer von 10 fs und einer mittleren Leistung von 400 mW bei einer Wiederholrate von 75 MHz. Es werden also pro Sekunde 75 Mio. Seedpulse emittiert, die jeweils eine hohe spektrale Bandbreite aufweisen.

Die Seedpulse werden in weiterer Folge, bedingt durch ihre große Bandbreite, mit Hilfe von diffraktiven optischen Elementen räumlich und zeitlich gestreckt und durchlaufen in diesem gestreckten Zustand fünf Mal die Verstärkereinheit.

Diese besteht wiederum aus einem Ti:Saphir Kristall, der von einem weiteren Festkörperlaser gepumpt wird (in dem also eine Besetzungsinversion erzeugt wird). Der einfallende Seedpuls räumt das Laserniveau des Ti:Saphir Kristalls ab und erzeugt so weitere kohärente Strahlung, was eine Verstärkung des Seedpulses bedeutet.

Aus thermischen Gründen können nicht die gesamten 75 MHz des Oszillators verstärkt werden, daher befindet sich eine Pockelszelle im Strahlengang, die als Pulspicker fungiert.

Eine Pockelszelle ändert spannungsabhängig die Polarisierung von einfallendem Licht. In unserem Fall erfolgt das über Anlegen von Hochspannung mit einer Frequenz von einem kHz. Während der Einschaltdauer wird die Polarisierung derart verändert, sodass sie durch nachfolgende optische Elemente transmittiert wird und in weiterer Folge wieder in die Verstärkereinheit abgelenkt wird, wo sie weitere vier mal verstärkt wird. Die restliche Strahlung wird anhand der unterschiedlichen Polarisierung gefiltert und aus der

3. Geräte und Versuchsaufbauten

Verstärkerstrecke ausgekoppelt. In Kapitel 3.1.1 wird die Funktionsweise einer Pockelszelle näher erklärt.

Der verstärkte Puls durchläuft den Verstärkerkristall in Summe neun Mal und wird dann in die Kompressoreinheit ausgekoppelt, in der der zuvor anhand seiner spektralen Bandbreite gestreckte Puls nun wieder komprimiert wird. Die Kompression erfolgt durch eine Gitter-Prismen Kombination, die vom Puls mehrmals durchlaufen wird. Die Kompression erfolgt aufgrund des von der Wellenlänge abhängigen Brechungsindex der Prismen, bzw. aufgrund der unterschiedlichen Ablenkung der einzelnen Wellenlängen am Gitter.

Der komprimierte Strahl wird schließlich über Umlenkspiegel ausgekoppelt und mit einem Parabolspiegel fokussiert. Bei sämtlichen Versuchen kommt ein Fokussierspiegel mit einer Brennweite von 101.6 mm zum Einsatz.

Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des gesamten Ultrakurzpulslasers, Abb. 3.2 das System mit den einzelnen Komponenten.

Die austretenden Pulse weisen eine Pulsdauer von etwa 30 fs bei einer Pulsenergie von 0,8 mJ, einer Wiederholrate von 1 kHz und einer Zentralwellenlänge von 800 nm bei einer Bandbreite von 100 nm auf. Tabelle 3.1 fasst die Spezifikationen des Verstärkersystems zusammen.

3.1.1. Auskopplung einzelner Pulse

Um einzelne Pulse, beziehungsweise eine definierte Pulszahl auskoppeln zu können, musste das Lasersystem adaptiert werden. Die einfachste Möglichkeit für einen derartigen Eingriff war die Ansteuerung der Pockelszelle.

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, dient die Pockelszelle der Reduktion der Wiederholrate von 75 MHz auf 1 kHz.

Funktionsweise einer Pockels Zelle

Die Polarisation optischer Felder kann durch Materialien (Kristalle), die ihre Brechzahl durch anlegen äußerer Felder ändern, ebenfalls geändert werden. Eine Pockelszelle beruht auf dem elektro-optischen Effekt der linearen Abhängigkeit der Brechzahl von der elektrischen Feldstärke [42].

Zentralwellenlänge	800 nm
Bandbreite	100 nm
mittlere Leistung	800 mW
Pulsdauer	30 fs
Wiederholrate	1 kHz
Rohstrahldurchmesser	ca. 12 mm

Tabelle 3.1.: Spezifikation Femtolaser Compact Pro

3.1. Femtolaser Compact Pro

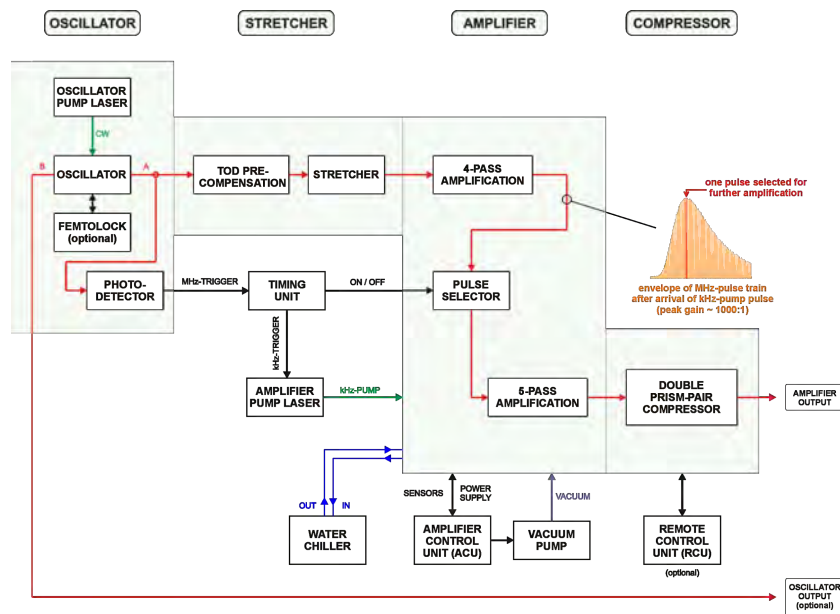


Abbildung 3.1.: Blockdiagramm FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO, Quelle: Manual, Femtolasers Produktions GmbH

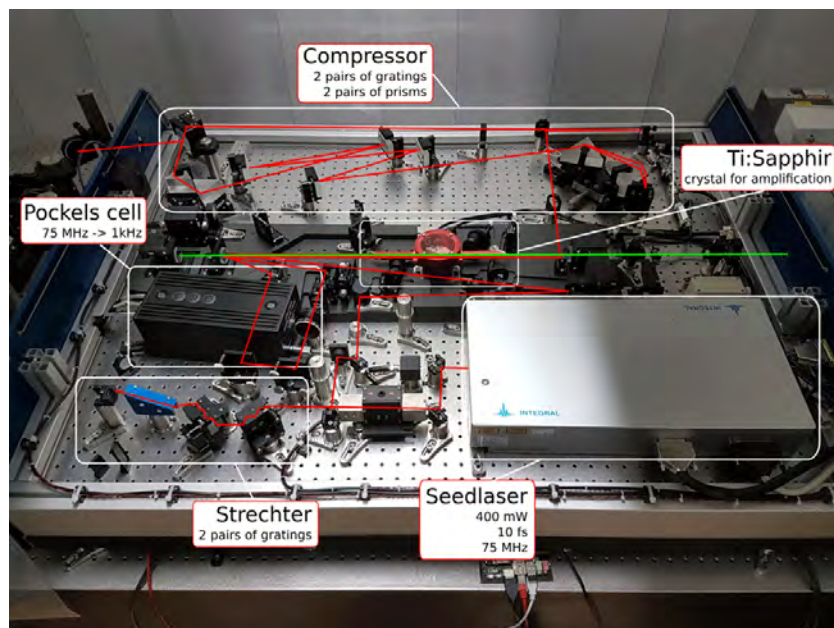


Abbildung 3.2.: FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO

3. Geräte und Versuchsaufbauten

Die optische Achse des Kristalls wird parallel zum angelegten longitudinalen E-Feld ausgerichtet. In der zu E senkrechten Ebene entstehen schnelle und langsame Achsen, mit erhöhter, beziehungsweise verlangsamer Phasengeschwindigkeit. Fällt eine linear polarisierte Welle ein, deren Schwingungsebene um 45° zu diesen ausgezeichneten Achsen gedreht ist, so wird sie in zwei zueinander senkrecht polarisierte Teilwellen gleicher Amplitude aufgespalten. Da diese Teilwellen unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten haben, treten sie auch mit einer dementsprechenden Phasenverschiebung aus dem Kristall aus.

Die Pockelszelle wird mit der sogenannten Halbwellenspannung UHW betrieben, unter der sich die Zelle wie eine $\lambda/2$ - Platte verhält, die Polarisationssebene also um 90° dreht.

Befindet sich die Pockelszelle nun zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, so sperrt sie, wenn keine Spannung anliegt und hat die maximale Transmission bei der Halbwellenspannung.

Der Treiber der Pockelszelle wird über ein Steuersignal der Timing Unit geschaltet. Eine Manipulation des Signals selbst ist recht aufwendig, da es sich um ein Rechtecksignal mit einer Dauer von wenigen Nanosekunden handelt. Das Steuersignal kann aber einfach durch ein Relais unterbrochen werden.

Praktisch wurde das mit einem Reed-Relais realisiert, welches über die CNC-Steuerung angesprochen wird. Somit ist eine definierte Emission einer beliebigen Anzahl an Pulsen möglich. Die Emissionsfrequenz bleibt dabei mit 1 kHz unverändert.

3.1.2. Variation der Pulsenergie

Auch für die Variation der Pulsenergie musste das bestehende System adaptiert werden. Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten, um eine derartige Strahlabschwächung zu realisieren:

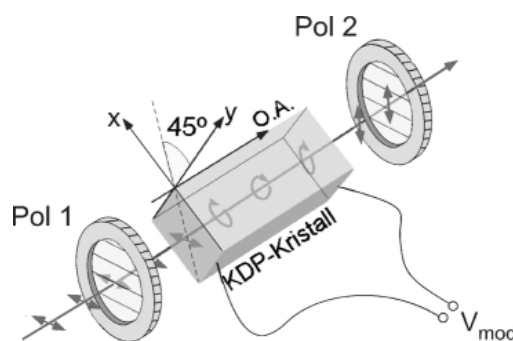


Abbildung 3.3.: Funktionsweise einer Pockelszelle, entnommen aus: D. Meschede. Optik, Licht und Laser. [42]

Variation der Pulsenergie durch Variation der Pumpenergie

Grundsätzlich kann die Ausgangsleistung des Systems über die Leistung des Pumpasers der Verstärkerstrecke und diese wiederum über den Diodenstrom des Lasers variiert werden. Nachdem in der Verstärkereinheit und in der Pockelszelle nichtlineare optische Effekte genutzt werden und diese von der Intensität abhängen, hat eine Veränderung der Pumpenergie jedoch auch Einfluss auf die Strahlform.

Bei Versuchen mit geringfügiger Abschwächung der Pulsenergie (Pulsenergie $>600 \mu\text{J}$) kam diese Variante zum Einsatz.

Abschwächung mittels $\lambda/2$ - Plättchen - Polarisator Kombination

Mit Hilfe eines $\lambda/2$ - Plättchens kann die Polarisationsrichtung eines einfallenden Strahls durch Drehen des Plättchens um die Strahlachse kontinuierlich rotiert, die Polarisationsrichtung also kontinuierlich zwischen s- und p-Polarisation variiert werden.

Die auf den Polarisator auftreffende Strahlung wird teilweise reflektiert und teilweise (mit Strahlversatz) transmittiert. Fällt die Strahlung unter dem sogenannten Brewster-Winkel auf den Polarisator, so nimmt der transmittierte Anteil der p-polarisierten Strahlung ein Maximum ein [14].

Durch Verdrehen des $\lambda/2$ - Plättchens kann also das Verhältnis aus am Polarisator reflektierter und durch den Polarisator transmittierter Strahlung kontinuierlich variiert werden. Der damit einher gehende Strahlversatz ist konstant, da der Polarisator nicht verdreht werden muss. Abbildung 3.4(b) zeigt das Prinzip der Strahlabschwächung mittels $\lambda/2$ - Plättchen - Polarisator Kombination.

Abschwächung mittels Polarisator

Nimmt man variablen Strahlversatz in Kauf, so kann die Abschwächung durch den Polarisator allein erfolgen. Wird der Polarisator im Brewster-Winkel von linear polarisierter Strahlung getroffen, so wird defakto die gesamte p-polarisierte Strahlung transmittiert. Durch Verdrehen des Polarisators und damit Variation des Einfallswinkels kann der Anteil der transmittierten Strahlung kontinuierlich bis auf 0 gesenkt werden.

Der variable Einfallswinkel hat jedoch einen variablen Strahlversatz zur Folge. Das kann bei nachfolgenden optischen Elementen problematisch sein, da bei jeder Änderung des Polarisatorwinkels eine Nachjustierung der folgenden Elemente notwendig wäre. Abbildung 3.4(a) zeigt das Prinzip der Strahlabschwächung mittels Polarisator.

Für Versuche mit einer Pulsenergie $<600 \mu\text{J}$ kam diese Variante zur Anwendung. Zum Einsatz kam dabei ein Dünnpolarisator von Eksma Optics [47]. Seine Zerstörungsschwelle liegt bei $>100 \text{ mJ/cm}^2$, Grundmaterial ist BK7 (Borosilikat-Kronglas), seine Stärke beträgt 3 mm.

3. Geräte und Versuchsaufbauten

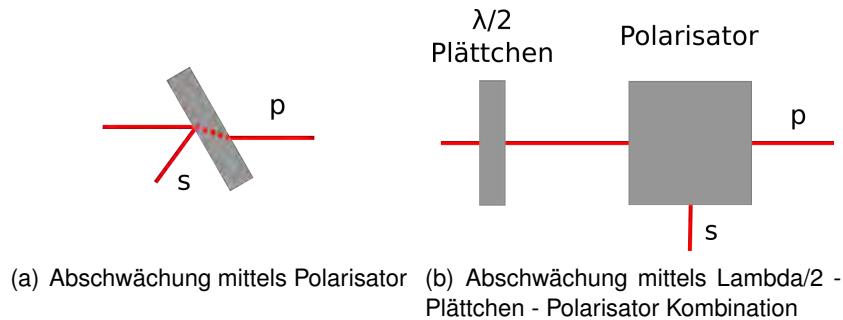


Abbildung 3.4.: Varianten der Strahlabschwächung anhand der Polarisation

Abschätzung der maximalen Bestrahlungsstärke

Der Rohstrahl des Verstärkersystems hat einen Durchmesser von zirka 12 mm, was einer Fläche von $1,13 \text{ cm}^2$ entspricht. Die mittlere Leistung von 800 mW entspricht damit einer Intensität von $0,707 \text{ mW/cm}^2$ im Rohstrahl. Die Pulsenergie beträgt 0,8 mJ, bei einer Wiederholfrequenz von 1 kHz. Die Bestrahlungsintensität folgt damit zu $0,707 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ und liegt damit deutlich unterhalb der Zerstörschwelle ($>100 \text{ mJ/cm}^2$).

Dispersion aufgrund des Abschwächers

Mit dem Durchgang durch ein transparentes Medium ist unweigerlich Dispersion verbunden. Diese soll in weiterer Folge ebenfalls abgeschätzt werden:

Die aufgrund der Dispersion zweiter Ordnung resultierende Pulsdauer kann mit folgender Formel [67] abgeschätzt werden.

$$\Delta t_{out} = \sqrt{\Delta t^2 + \left(4 \ln 2 \frac{\phi''}{\Delta t}\right)^2} \quad (3.1)$$

Mit der Pulsdauer Δt vor dem optischen Element und der Dispersion zweiter Ordnung, der Dispersion der Gruppengeschwindigkeit - group delay dispersion (GDD) ϕ'' . Die Dispersion zweiter Ordnung kann wiederum über folgende Formel [67] berechnet werden:

$$GDD = \phi'' = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3 L}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (3.2)$$

Mit der Länge des optischen Pfads L , der Lichtgeschwindigkeit c und der zweiten Ableitung des Brechungsindex n nach der Wellenlänge λ .

Die benötigten Dispersionsparameter können für BK7 dem Handbook of Lasers and Optics [67] entnommen werden oder über die Sellmeier-Gleichung [59] mit den optischen Konstanten von BK-7 (etwa aus einem Datenblatt von Schott [57]) berechnet werden.

Der Maximalwert für die Länge des optischen Pfads folgt bei einem Brewsterwinkel von 56° zu $L = 5,36$ mm.

Die Pulsdauer folgt aus Formel 3.1 somit zu:

$$\Delta t_{out} = 36,85 \text{ fs.}$$

Die Pulsdauer ist bei den Versuchen mit niedriger Pulsenergie (<600 mJ) also um maximal 20 % länger als bei den restlichen Versuchen.

3.2. Verfahrenanlage

Zur Probenmanipulation kam eine 3-Achs Verfahrenanlage in Kombination mit dem open-source Controller G-Shield für die open-source Plattform Arduino zum Einsatz. Als CNC Steuerungssoftware wurde das ebenfalls freie Programm bCNC verwendet. Abbildung 3.5 zeigt ein Bild der Verfahrenanlage.

Zur Steuerung des Lasers wurde, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, das Steuersignal der Pockelszelle über ein Reed Relais geführt, welches in der CNC Steuerung über einen M-Befehl geschaltet werden konnte.

3.3. Mikroskopie

Zur Charakterisierung der Proben wurden ein optisches Mikroskop sowie verschiedene Elektronenstrahl Mikroskope verwendet.

3.3.1. Optisches Mikroskop Reichert Zetopan

Zur Erstbegutachtung der Proben wurde das am Institut vorhandene Mikroskop von Reichert (Zetopan) verwendet. Das Mikroskop verfügt über ein Monokular an das eine digitale Spiegelreflexkamera (Nikon D90) angeschlossen wurde. Mit der Steuerungssoftware Camera Control Pro von Nikon konnten die Bilder direkt am PC betrachtet und gespeichert werden.

Das Auflösungsvermögen eines optischen Mikroskops ist physikalisch mit dem Abbe-Limit begrenzt:

$$d = \frac{\lambda}{NA} \quad (3.3)$$

Das vorhandene Objektiv mit der stärksten Vergrößerung hatte eine numerische Apertur von 0,9. Daraus folgte der kleinste darstellbare Abstand je nach Wellenlänge zu 480 nm bis 870 nm. Dementsprechend waren im Lichtmikroskop nur LSFL eindeutig erkennbar. Zur Bestimmung von HSFL ($\lambda < 400$ nm) waren daher andere bildgebende Verfahren notwendig.

3. Geräte und Versuchsaufbauten

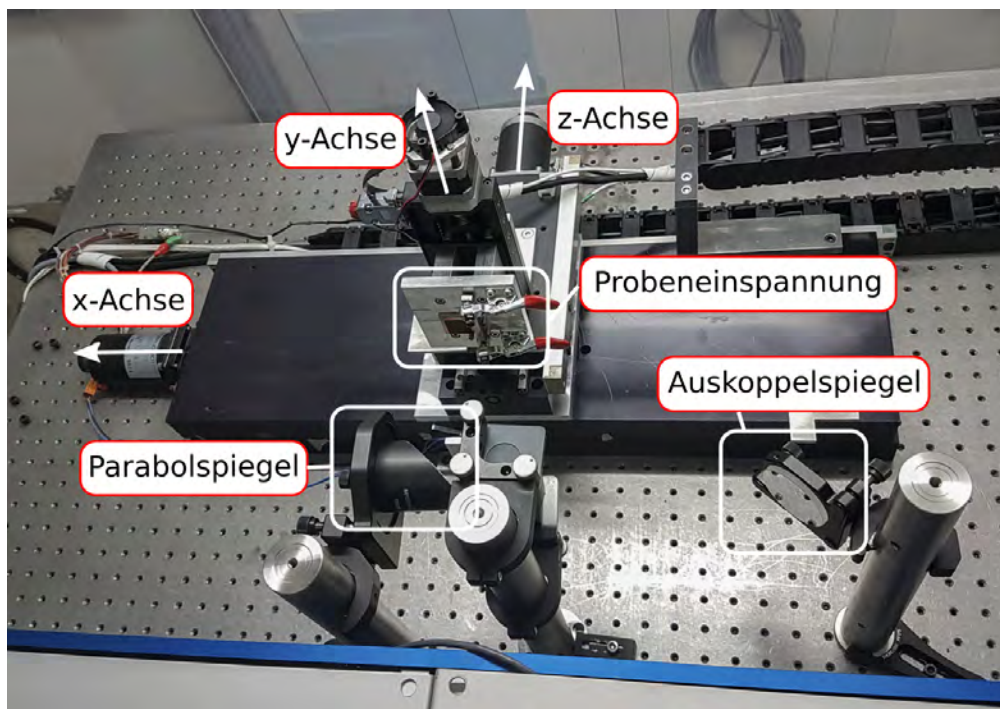


Abbildung 3.5.: Aufbau zur Probenmanipulation



Abbildung 3.6.: Optisches Mikroskop Reichert Zetopan mit am Monokular befestigter Digitalkamera Nikon D90

3.3.2. Rasterelektronenmikroskope

FEI Quanta 250 FEG

Die meisten Proben wurden mit diesem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der universitären Serviceeinrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (USTEM) analysiert. Das Mikroskop kann mit einer Beschleunigungsspannung von 200 V - 30 kV betrieben werden, weist eine minimale Auflösung von 1,2 nm bei 30 kV im Hochvakuum auf und bietet die Möglichkeit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX).

Jeol Neoscope JMC-5000

Die ersten Proben wurden mit dem am Insitut vorhandenen Elektronenstrahlmikroskop analysiert. Das Mikroskop weist eine auswählbare Beschleunigungsspannung von 5 kV, 10 kV und 15 kV und eine maximal 20.000 fache Vergrößerung auf.

Zeiss EVO MA10

Dieses Elektronenmikroskop wurde im Zuge der Kooperation mit der HTL Spengergasse genutzt. Bei diesem Mikroskop kann die Beschleunigungsspannung zwischen 200 V und 30 kV eingestellt werden, die minimale Auflösung beträgt 2 nm bei 30 kV im Hochvakuum.

3.4. Kontaktwinkelmessung

Die Nanostrukturierung von Oberflächen kann unter anderem die Benetzungseigenschaften von Oberflächen verändern (siehe Kapitel 2.2.1). Um einen derartigen Effekt messen zu können, wurde eine Messapparatur in enger Anlehnung an die DIN 55660-2 - Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit, Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels [23], konstruiert.

Es wurde lediglich der Kontaktwinkel zwischen demineralisiertem Wasser und der jeweiligen Probenoberfläche gemessen. Auf die Messung mit einer weiteren Flüssigkeit, die zur Berechnung der Oberflächenenergie notwendig wäre, wurde verzichtet.

Da die Proben teilweise super-hydrophob waren, wurde auf das Absetzen des Wassertropfens auf die Probenoberfläche verzichtet. Das hätte bei super-hydrophoben Proben den Effekt gehabt, dass der Tropfen an einer verunreinigten Stelle zu liegen gekommen wäre, was das Messergebnis verfälscht hätte.

Das Verfahren selbst ist im Anhang (Kapitel A.2.1) näher beschrieben. Abbildung 3.7 zeigt die Apparatur.

3. Geräte und Versuchsaufbauten

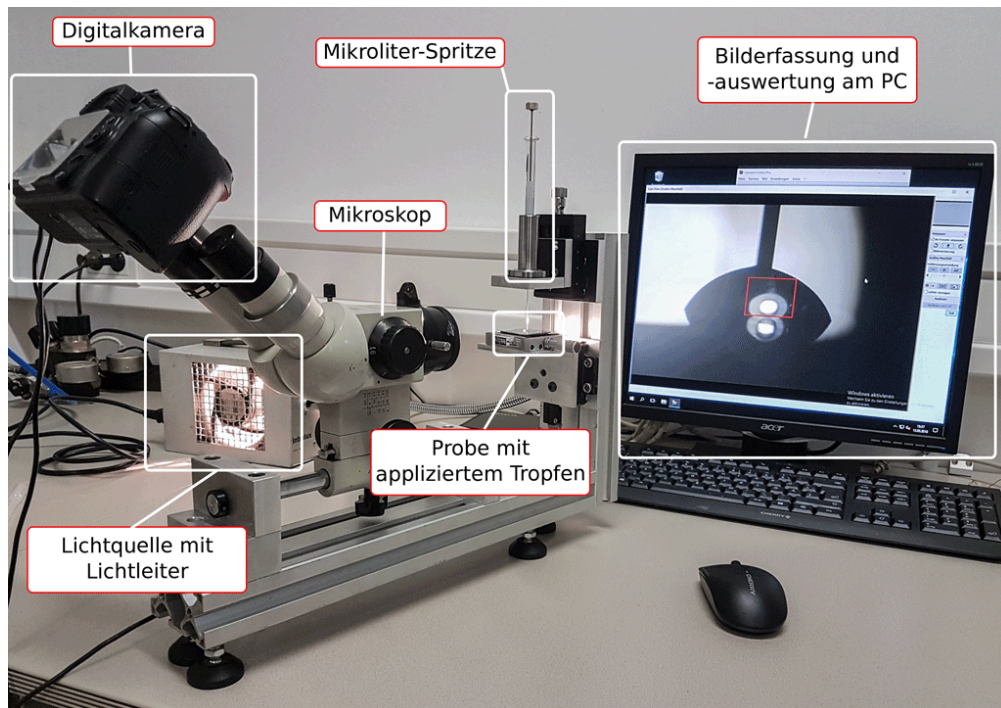


Abbildung 3.7.: Apparatur zur Messung des Kontaktwinkels

3.5. Messung der Laserleistung

Zur Ermittlung der mittleren Strahl-Leistung wurde ein Fieldmate Laser Powermeter der Firma Coherent mit dem Messkopf Powermax PM10 verwendet, Abbildung 3.8 zeigt die beiden Komponenten.

3.6. Software

3.6.1. Software zur Bildanalyse

Zur Bildanalyse kamen das proprietäre Programm Adobe Photoshop CS6 und das offene Programm ImageJ zum Einsatz.

Mit Photoshop wurden Distanzmessungen wie Abstände zwischen einzelnen Ripples und Kontaktwinkel zwischen Probenoberfläche und Wassertropfen gemessen.

In ImageJ wurden ebenfalls Vermessungen von Längen und Winkel durchgeführt. Darüber hinaus bietet ImageJ die Möglichkeit einer zweidimensionalen Fourieranalyse. Mit Hilfe dieser Funktion wurde bei regelmäßig strukturierten Proben die Periodenlänge ermittelt.



(a) Fieldmate Laser Power Meter



(b) Powermax PM10

Abbildung 3.8.: Coherent Fieldmate und Messkopf Powermax PM10

3.6.2. Programmiersoftware

Mit den beiden open-source Paketen Scilab und Python wurden diverse Hilfsprogramme erstellt. Zum Einen waren das Programme, die CNC-Code zur Fertigung der Proben erstellt haben, zum Anderen wurde anhand von REM Bildern mit Hilfe eines Scilab Scripts automatisiert die Periodenlänge der Ripples in Abhängigkeit der Position auf der Probe ermittelt. Der Quellcode dieses Skripts ist dem Anhang zu entnehmen (Kapitel A.5.1).

Auch die Auswertung von Versuchsdaten und deren grafische Darstellung erfolgte zum größten Teil mit Scilab.

4. Versuchsplanung

Ausgangspunkt für die Versuche war die bereits erwähnte Veröffentlichung von Kietzig et al. [29]. In ihrer Arbeit wurden verschiedene Metalle mit einem Ultrakurzpulslaser, der ähnliche Spezifikationen wie das am Institut vorhandene System aufweist, strukturiert.

4.1. Versuche von Kietzig

Der bei den Versuchen von Kietzig verwendete Laser wies eine Zentralwellenlänge von 800 nm und eine Pulsdauer von 150 fs bei einer Repetitionsrate von 1 kHz auf. Die Probenoberfläche wurde mit dem auf 30 μm fokussierten Laserstrahl zeilenweise 'abgerastert'. Die Überlappung zwischen den einzelnen Zeilen betrug 50 % - der Abstand zwischen den Zeilen betrug offenbar 15 μm . Die Verfahrensgeschwindigkeit betrug 0,25 mm/s, die Energiedichten 0,78 J/cm², 2,83 J/cm² und 5,16 J/cm², bei offenbar variabler mittlerer Leistung.

4.1.1. Von Kietzig verwendete Proben

Als Grundmaterialien kamen die beiden rostfreien Stähle AISI 304L und AISI 630, ein niedrig legierter Stahl AISI 4140, ein Schnellarbeitsstahl AISI M2, ein niedrig legierter Werkzeugstahl AISI P20 (mit einer 4 μm dicken Chrombeschichtung) und die Titanlegierung Ti-6-4 zum Einsatz. Alle Proben waren zirka 1 mm dick und wurden bis zu einer mittleren Rauhtiefe von 800 nm poliert.

4.2. Bestimmung der Versuchsparameter

Im Folgenden wurden die von Kietzig dokumentierten Versuchsparameter auf die Maschinenparameter der am Institut zur Verfügung stehenden Geräte (Lasersystem, Optik und Verfahrenanlage) umgelegt. Ziel war dabei ein möglichst ähnlicher Versuchsaufbau. Aus Sicht der Probe hat vor allem die optische Energiedichte (Fluence), die Zahl der pro Fläche applizierten Pulse und die Überlappung der einzelnen Abtragszeilen Einfluss auf das Ergebnis. Die Energiedichte ergibt sich bei konstanter Pulsenergie aus der Brennfleckgröße und die ist bei konstanter Brennweite des Fokussierspiegels wiederum vom Fokusabstand abhängig. Die Zahl der applizierten Pulse pro Fläche ist bei konstanter Repetitionsrate des Lasersystems und kontinuierlicher geradliniger Relativbewegung der Probe zum Laserstrahl nur von der Verfahrensgeschwindigkeit abhängig.

4. Versuchsplanung

4.2.1. Berechnung der benötigten Spotgröße

Um die gleiche Energiedichte auf die Probe zu applizieren wie Kietzig in ihren Versuchen musste die dafür benötigte Spotgröße berechnet werden. Die Energiedichte berechnet sich zu Pulsenergie/bestrahlter Fläche. Die Pulsenergie des vorhandenen Systems betrug 0,8 mJ, die Energiedichten in Kietzings Versuchen 0,78 J/cm², 2,83 J/cm² und 5,16 J/cm².

$$F = \frac{E}{A} = 0,78 \left[\frac{J}{cm^2} \right]$$
$$A_{0,78} = \frac{0,8 * 10^{-3}}{0,78} \left[cm^2 \right] \quad (4.1)$$
$$A_{0,78} = 0,102564 \left[mm^2 \right]$$

$$A_{2,83} = \frac{0,8 * 10^{-3}}{2,83} \left[cm^2 \right] \quad (4.2)$$
$$A_{2,83} = 0,028269 \left[mm^2 \right]$$

$$A_{5,16} = \frac{0,8 * 10^{-3}}{5,16} \left[cm^2 \right] \quad (4.3)$$
$$A_{5,16} = 0,015504 \left[mm^2 \right]$$

Um den Fokusabstand zu ermitteln, der diesen Flächen entspricht, wurde die Brennfleckgröße in Abhängigkeit des Fokusabstandes und der Pulszahl ermittelt.

4.2.2. Bestimmung der Brennfleckgröße in Abhängigkeit des Fokusabstands

Um einen Anhaltspunkt für die Größe des Brennfleckdurchmessers zu bekommen, wurden Abtragversuche gemacht und die Fläche der Abtragergebnisse wurde vermessen. Als Probematerialien kamen am Institut vorhandene Kupferproben (Cu-ETP/Cu99,9) mit 1 mm Stärke zum Einsatz. Die Probenoberfläche wurde nicht behandelt.

Versuchsaufbau

Es wurden an 20 Stellen jeweils 100 Pulse appliziert. Zwischen den Versuchen wurde die z-Achse um jeweils 0,2 mm entgegen der Strahlpropagationsrichtung verfahren, beginnend bei z=-47 mm.

Eine sinnvolle Vermessung des Abtrags war nur bei den ersten 17 Versuchen möglich. Der dargestellte Bereich liegt also zwischen z=-47 mm und z=-50,2 mm.

Auswertung

Von den einzelnen Abtragstellen wurden mikroskopische Bilder angefertigt, anhand derer im Anschluss die bestrahlte Fläche berechnet wurde. Dazu wurden die Hauptachsen des annähernd elliptischen Abtrags vermessen und daraus die Fläche berechnet.

Der Abtrag weist vier charakteristische Bereiche auf: Im Zentrum ist ein schwarzer Bereich mit der höchsten Intensität, dieser wird von einem grau-silbrigen Ring umgeben, in dem eindeutig eine Veränderung der Oberfläche feststellbar ist. Dieser wiederum ist von einer Zone umgeben, die zwar eine farbliche Änderung aufweist, die Oberflächen-geometrie wurde aber scheinbar nicht verändert. Diese drei Bereiche sind von einem mehr oder weniger dunklen Ring umgeben, der vermutlich aus aufgesputtertem Material besteht.

Für die Vermessung wurden nur die beiden Kernzonen herangezogen. Abb. 4.1 zeigt die Fläche des Abtrags in Abhängigkeit der Fokusslage. Abb. 4.2 zeigt eine Übersicht der Abtragergebnisse (Einzelbilder um 90° gedreht).

4.2.3. Bestimmung des Einflusses der Pulszahl auf die Größe des Abtrags

In weiterer Folge wurden bei konstantem Abstand in z-Richtung ($z=-47$ mm) Abtragversuche mit unterschiedlicher Pulszahl durchgeführt. Bei diesem Arbeitsabstand wurden Versuche mit Pulszahlen von 1 bis 1024 Pulsen durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt die Fläche des Abtrags in Abhängigkeit der Pulszahl, Abbildung 4.4 zeigt eine Übersicht der Abtragergebnisse.

4.2.4. Berechnung der vorhandenen Energiedichte

Die Achsenlängen des ellipsenförmigen Brennflecks bei $z=-47$ mm betragen 0,15 mm beziehungsweise 0,19 mm in horizontaler, beziehungsweise vertikaler Richtung. Die Fläche des Brennflecks bei einem Arbeitsabstand von $z=-47$ mm folgte daraus zu 0,023 mm². Die Energiedichte folgt damit zu:

$$\frac{P}{A} = \frac{0,8 * 10^{-3}}{2,3 * 10^{-4}} = 3.478 \left[\frac{J}{cm^2} \right] \quad (4.4)$$

(4.5)

und liegt damit zwischen den beiden von Kietzig verwendeten Werten 2,83 J/cm² und 5,16 J/cm².¹

¹Achtung: Hier ist ein Fehler passiert. Tatsächlich wäre die Fläche und damit die Energiedichte bei 120 Pulsen von Interesse, hier wurde allerdings die Fläche bei nur einem Puls berechnet! Dieser Fehler setzt sich im folgenden Versuch fort.

4. Versuchsplanung

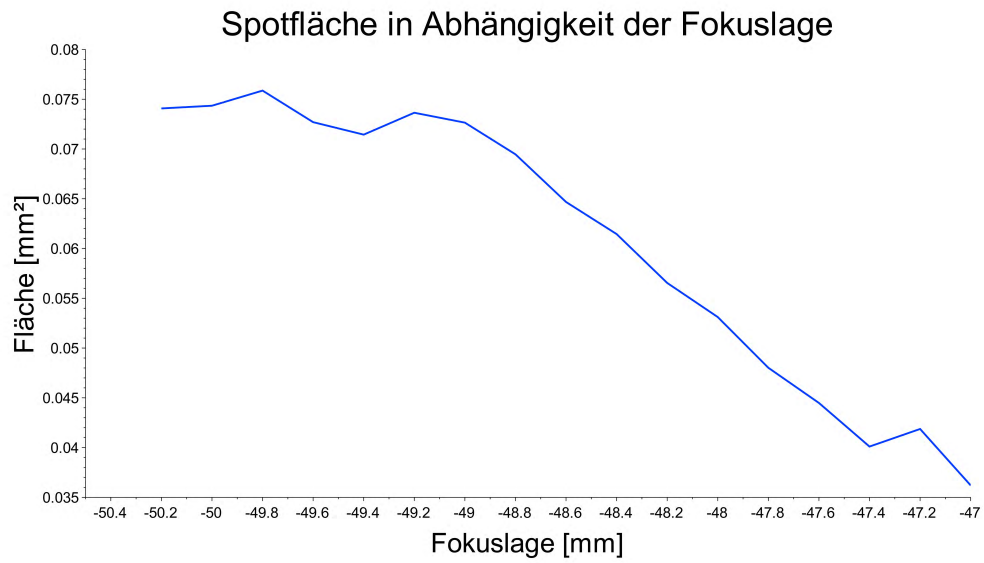


Abbildung 4.1.: Abtragungsergebnis bei 100 Pulsen und unterschiedlicher Fokuslage



Abbildung 4.2.: Übersichtsbild der Abtragungsergebnisse (Einzelbilder um 90° gedreht)

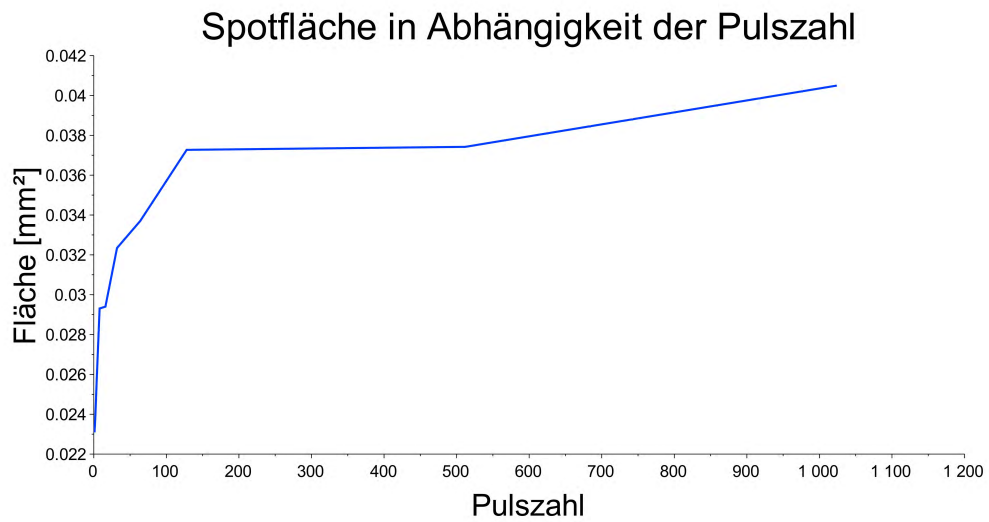


Abbildung 4.3.: Abtragergebnis bei konstanter Fokusslage und ansteigender Pulszahl

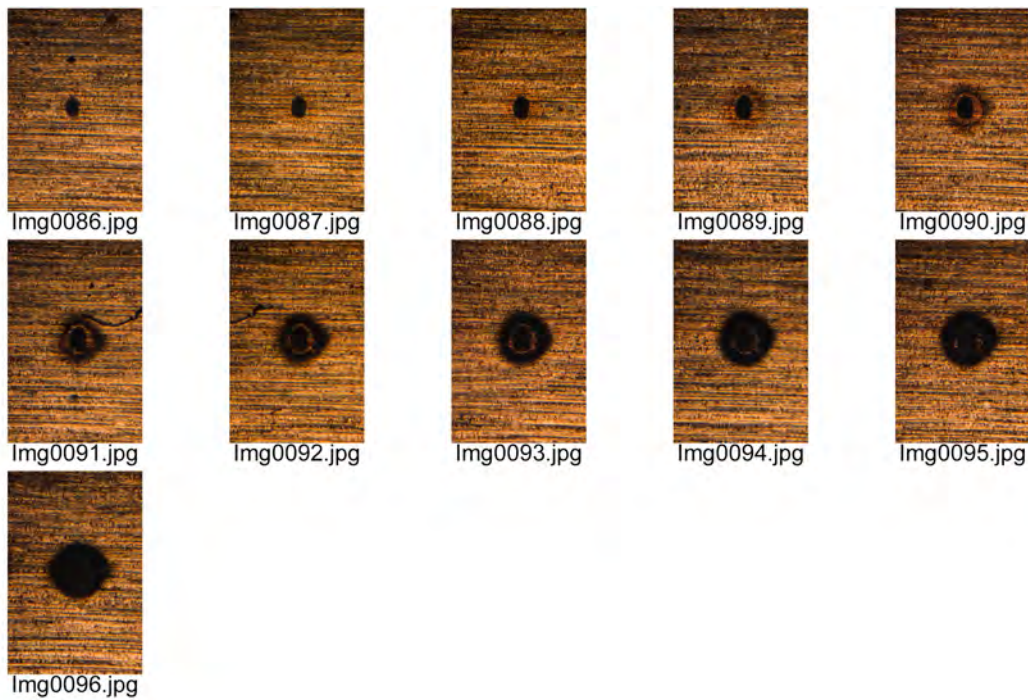


Abbildung 4.4.: Übersichtsbild der Abtragergebnisse

4. Versuchsplanung

4.2.5. Berechnung der notwendigen Verfahrensgeschwindigkeit und des Zeilenabstands

Um die von Kietzig dokumentierten 120 Pulse pro Stelle zu erreichen, berechnet sich die benötigte Verfahrensgeschwindigkeit bei einer Spotbreite von 0,15 mm zu:

$$v = \frac{\frac{0,15}{120}}{\frac{1}{1000}} = 1,25 \left[\frac{mm}{sec} \right] = 75 \left[\frac{mm}{min} \right] \quad (4.6)$$

(4.7)

Mit der von Kietzig verwendeten Überlappung von 50 % ergibt sich bei einer Spothöhe von 0,19 mm ein Zeilenabstand von 0,095 mm.

Achtung die hier berechneten Parameter beruhen auf der Spotgröße bei einem Einzelpuls, tatsächlich hätten hier die Werte für 120 Pulse verwendet werden müssen.

5. Erste Versuche

Mit den im vorangegangenen Kapitel bestimmten Parametern wurden erste Flächen strukturiert.

Die Bearbeitungsfläche wurde mit 20 mm x 20 mm festgelegt. Am Beginn und am Ende der ersten Zeile wurde ein Einzelpuls aufgebracht um diesen vermessen zu können (korrekter Weise sollte es ein Abtrag mit 120 Pulsen sein). Abb. 5.1 zeigt das Ergebnis. Die Vermessung ergab für den ersten Puls Achsenlängen von 0,2 mm und 0,15 mm, für den letzten Puls 0,17 mm und 0,13 mm, gleichzeitig schien die Intensität abgenommen zu haben. Ursache dafür könnte eine nicht perfekt orthogonal ausgerichtete Verfahrenanlage/Materialeinspannung sein. Abbildung 5.2 zeigt das Abtragergebnis wenige Minuten nach der Bearbeitung.

Die Verfahrenanlage wurde neu eingerichtet und der Versuch wiederholt. Abbildung 5.3 zeigt wiederum den Spot am Anfang und am Ende der ersten Zeile.

Die Achsenlängen betragen 0,22 mm und 0,14 mm in vertikaler, beziehungsweise horizontaler Richtung für den Spot am Zeilenanfang und 0,21 mm, beziehungsweise 0,15 mm am Ende der Zeile.

Diese geringe Abweichung wurde in Kauf genommen, da nicht klar war, welche anderen Faktoren wie etwa die Oberflächenrauigkeit, weiteren Einfluss auf das Messergebnis hatten.

Der Abtrag eines Versuchs, der in der Probenmitte gestoppt wurde (siehe Abbildung 5.4) wurde ebenfalls vermessen. Der Abtrag hatte an dieser Stelle die Achsenlängen 0,298 mm und 0,23 mm. Der Unterschied zu den zuvor berechneten Werten lag in der falsch angenommenen Pulszahl bei den berechneten Werten begründet.

Für die weiteren Versuche wurden daher Zeilenvorschub und Verfahrensgeschwindigkeit den tatsächlichen Abmessungen des Spots angepasst:

Diese Versuche wurden mit den selben Parametern auf Kupfer in unbehandeltem Zustand und auf Kupfer mit polierter Oberfläche durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt das Ergebnis.

Abbildung 5.6 zeigt eine weitere Vergrößerung der Proben. Es scheint, als wäre die

mittlere Leistung	800 mW
(Energiedichte)	(3,478 J/cm ²)
Verfahrensgeschwindigkeit	75 mm/min
Zeilenabstand	0,095 mm

Tabelle 5.1.: Versuchsparameter des ersten Strukturierungsversuchs - Energiedichte mit falscher Annahme berechnet

5. Erste Versuche

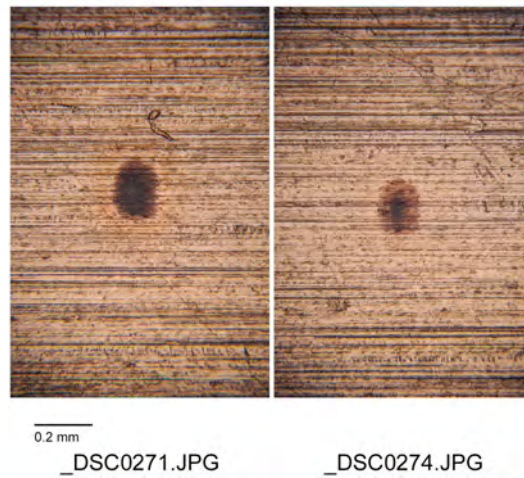


Abbildung 5.1.: Einzelpuls am Anfang und am Ende der ersten Zeile vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung

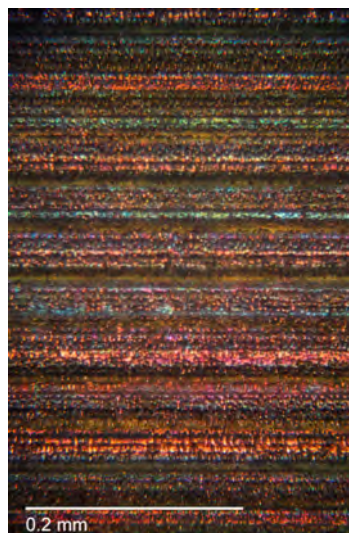


Abbildung 5.2.: Mikroskopische Aufnahme vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung wenige Minuten nach der Bearbeitung

mittlere Leistung	800 mW
Verfahrgeschwindigkeit	145 mm/min
Zeilenabstand	0,15 mm

Tabelle 5.2.: Adaptierte Versuchsparameter des ersten Strukturierungsversuchs

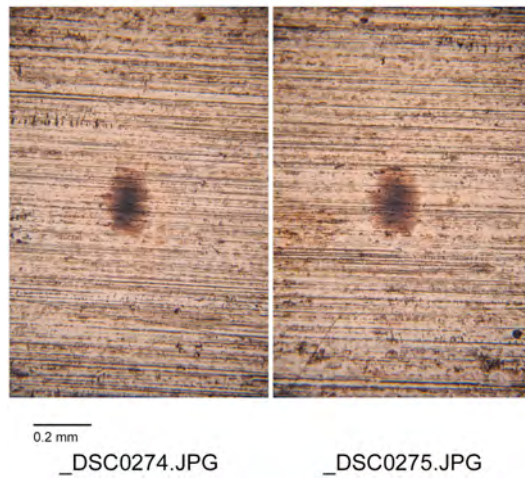
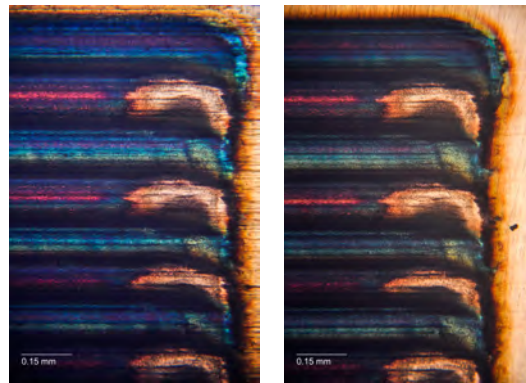


Abbildung 5.3.: Einzelpuls am Anfang und am Ende der ersten Zeile vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung nach Justage der Verfahrenanlage



Abbildung 5.4.: Arbeitspunkt bei erstem Versuch zur flächigen Strukturierung nach Justage der Verfahrenanlage

5. Erste Versuche



(a) Abtragergebnis der Kupferprobe
(b) Abtragergebnis der unbehandelten zuvor polierten Kupferprobe

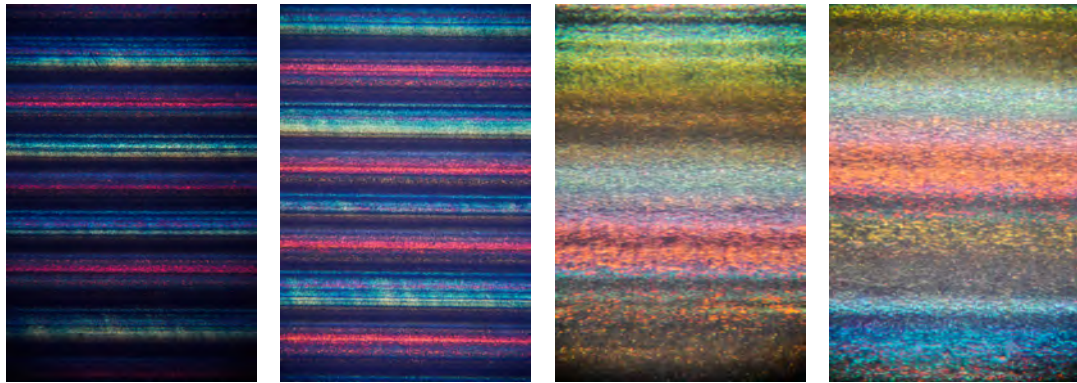
Abbildung 5.5.: Abtragergebnis mit 50% Überlappung und 135 mm/min Vorschub

Farbe der strukturierten Oberfläche von der Bearbeitungsrichtung abhängig. Um das zu verifizieren wurden weitere Versuche mit 0,3 mm Zeilenabstand, also de facto ohne Überlappung, bei sonst gleichen Parametern durchgeführt.

Abbildung 5.7 zeigt das Abtragergebnis bei 0,3 mm Zeilenabstand.

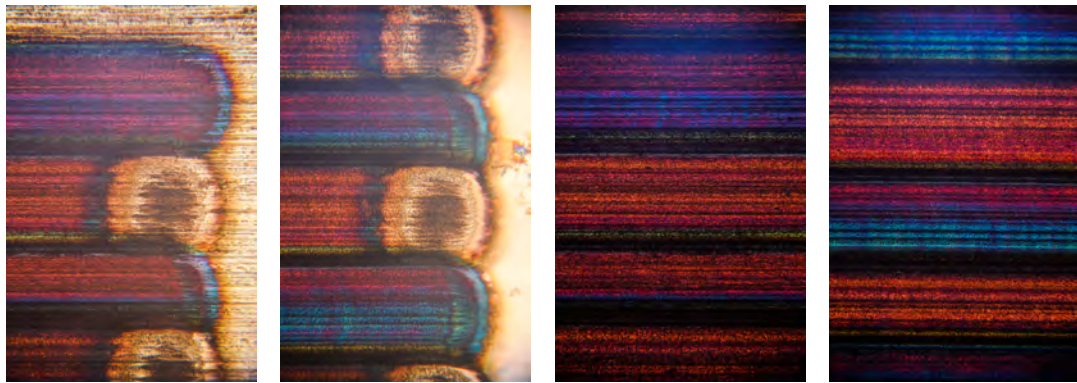
Auch hier war eindeutig die Richtungsabhängigkeit des Abtrags zu erkennen. Die Vorbehandlung der Probenoberfläche hatte jedoch keinen großen Einfluss.

Die weiteren Versuche wurden daher auf kommerziell erhältlichen Leiterplatten mit aufgewalztem Kupferblech durchgeführt. Dies hatte den Vorteil, dass es sich dabei um eine reproduzierbare technische Oberfläche handelt. Der photosensitive Lack wurde unmittelbar vor der Bearbeitung mit Aceton abgewischt, sodass auch von einem reproduzierbaren Oxidationszustand der Probenoberfläche ausgegangen werden konnte.



(a) Abtragergebnis der unbehandelten Kupferprobe
 (b) Abtragergebnis der zuvor polierten Kupferprobe
 (c) Abtragergebnis der unbehandelten Kupferprobe
 (d) Abtragergebnis der zuvor polierten Kupferprobe

Abbildung 5.6.: Abtragergebnis mit 50% Überlappung und 135 mm/min Vorschub



(a) Abtragergebnis der unbehandelten Kupferprobe
 (b) Abtragergebnis der zuvor polierten Kupferprobe
 (c) Abtragergebnis der unbehandelten Kupferprobe
 (d) Abtragergebnis der zuvor polierten Kupferprobe

Abbildung 5.7.: Abtragergebnis mit geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub

5.1. Versuche auf Leiterplatten - Richtungsabhängigkeit

In weiterer Folge wurden Leiterplattenproben mit den zuvor verwendeten Parametern (Vorschub 135 mm/min, Spotgröße zirka 0,3 mm x 0,2 mm)

- in beide Richtungen bearbeitet
- unidirektional von links nach rechts bearbeitet
- unidirektional von rechts nach links bearbeitet und
- unidirektional von oben nach unten bearbeitet.

Abbildung 5.8 zeigt das Resultat. Auch hier war die Abhängigkeit des farblichen Erscheinung von der Verfahrrichtung ersichtlich.

Abbildung 5.9 zeigt eine weitere Vergrößerung der unidirektional bearbeiteten Proben. Auch hier sind die je nach Bearbeitungsrichtung unterschiedlichen Färbungen, beziehungsweise Farbverläufe, sichtbar.

5.2. Versuchsauswertung

Um die Entstehung der Farbverläufe und deren Abhängigkeit von der Bearbeitungsrichtung zu verstehen, wurden Aufnahmen mit einem Elektronenstrahlmikroskop von ausgewählten Proben angefertigt. Es wurden nur die unidirektional bearbeiteten Proben betrachtet.

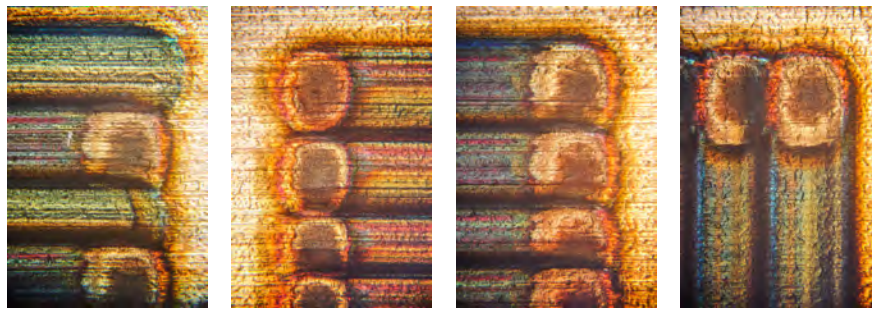
Da sich das verwendete Elektronenmikroskop auch zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) eignet, wurden von relevanten Bereichen auch EDX Messungen angefertigt, die Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe, beziehungsweise des betrachteten Bereichs der Probe gaben.

Um die Periodizität der Ripples reproduzierbar zu erfassen wurden die Aufnahmen mit Hilfe des open-source Programms Scilab einer Fourieranalyse unterzogen. Der Quellcode des verfassten Programms ist dem Anhang (Kapitel A.5.1) zu entnehmen.

Der Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Bearbeitungsrichtung, beziehungsweise unterschiedlich aussehenden Bereichen der bearbeiteten Proben, war von besonderem Interesse.

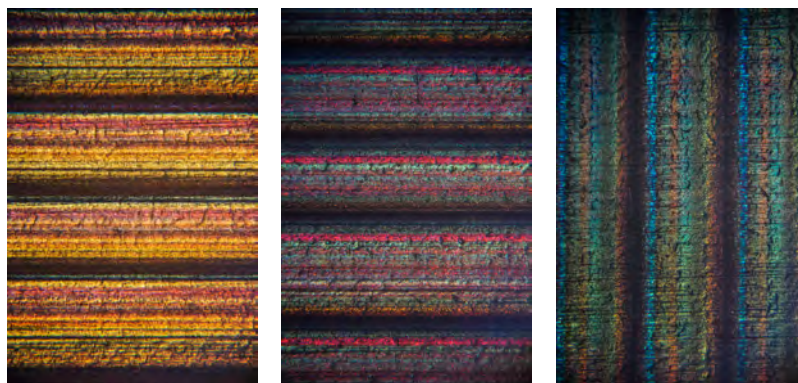
Probenbezeichnung	Geschwindigkeit [mm/min]	Zeilenabstand [mm]	Verfahrrichtung
K05290416	135	0.3	
K05140416UNI	135	0.3	li-re
K05140416UNI2	135	0.3	re-li
K05140416UNIROT	135	0.3	oben-unten

Tabelle 5.3.: Zusammenfassung der Parameter der Versuchsreihe zur Richtungsabhängigkeit der Strukturierung auf Leiterplatten



(a) Abtragergebnis der bidirektional bearbeiteten Probe
 (b) Abtragergebnis der von links nach rechts bearbeiteten Probe
 (c) Abtragergebnis der von rechts nach links bearbeiteten Probe
 (d) Abtragergebnis der von oben nach unten bearbeiteten Probe

Abbildung 5.8.: Abtragergebnis der Leiterplattenproben bei verschiedener Verfahrenrichtung und geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub



(a) Abtragergebnis der von links nach rechts bearbeiteten Probe
 (b) Abtragergebnis der von rechts nach links bearbeiteten Probe
 (c) Abtragergebnis der von oben nach unten bearbeiteten Probe

Abbildung 5.9.: Abtragergebnis der unidirektional bearbeiteten Proben bei verschiedener Verfahrenrichtung, geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub

5. Erste Versuche

5.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Von den unidirektional bearbeiteten Proben wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop des USTEM (siehe Kapitel 3.3.2) angefertigt. Neben Bildern in unterschiedlichen Vergrößerungen an markanten Stellen, wurde bei jeder Probe eine Aufnahmeserie mit 5000 facher Vergrößerung über eine gesamte Abtragspur, also über zirka 0,3 mm angefertigt. Die Bilder wurden anschließend aneinander gereiht und zu einem Bild konvertiert.

K05041416 UNI

Die Probe K05140416UNI zeigte wie sämtliche Proben ausgeprägte Ripple Strukturen. Über weite Bereiche haftete an den Ripples etwas an, ohne dabei die Periodizität der Ripples zu beeinflussen, lediglich in einem kleinen Bereich von etwa 30 μm war die ursprüngliche Struktur nicht mehr ersichtlich. Statt dessen herrschte hier eine mehr oder weniger regelmäßige Anordnung der tropfenförmigen Anhaftungen vor. Abbildung 5.10 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Bereiche in 5000 facher Vergrößerung. Bei 50.000 facher Vergrößerung (Abbildung 5.11) war ersichtlich, dass sich auf den Anhaftungen eine pelzartige Struktur befand. Es wurde vermutet, dass es sich um eine gewachsene Oxidschicht handelte. Abbildung 5.12 zeigt schließlich die Aneinanderreihung einer Serie von REM Bildern, die sequentiell über eine Abtragspur, also normal auf die Verfahrrichtung angefertigt wurden. Hier waren die einzelnen unterschiedlichen Bereiche und der harte Übergang von reinen Ripple-Strukturen zu Strukturen mit Anhaftungen gut zu sehen.

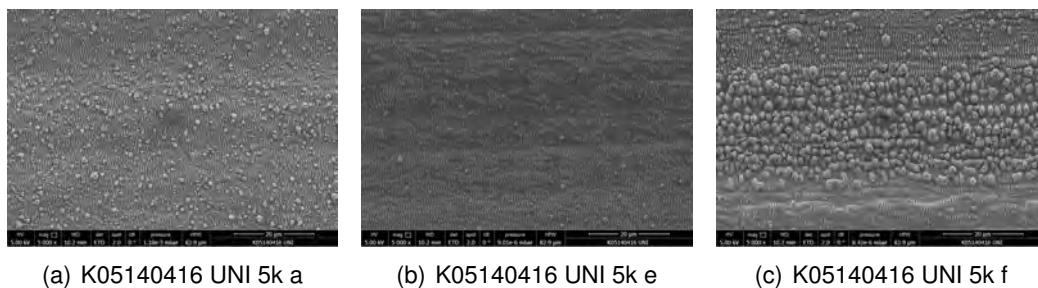
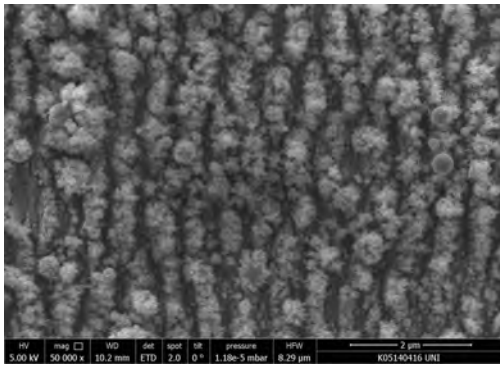
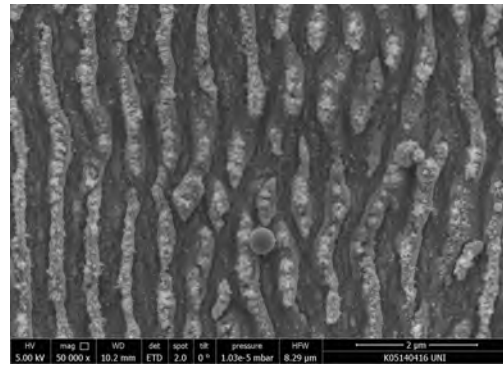


Abbildung 5.10.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI in 5000 facher Vergrößerung

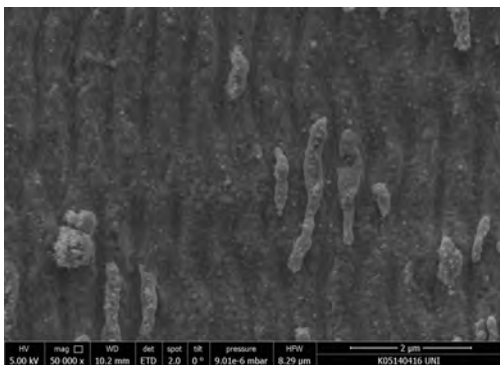
5.2. Versuchsauswertung



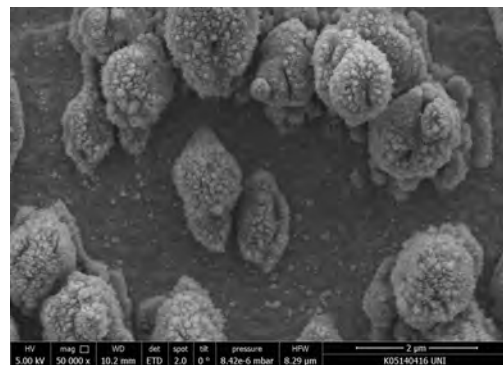
(a) K05140416 UNI 50k a



(b) K05140416 UNI 50k b



(c) K05140416 UNI 50k c



(d) K05140416 UNI 50k d

Abbildung 5.11.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI in 50.000 facher Vergrößerung

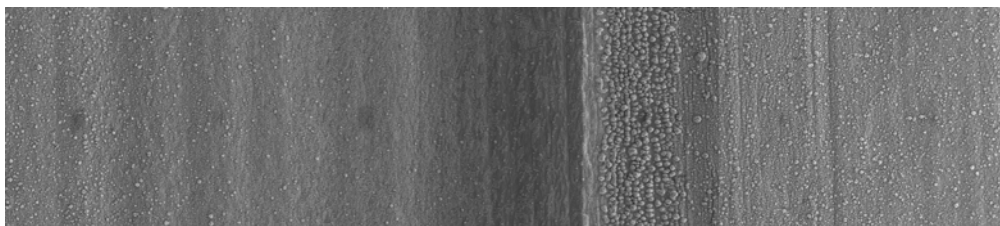


Abbildung 5.12.: Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)

5. Erste Versuche

K05041416 UNI 2

Die Probe K05140416UNI2 zeigte ähnliche Strukturen wie K05140416UNI und wies ebenfalls die charakteristische Ripple-Struktur und ebenso weite Bereiche mit Anhaftungen auf. Allerdings gab es bei dieser Probe keinen Bereich, in dem die Anhaftungen die Ripples derart überlagerten, sodass sie die Periodizität maßgeblich beeinflussen würden. Abbildung 5.13 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Bereiche in 5000 facher Vergrößerung, Abbildung 5.14 eine Zusammenstellung von Bildern mit 50.000 facher Vergrößerung und Abbildung 5.15 die Aneinanderreihung der einzelnen Bilder einer Abtragspur.

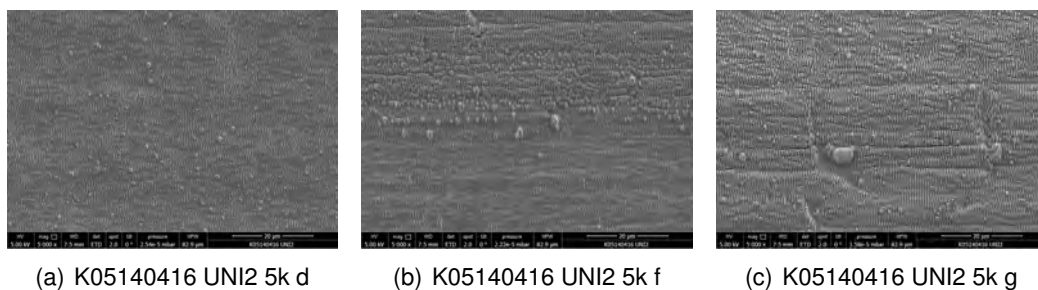
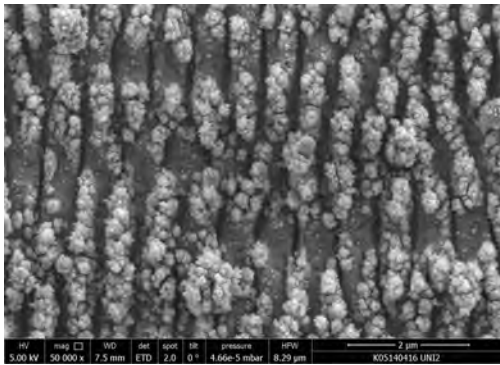
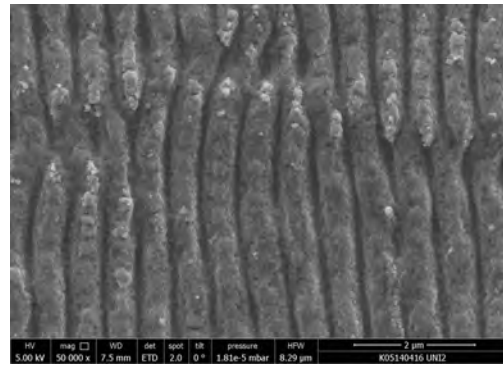


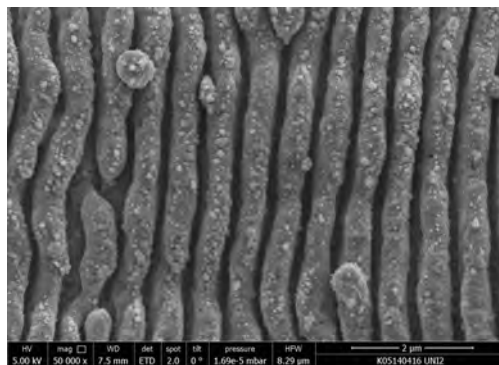
Abbildung 5.13.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI2 in 5000 facher Vergrößerung



(a) K05140416 UNI2 50k a



(b) K05140416 UNI2 50k f



(c) K05140416 UNI2 50k f2

Abbildung 5.14.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI2 in 50.000 facher Vergrößerung

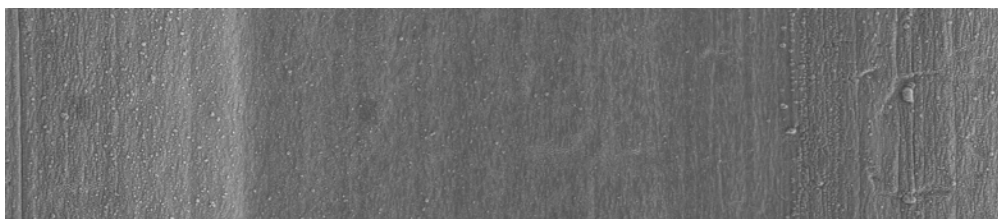


Abbildung 5.15.: Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI 2 in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)

5. Erste Versuche

K05041416 UNI ROT

Die Probe K05140416UNIROT wies ebenfalls Ripple-Strukturen und Anhaftungen auf. Wie bei Probe K05140416UNI gab es einen Bereich mit einer starken Häufung der Anhaftungen, an der die ursprüngliche Ripple - Struktur nicht mehr erhalten war. Zu beachten ist auch, dass aufgrund der Drehung der Verfahrrichtung auch die Ripples nicht wie bei den vorigen beiden Proben normal auf die Verfahrrichtung sondern parallel zur Verfahrrichtung angeordnet sind (da sich die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung ja nicht geändert hat).

Abbildung 5.16 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Bereiche in 5000 facher Vergrößerung, Abbildung 5.17 wiederum eine Zusammenstellung von Bildern mit 50.000 facher Vergrößerung und Abbildung 5.18 die Aneinanderreihung der einzelnen Bilder einer Abtragspur.

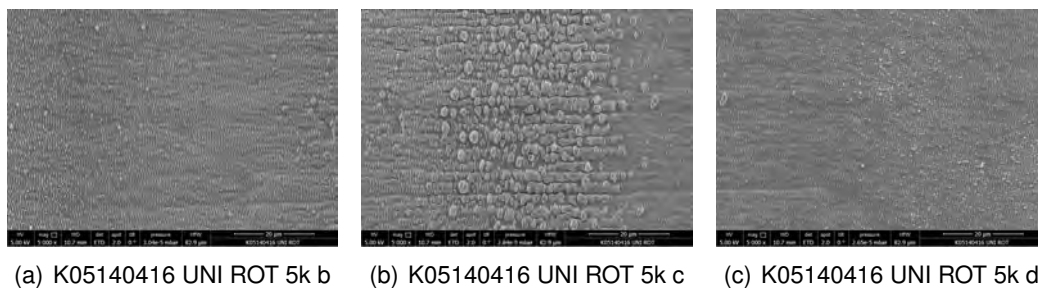
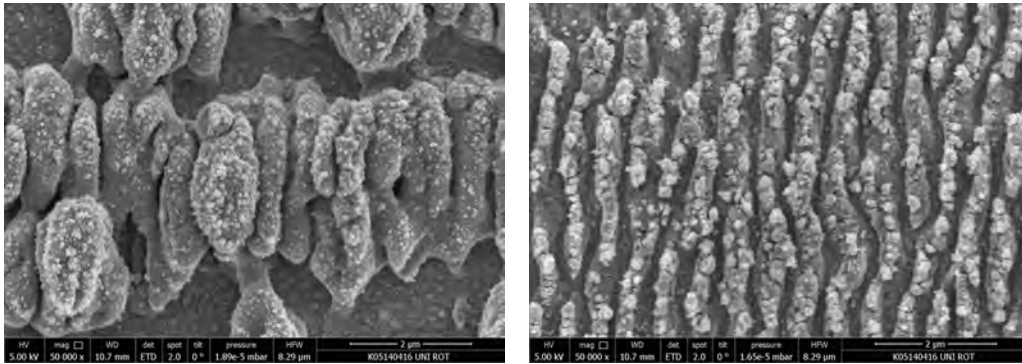
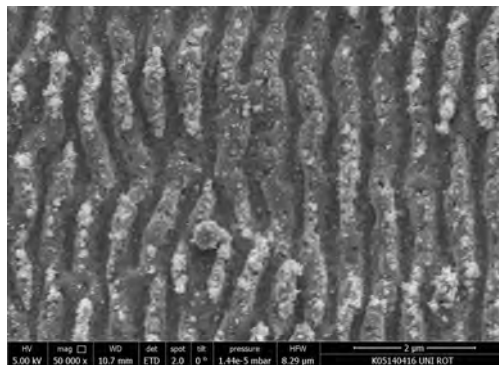


Abbildung 5.16.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI ROT in 5000 facher Vergrößerung



(a) K05140416 UNI ROT 50k a

(b) K05140416 UNI ROT 50k f



(c) K05140416 UNI ROT 50k f2

Abbildung 5.17.: Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI ROT in 50.000 facher Vergrößerung

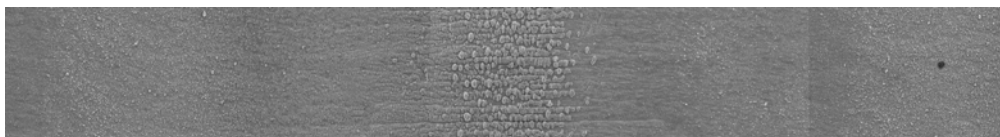


Abbildung 5.18.: Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI ROT in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)

5. Erste Versuche

Zusammenfassung REM Bilder

Sämtlichen Proben wiesen die charakteristische Ripple - Struktur auf. An den meisten Stellen der Proben schien etwas auf den Ripples anzuhaften, was aussah, als ob es auf den Ripples gewachsen wäre. An manchen Stellen stärker, an anderen weniger stark ausgeprägt.

Zum Vergleich der drei Proben zeigt Abbildung 5.19 ein Bild in dem die Abwicklungen der Bearbeitungsspuren in einem Bild dargestellt sind. Zu beachten ist, dass die Bilder der Proben K05140416UNI und K05140416UNI2 rotiert wurden (horizontale Bearbeitung), K05140416UNIROT hingegen ist in der originalen Orientierung, was auch an der unterschiedlichen Ripple Orientierung zu sehen ist.

Bei Probe UNI und bei Probe UNIROT gab es eine Stelle, an der diese Anhaftungen so groß waren, dass die ursprüngliche Ripple - Struktur nicht mehr erkennbar war. In weiterer Folge wurde daher mittels EDX Messung versucht herauszufinden, worum es sich bei den Anhaftungen handelt.

Außerdem wurde die Rippleperiode gemessen, um festzustellen, ob sich die Periodenlänge der einzelnen Proben, beziehungsweise der einzelnen Bereiche der Proben signifikant unterschieden.

5.2.2. Vermessung der Ripple Periode

Um die Periodizität der Ripples reproduzierbar zu erfassen, wurden die REM Aufnahmen einer Fourieranalyse unterzogen. Das hierfür in Scilab geschriebene Programm ist dem Anhang zu entnehmen (Kapitel A.5.1).

Für jede Probe wurde jedes Einzelbild der REM-Aufnahmeserie über die Abtragspur einer zweidimensionalen diskreten Fourieranalyse unterzogen. Im Frequenzbereich wurde der Gleichanteil entfernt und der Maximalwert ermittelt. Über eine 50 % Treshold-Funktion wurden Störsignale beseitigt und anschließend vom übrig gebliebenen Peak die mittlere Periodenlänge in x- und y- Richtung, sowie die dazugehörige Standardabweichung ermittelt.

Im Folgenden ist jeweils der Verlauf der Rippleperiode über eine Abtragspur dargestellt.

K05041416 UNI

Die Probe K05041416UNI wies über weite Bereiche eine sehr konstante Periodenlänge von zirka 510 nm auf. Mit der Definition von Rosenfeld [54], handelte es sich dabei um LSFL ($\Lambda_{HSFL} < \lambda/2$, was in unserem Fall einer Periodenlänge von $\Lambda_{HSFL} < 400$ nm entsprechen würde).

Ein Bild von der aus sieben Einzelbildern bestehenden Aufnahmeserie wies einen signifikant höheren Mittelwert von 668 nm bei einer Standardabweichung von 310 nm auf. Es handelte sich dabei um die Stelle mit der Anhäufung der Anhaftungen.

Die große Streuung des Mittelwerts legte nahe, dass im Bild Bereiche mit unterschiedlichen Frequenzen enthalten waren. In weiterer Folge wurde das Einzelbild daher in drei

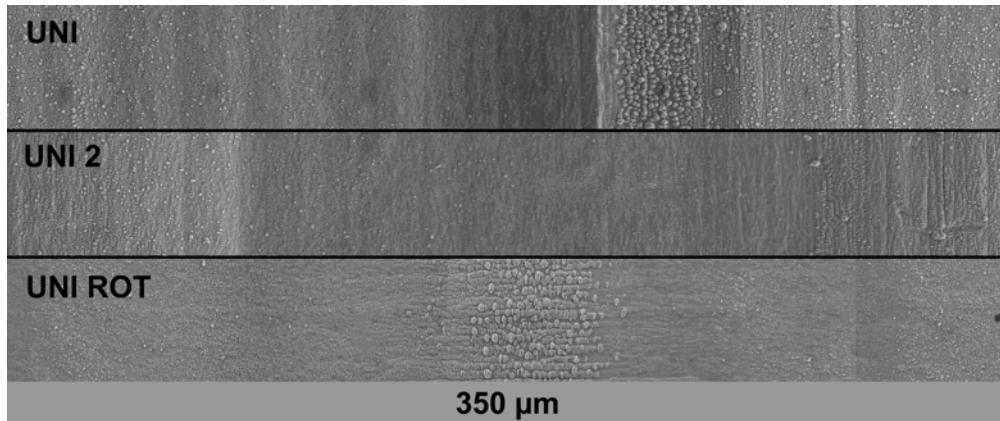


Abbildung 5.19.: Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der unterschiedlichen Proben in 5000 facher Vergrößerung

Bereiche unterteilt, für die jeweils ein eigener Mittelwert der Ripple-Frequenz ermittelt wurde.

Abbildung 5.21 zeigt den Verlauf der mittleren Periodenlänge, wenn das Bild mit den gehäuften Anhaftungen in drei Einzelbilder zerlegt wird. Der maximale Wert der Periodenlänge hatte mit fast 1400 nm deutlich zugenommen, die Standardabweichung mit zirka 180 nm bei diesem Bild etwas abgenommen. Es scheint, als ob die tropfenartigen Anhaftungen sich ebenfalls geordnet angelagert haben.

5. Erste Versuche

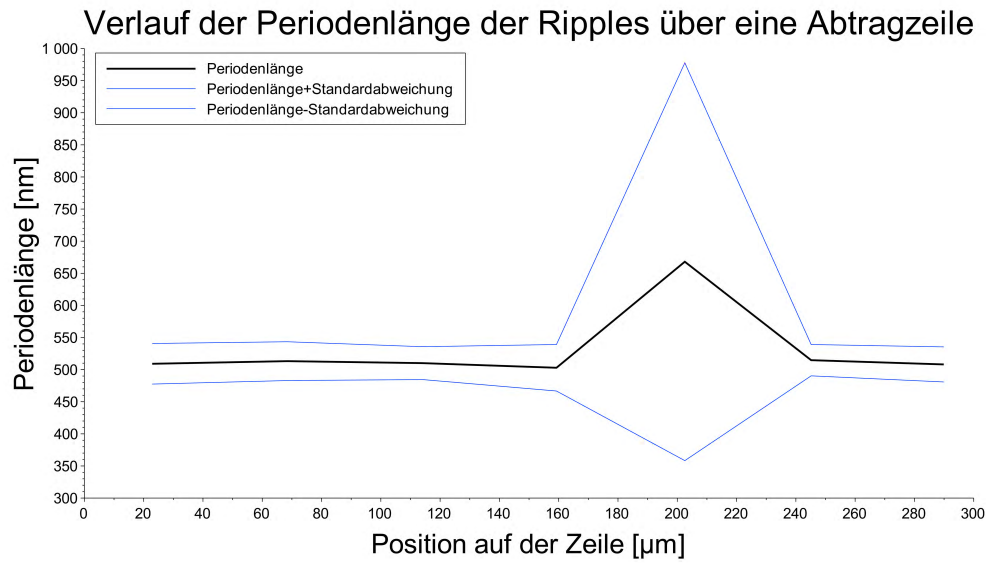


Abbildung 5.20.: Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI

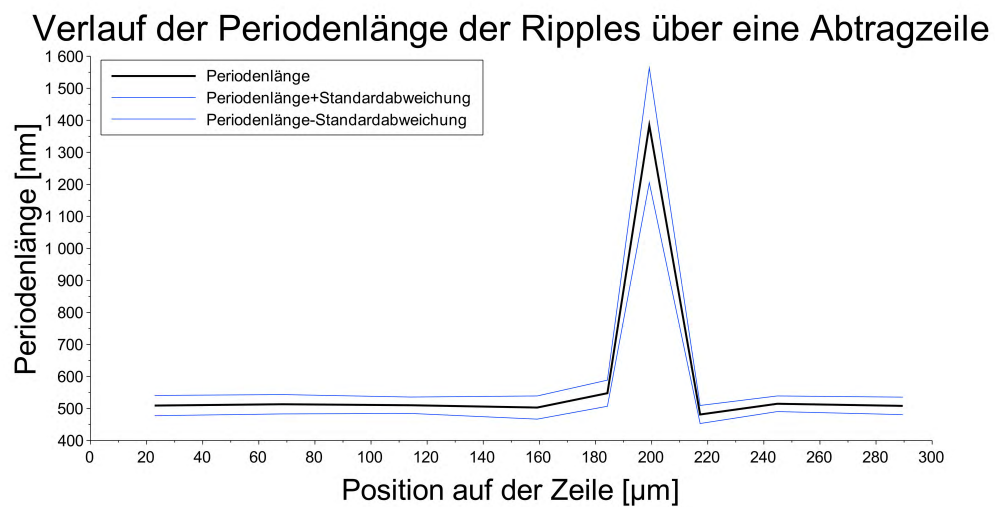


Abbildung 5.21.: Modifizierter Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI nach Zerlegung des Bereichs mit gehäuftten Anhaftungen in Einzelbilder

K05041416 UNI 2

Die Probe K05041416UNI2 wies im Vergleich zu Probe K05041416UNI einen leicht höheren Mittelwert der Periodenlängen von zirka 520 nm auf. Bei dieser Probe gab es keinen Bereich, der eine signifikant größere Periodenlänge aufweisen würde, was sich mit den Erkenntnissen der REM Bilder deckte.

K05041416 UNI ROT

Die Probe K05041416UNIROT wies einen recht konstanten Mittelwert von zirka 515 nm auf. Sie hatte wie Probe K05041416UNI bei einem von fünf Einzelbildern einen signifikant höheren Mittelwert von 570 nm bei einer Standardabweichung von 202 nm.

Auch hier deckte sich der Bereich der größeren Periodenlänge mit der Stelle mit den gehäuften Anhaftungen. Auch hier wurde das Bild mit dem erhöhten Wert in drei Bilder unterteilt, um genauere Daten zu erhalten.

Abbildung 5.24 zeigt den Verlauf der mittleren Periodenlänge, wenn das Bild mit den gehäuften Anhaftungen in drei Einzelbilder zerlegt wird. Der maximale Wert der Periodenlänge hatte mit zirka 790 nm moderat zugenommen, gleichzeitig war die Standardabweichung mit 1270 nm drastisch angestiegen und machte physikalisch auch keinen Sinn. Das wurde als Indiz dafür gewertet, dass in diesem Bereich keine periodischen Strukturen vorhanden waren.

5. Erste Versuche

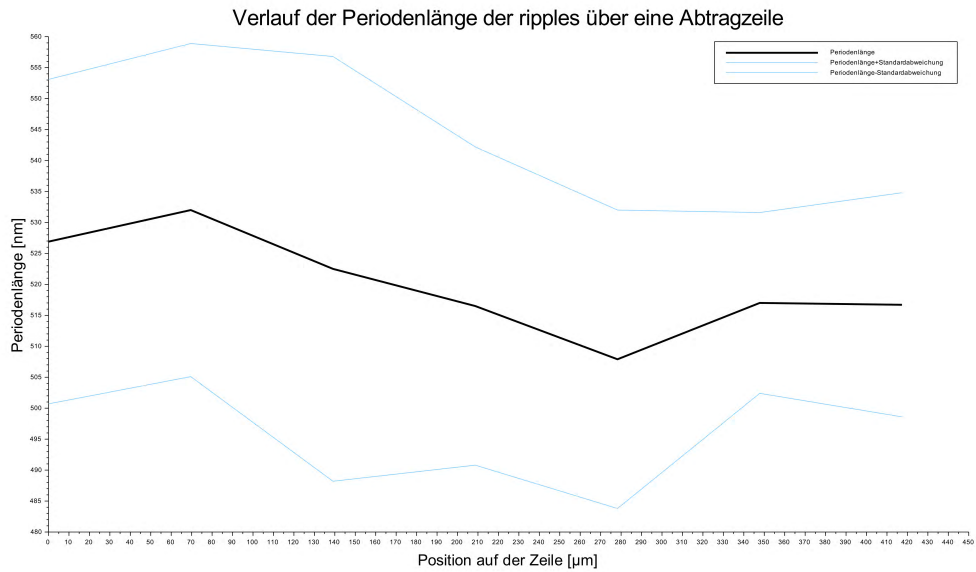


Abbildung 5.22.: Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI2

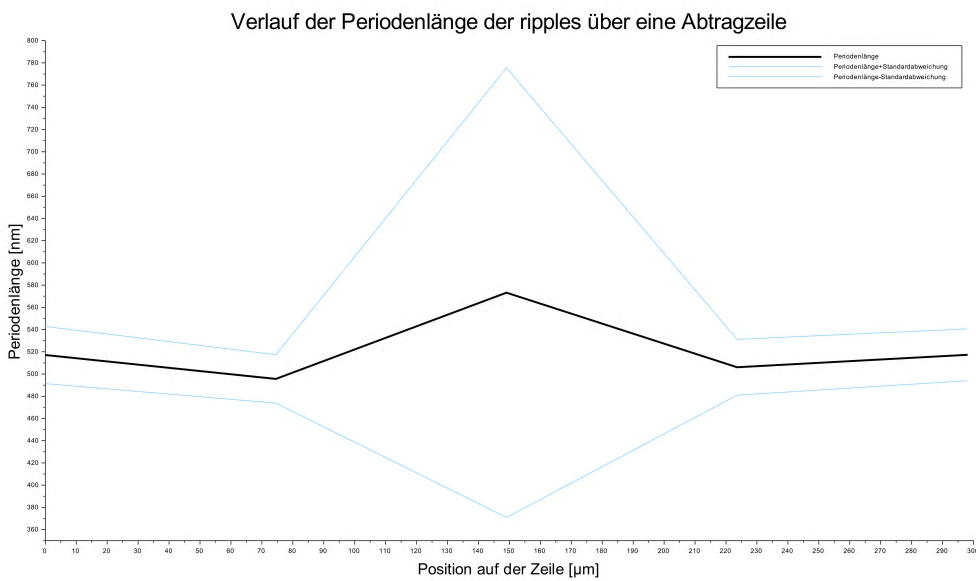


Abbildung 5.23.: Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNIROT

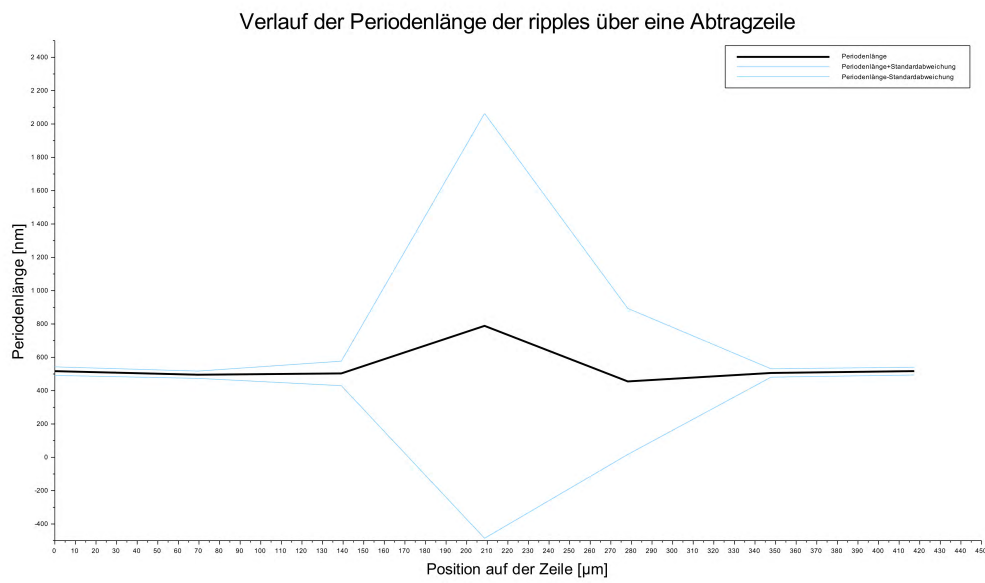


Abbildung 5.24.: Modifizierter Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNIROT nach Zerlegung des Bereichs mit gehäuften Anhaftungen in Einzelbilder

5. Erste Versuche

5.2.3. Energiedispersive Röntgen Analyse

Die EDX Messungen wurden jeweils in charakteristischen Bereichen der Probe durchgeführt, also an Stellen mit besonders viel, beziehungsweise besonders wenig Anhaftungen.

Die detaillierten Prüfberichte sind dem Anhang, Kapitel A.3.1 zu entnehmen.

K05041416-UNI

Die Probe K05041416-UNI wies Bereiche ohne Anhaftungen, Bereiche mit moderaten Anhaftungen und Bereiche in denen die Anhaftungen so groß waren, sodass sie die Ripple - Struktur vollständig verdrängt hatten, auf.

Die Messung wurde an der Stelle des Übergangs zwischen moderaten Anhaftungen und dem Bereich ohne Anhaftung durchgeführt. Einmal im Bereich der Anhaftungen und einmal im Bereich ohne Anhaftungen (siehe Abbildung 5.25).

In beiden Bereichen konnten die Elemente Kupfer, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Im Bereich der Anhaftungen wurden Kupfer mit zirka 89 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 7 Gew. % und Kohlenstoff mit 5 Gew. % nachgewiesen. Im Bereich ohne Anhaftungen wurden Kupfer mit zirka 94 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 2 Gew. % und Kohlenstoff mit 4 Gew. % nachgewiesen.

Im Bereich der Anhaftungen stieg der Gewichtsanteil von Sauerstoff also um zirka 5%. Es wird daher davon ausgegangen, dass es sich bei den Anhaftungen um Kupferoxid handelt.

K05041416-UNI-2

Die Probe K05041416-UNI-2 wies nur Bereiche ohne Anhaftungen und Bereiche mit moderaten Anhaftungen auf.

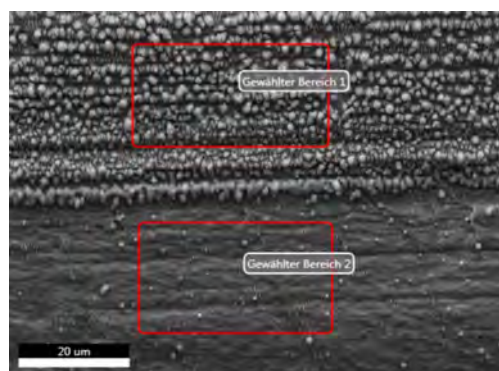


Abbildung 5.25.: EDX-Messbereiche der Probe K05140415UNI

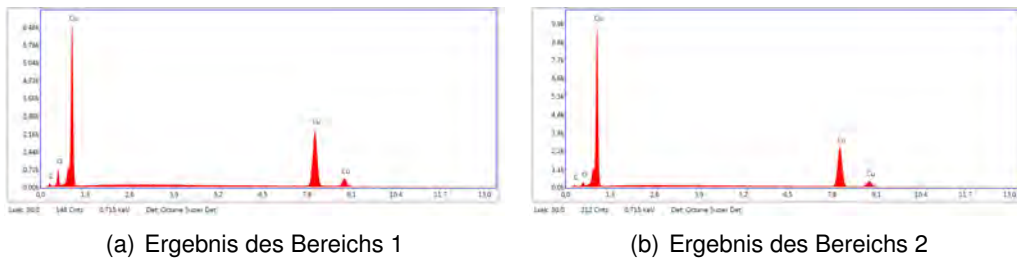


Abbildung 5.26.: EDX-Ergebnisse der Probe K05140415-UNI

Die Messung wurde an der Stelle des Übergangs zwischen moderaten Anhaftungen und dem Bereich ohne Anhaftungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.27).

Auch hier konnten die Elemente Kupfer, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Im Bereich der Anhaftungen wurde Kupfer mit zirka 89 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 6 Gew. % und Kohlenstoff mit 5 Gew. % nachgewiesen. Im Bereich ohne Anhaftungen wurde Kupfer mit zirka 92 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 2 Gew. % und Kohlenstoff mit 6 Gew. % nachgewiesen.

Im Bereich der moderaten Anhaftungen war der Sauerstoffanteil also um zirka 4 % höher als im Bereich ohne Anhaftungen.

K05041416-UNI-ROT

Die Probe K05041416-UNI-ROT wies Bereiche ohne Anhaftungen, Bereiche mit moderaten Anhaftungen und Bereiche in denen die Anhaftungen so groß waren, dass sie die Ripple - Struktur vollständig verdrängt hatten, auf.

In diesem Fall war es möglich eine Stelle zu finden, an der alle drei Bereiche aufeinandertrafen, es wurden daher alle drei Bereiche vermessen.

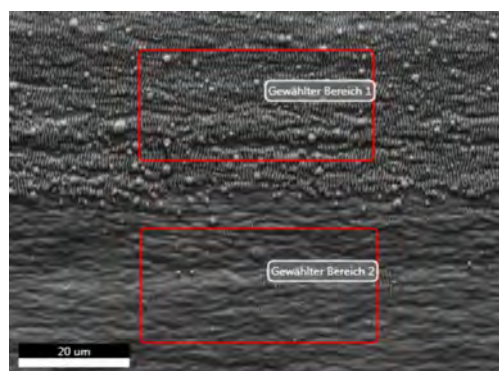
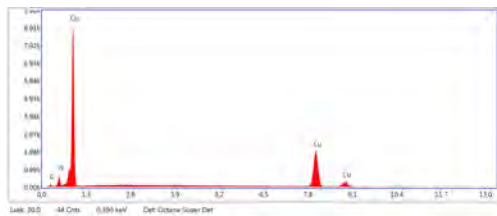
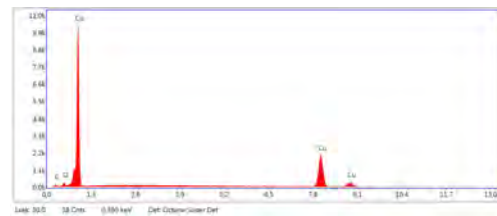


Abbildung 5.27.: EDX-Messbereiche der Probe K05140415-UNI-2

5. Erste Versuche



(a) Ergebnis des Bereichs 1



(b) Ergebnis des Bereichs 2

Abbildung 5.28.: EDX-Ergebnisse der Probe K05140415-UNI-2

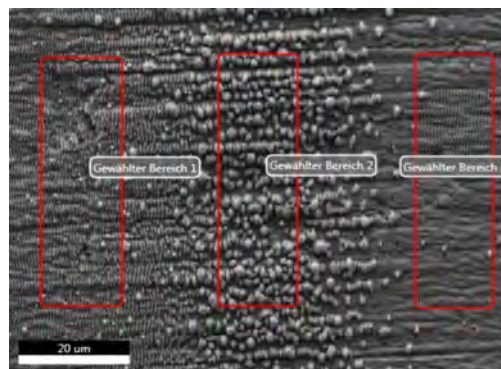


Abbildung 5.29.: EDX-Messbereiche der Probe K05140415 UNI ROT

In allen Bereichen konnten die Elemente Kupfer, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Im Bereich der stark ausgeprägten Anhaftungen wurde Kupfer mit zirka 89 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 6 Gew. % und Kohlenstoff mit 6 Gew. % nachgewiesen. Im Bereich der moderaten Anhaftungen wurde Kupfer mit zirka 90 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 6 Gew. % und Kohlenstoff mit 5 Gew. % nachgewiesen. Im Bereich ohne Anhaftungen wurde Kupfer mit zirka 92 Gew. %, Sauerstoff mit knapp 3 Gew. % und Kohlenstoff mit 3 Gew. % nachgewiesen.

Zwischen stark ausgeprägten und moderaten Anhaftung war demnach kaum ein Unterschied festzustellen, im Bereich ohne Anhaftungen war der Sauerstoffanteil um knapp 3 % niedriger.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es sich bei den Anhaftungen um Kupferoxide handelte und dass der Gewichtsanteil an Sauerstoff in allen Bereichen mit Anhaftungen annähernd konstant war. Das legt den Schluss nahe, dass in den Bereichen, in denen die Anhaftungen die Ripples überlagerten, nicht mehr Anhaftungen vorhanden waren, sondern dass diese nur eine andere Form/Verteilung angenommen hatten.

5.3. Conclusio erste Versuche

Es konnten auf Antrieb LIPSS mit einer Periodenlänge in der Größenordnung der Wellenlänge der Laserstrahlung produziert werden. Die Periodenlänge der Ripples lag bei sämtlichen Versuchen im Bereich von 500 nm. Die LIPSS waren damit als LSFL zu klassifizieren. Diese Periodenlänge ließ sich jedoch nicht mit den klassischen Modellen berechnen. Da der Laserstrahl normal auf die Probenfläche auftraf, sollte laut Emmony et al. [20] (siehe Kapitel 2.1.1) die Periodenlänge zu

$$d = \frac{\lambda}{n_0(1 \pm \sin\theta)} = \frac{800 \pm 50}{1} = 800 \pm 50[\text{nm}] \quad (5.1)$$

folgen. Um mit diesem Modell eine Periodenlänge von 500 nm zu erreichen, wäre ein um zumindest 30° verkippter Strahl notwendig. Wenngleich der Versuchsaufbau eine gewisse Ungenauigkeit des Einfallswinkels zuließ, konnte ein derart großer Winkelfehler ausgeschlossen werden.

Es wurde vermutet, dass dieses klassische Modell hier nicht gültig ist. Ein mögliche Erklärung dafür ist, dass die Bestrahlung mit den ultrakurzen Laserpulsen den Brechungsindex des Materials während eines Laserpulses und/oder von Puls zu Puls verändert. Das Modell von Tsihidis [64] (siehe Kapitel 2.1.1) beinhaltet eine derartige Veränderung der optischen Konstanten und könnte die Ergebnisse aus diesem Kapitel theoretisch beschreiben. Eine tatsächliche Auswertung der Gleichungen sprengte aufgrund der nur schwer messbaren Parameter jedoch den Rahmen dieser Diplomarbeit.

5. Erste Versuche

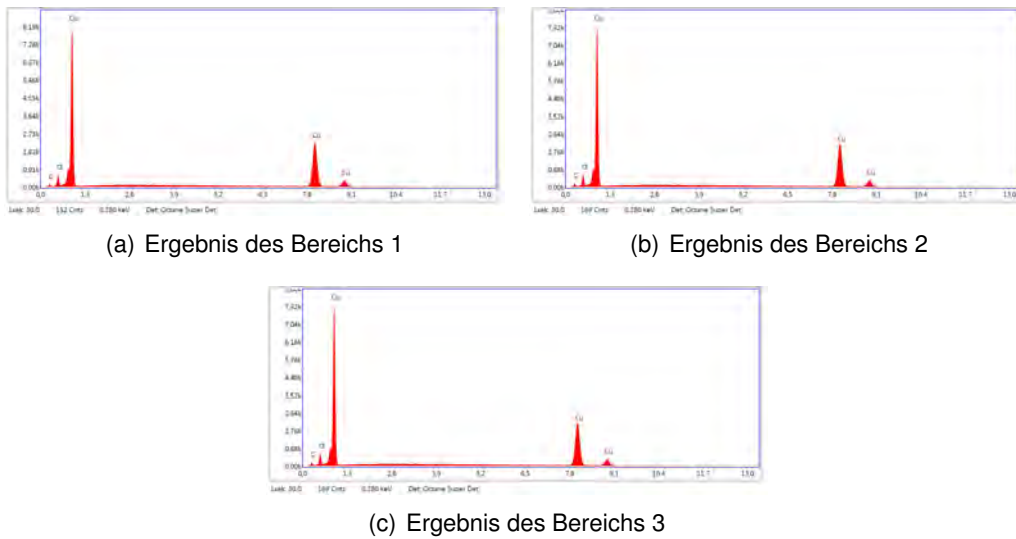


Abbildung 5.30.: EDX-Ergebnisse der Probe K05140415 UNI ROT

Bei diesen ersten Versuchen wurde eine Abhängigkeit der farblichen Erscheinung der strukturierten Oberfläche von der Bearbeitungsrichtung festgestellt. Bei der Vermessung der Rippleperiode über jeweils eine Abtragspur konnten keine Indizien für eine Abhängigkeit der farblichen Erscheinung von der Rippleperiode gefunden werden. Es gab zwar Bereiche, in denen die Periodenlänge deutlich zunahm, beziehungsweise die Ordnung nahezu gänzlich verloren ging, diese schienen jedoch nicht mit dem makroskopischen Aussehen zu korrelieren.

Außerdem konnten bei diesen ersten Versuchen keine HSFL produziert werden. Obwohl in der Literaturrecherche keine Erwähnung von HSFL auf Kupferproben gefunden werden konnte, soll in weiterer Folge auch die Möglichkeit der HSFL Bildung auf eben-diesen untersucht werden.

Im folgenden Kapitel wurde daher die Pulsenergie variiert, um deren Einfluss auf die Strukturen zu untersuchen. Außerdem wurde auch weiterhin die Richtungsabhängigkeit untersucht.

6. Versuche zur Variation der Pulsenergie

Bei der folgenden Versuchsreihe (VR2) wurde der Einfluss der Pulsenergie betrachtet. Hierzu wurde die Pumpleistung des Verstärkers und somit die Ausgangsleistung des Ultrakurzpulslasers variiert. Nachdem davon ausgegangen wurde, dass im Verstärker nicht-lineare optische Effekte Einfluss auf die Strahlform haben (siehe Kapitel 3.1.2), wurde die Ausgangsleistung nur moderat zwischen 600 mW und 800 mW variiert.

Es wurden Flächen mit 5 mm x 5 mm bei einem Zeilenabstand von 0,2 mm abgerastert. Die Fokusslage betrug -1,4 mm - was einem Brennfleckdurchmesser von zirka 0,2 mm entsprach.

In dieser Konfiguration wurden fünf Versuche mit Verfahrrichtung von links nach rechts und fünf Versuche mit Verfahrrichtung von rechts nach links bei Variation der mittleren Leistung von 600 mW - 800 mW, bei sonst gleichen Parametern durchgeführt. Die Pulsenergie, beziehungsweise die Bestrahlungsintensität und damit die Gesamtenergie wurde also bei jedem Versuch variiert.

In acht weiteren Versuchen wurde die mittlere Leistung ebenso variiert, allerdings wurde im gleichen Verhältnis die Verfahrgeschwindigkeit angepasst. Die gesamte in das Material eingebrachte Energie blieb in diesem Fall also konstant.

6.1. Farbliche Erscheinung

Abbildung 6.1 zeigt mikroskopische Aufnahmen sämtlicher Versuche dieser Reihe. Es waren zwar farbliche Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen zu erkennen, auch die Verfahrrichtung schien wiederum Einfluss zu haben, im Vergleich zur vorigen Versuchsreihe waren die Unterschiede jedoch wesentlich weniger stark ausgeprägt.

VNr.	v [mm/min]	VR	P [mW]	VNr.	v [mm/min]	VR	P [mW]
R750270	270	R	750	R750253	253	R	750
R700270	270	R	700	R700236	236	R	700
R650270	270	R	650	R650219	219	R	650
R600270	270	R	600	R600203	203	R	600
L750270	270	L	750	L750253	253	L	750
L700270	270	L	700	L700236	236	L	700
L650270	270	L	650	L650219	219	L	650
L600270	270	L	600	L600203	203	L	600

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der Parameter der Versuchsreihe VR2

6. Versuche zur Variation der Pulsenergie

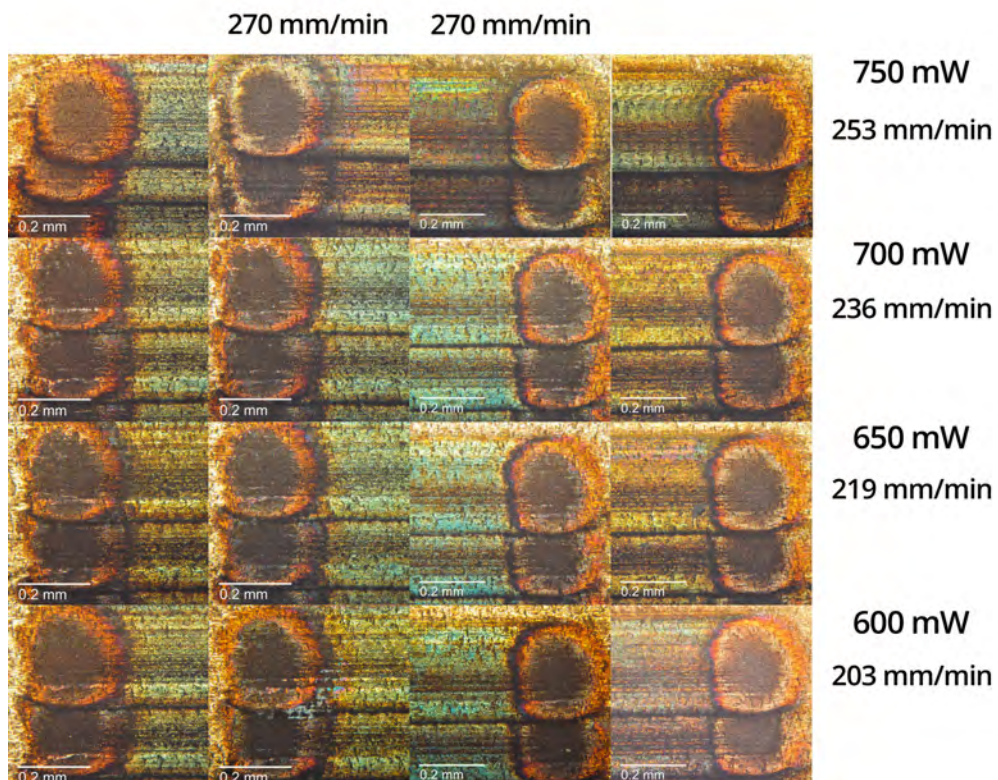


Abbildung 6.1.: Einzelne Versuche der Reihe VR2, jeweils der Beginn des Abtrags betrachtet unter dem Lichtmikroskop

6.2. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben wiesen das gleiche charakteristische Aussehen auf wie die vorige Versuchsreihe. Auch hier gab es Bereiche ohne Anhaftungen, Bereiche mit tropfenförmigen Anhaftungen und Bereiche mit pelzartigen Anhaftungen. Da die vorigen Versuche gezeigt haben, dass die Periodizität der Strukturen über sehr weite Bereiche annähernd konstant waren, wurde pro Versuch nur eine Aufnahme angefertigt, in der die Strukturen möglichst klar erkennbar waren.

Anhand dieser Aufnahme wurde wieder mittels Fourier-Analyse die Periodizität der Ripples bestimmt.

Sämtliche elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Versuchsreihe sind dem Anhang (Kapitel A.1) zu entnehmen. Abbildung A.1 zeigt die Abbildungen der von rechts nach links durchgeführten Versuche in 5000 facher Vergrößerung, Abbildung A.2 die der von links nach rechts durchgeführten.

Sämtliche Bilder zeigten sehr ähnliche Strukturen, mit ansteigender mittlerer Leistung war vermehrtes Aufkommen von Anhaftungen und ein unregelmäßigeres Erscheinungsbild der Ripples zu beobachten.

Bei den Versuchen mit der höchsten mittleren Leistung waren Bereiche sichtbar, in denen die Ripples nur noch schwer zu erkennen waren (Abb. A.2(g), A.2(h)).

Bei der Vermessung der Ripplefrequenz konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Frequenz und der Pulsenergie, bzw. der eingebrachten Gesamtenergie festgestellt werden. Die Periodenlängen schwankten zwischen 480 nm und 510 nm. Abbildung 6.2 zeigt die gemessene Periodenlänge in Abhängigkeit der mittleren Leistung für sämtliche Versuche dieser Reihe.

6.3. Conclusio Versuche zur Variation der Pulsenergie

Die Variation der Pulsenergie im Bereich von 600 mW bis 750 mW hat gezeigt, dass die Rippleperiode in diesem Bereich keine (oder zumindest keine starke) Abhängigkeit von der Pulsenergie aufweist.

Auffallend war, dass die kürzesten Periodenlängen bei den Versuchen mit der niedrigsten mittleren Leistung (600 mW) und hier wiederum bei den beiden Versuchen mit der niedrigeren Verfahrensgeschwindigkeit (203 mm/min) erzeugt wurden.

Das könnte darauf hindeuten, dass zwar ein Zusammenhang mit der Pulsenergie besteht, dieser aber erst bei niedrigeren Pulsenergien und/oder niedrigerer Geschwindigkeit, was einer höheren Anzahl an applizierten Pulsen entspricht, auftritt.

Auch die Abhängigkeit der farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen von der Bearbeitungsrichtung konnte in dieser Versuchsreihe abermals festgestellt werden, wobei der Unterschied zwischen den einzelnen Versuchen bei weitem nicht so klar ersichtlich war, wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen. Im Rahmen der im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche wurde daher eine Probe angefertigt, bei der sich die farbliche Erscheinung bei unterschiedlicher Bearbeitungsrichtung möglichst stark un-

6. Versuche zur Variation der Pulsenergie

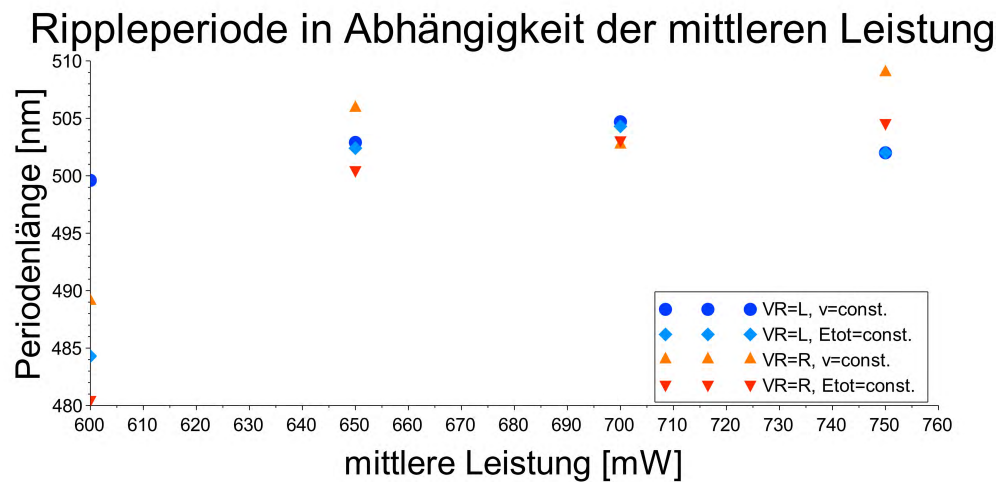


Abbildung 6.2.: Periodenlänge der Ripples der Versuchsreihe VR2 in Abhängigkeit der mittleren Leistung, mit Verfahrrichtung von links nach rechts (VR=L), beziehungsweise von rechts nach links (VR=R) mit konstanter Verfahr-geschwindigkeit ($v=\text{const.}$), beziehungsweise konstanter gesamter in das Material eingebrachter Energie ($E_{\text{tot}}=\text{const}$)

terscheidet. Die Probe wurde anschließend untersucht um die Ursache dieses Phäno-mens eruieren, oder zumindest eingrenzen zu können.

7. Versuche zur farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen

Nachdem die unterschiedliche Färbung der strukturierten Proben und deren Abhängigkeit von der Verfahrrichtung in den bisherigen Versuchen nicht zufriedenstellend geklärt werden konnte und auch in der Literatur nur beschreibende Quellen zur Färbung von mittels Ultrakurzpulslasern strukturierten Kupferproben gefunden werden konnten [34, 50, 69], wurde eine weitere Probe auf poliertem Kupfer angefertigt, die einen starken farblichen Kontrast aufwies, der von der Bearbeitungsrichtung abhing. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Diese Probe wurde in einer Kooperation mit Professor Serguei P. Murzin von der Universität Samara abermals in einem Elektronenmikroskop untersucht und auch dort wurden weitere EDX Messung durchgeführt. Außerdem wurden markante Stellen dieser Probe an der universitären Serviceeinrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (im folgenden USTEM) mit einem Atomkraft-Mikroskop vermessen, um erstmals Informationen über die Topografie, beziehungsweise über die Tiefe der Ripples zu bekommen. Abbildung 7.1 zeigt ein Bild der Probe und zwei mikroskopische Aufnahmen.

7.1. Untersuchungen in Samara

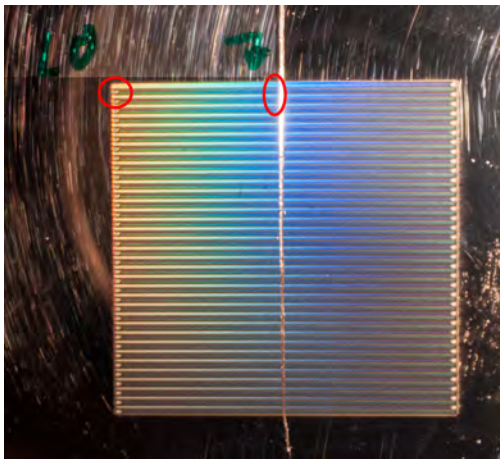
Die Untersuchungen in Samara haben die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 und 5.2.3 bestätigt: Die Probe war mit LSFL überzogen und es gab Bereiche mit mehr Anhaftungen und Bereiche mit weniger Anhaftungen. Es schien, als ob Bereiche, die im Lichtmikroskop rot erschienen weniger Anhaftungen aufwiesen als blaue Bereiche. EDX-Messungen haben ergeben, dass der Sauerstoffanteil in blauen Bereichen signifikant höher war, als in den roten Bereichen. Bei den nahezu kugelförmigen Anhaftungen dürfte es sich um Kupferoxide gehandelt haben.

Die Erkenntnisse dieser Kooperation wurden im Journal of Computer Optics [35] veröffentlicht, der Artikel ist dem Anhang (Kapitel A.4) hinzugefügt.

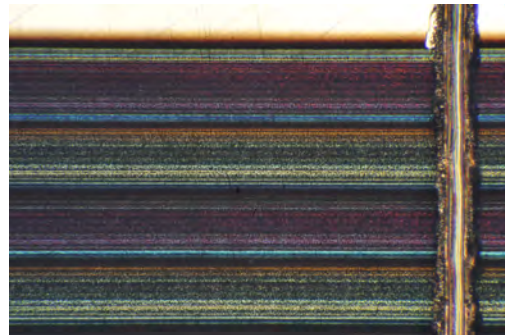
Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]	t [mm]
740180028	800	0.26	0.27	1.05	180	0.28

Tabelle 7.1.: Versuchsparameter der Probe 740180028

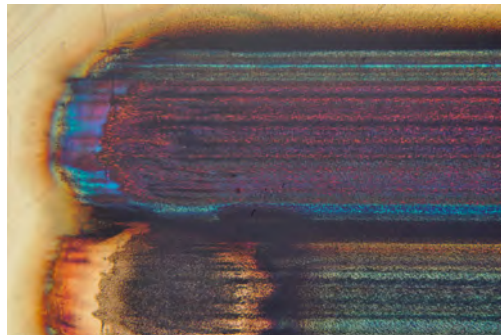
7. Versuche zur farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen



(a) Übersichtsbild der Probe



(b) markierter Bereich in der Probenmitte



(c) Bereich links oben

Abbildung 7.1.: Mikroskopische Aufnahmen der Probe 740180028

7.2. Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop

Um einen möglichen Einfluss der Tiefe, oder allgemein der Topografie der LIPSS zu untersuchen, wurden markante Stellen der Probe 740180028 im Atomkraft-Mikroskop des USTEM betrachtet. Abbildung 7.2 zeigt die betrachteten Stellen: Eine im tief-roten Bereich, eine im tief-blauen Bereich, eine im orangen und eine im diffus grau-grünlichen Bereich.

Abbildung 7.3 zeigt ein aus den AFM-Messungen erstelltes Höhenprofil an den vier charakteristischen Stellen. Auf den ersten Blick fallen dabei keine signifikanten Unterschiede auf. Es wurde daher für jeden Plot die Höhe der einzelnen Peaks im Sinne von Höhe lokales Maximum minus Höhe des folgenden lokalen Minimums vermessen und daraus für jeden der vier Bereiche ein Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung gebildet.

Der blau-türkise Bereich stach hier mit einer mittleren Ripple-Höhe von 260 nm zwar heraus, die drei restlichen Bereiche streuen mit 151 nm - 177 nm jedoch sehr eng. Auch die Standardabweichung mit 28 nm - 54 nm schien in keinem Zusammenhang mit der farblichen Erscheinung der Probenbereiche zu stehen.

Die im Zuge der AFM Messung angefertigten REM Bilder wurden wiederum einer Fourier Analyse (siehe Kapitel A.5.1) zugeführt, die abgeleiteten Periodenlängen sind ebenfalls in Tabelle 7.2 festgehalten. Hier stach wieder der blau-türkise Bereich mit einer Periodenlänge von 740 nm heraus, die übrigen drei Bereiche lagen mit 600 nm - 620 nm wieder recht eng bei einander. Zum blau-türkisen Bereich ist anzumerken, dass hier weite Bereiche sehr unregelmäßig waren, beziehungsweise die Gestalt einer Schmelze annahmen. Der Wert der ermittelten Periodenlänge ist also nur beschränkt vergleichbar.

Die ebenfalls im Zuge der AFM-Messungen angefertigten Bilder der zurückgestreuten Elektronen liefern ein weiteres Indiz für die Konzentration von Oxidationsprodukten als Ursache für die farbliche Erscheinung der unterschiedlichen Bereiche.

Die Intensität der zurückgestreuten Primärelektronen hängt in erster Linie von der Ordnungszahl des Materials ab. Schwere Elemente haben eine starke Rückstreuung zur Folge und erscheinen dementsprechend hell, während leichte Elemente eine schwache Rückstreuung bewirken und dementsprechend dunkel erscheinen. Die Tiefe, in die diese zurückgestreuten Elektronen eingedrungen sind, beträgt je nach Beschleunigungsspannung unter einem Mikrometer bis wenige einzelne Mikrometer [32].

Farbe	mittlere Höhe [nm]	Standardabweichung [nm]	mittlere Periode [nm]
blau-türkis	260	28	740
grau-grün	177	45	600
orange	175	54	620
rot-violett	151	28	620

Tabelle 7.2.: Mittlere Höhe und Periodenlänge der Ripples in farblich unterschiedlich erscheinenden Bereichen

7. Versuche zur farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen

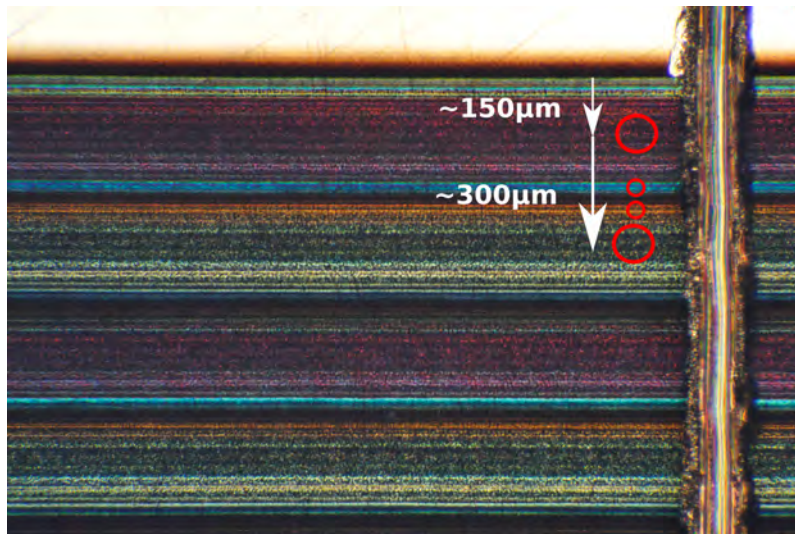


Abbildung 7.2.: Übersichtsbild der AFM-Messung der Probe 740180028

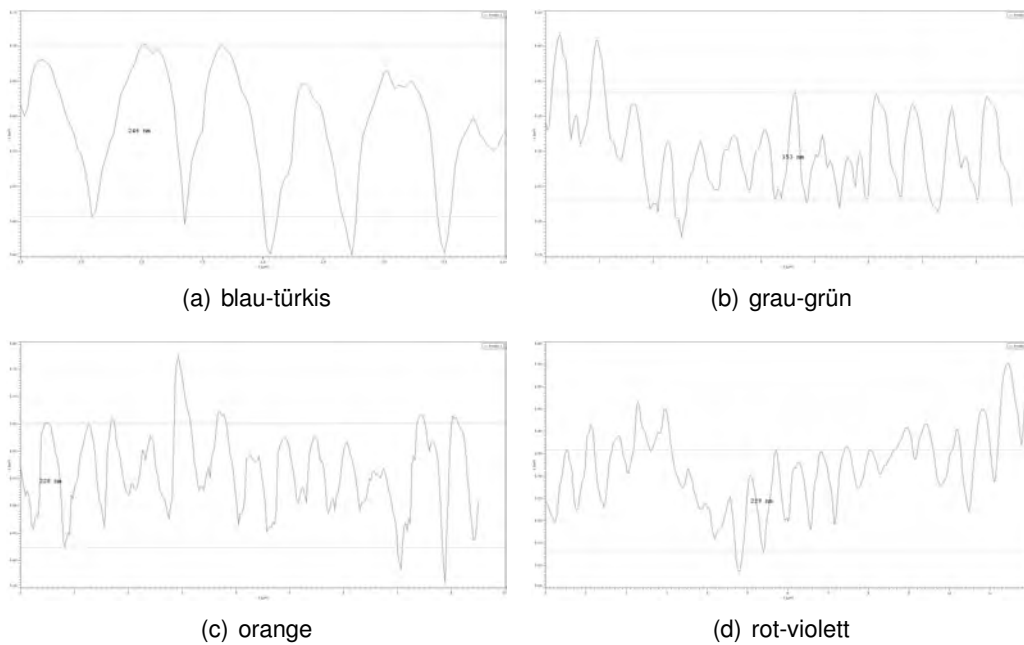


Abbildung 7.3.: AFM Messungen der Probe 740180028 - zu beachten: unterschiedliche Skalen der x-Achse

7.3. Conclusio Versuche zur farblichen Erscheinung

Ein Vergleich der Ordnungszahlen von Kupfer (29) und Sauerstoff (8) zeigt, dass Kupfer wesentlich schwerer als Sauerstoff ist und nicht-oxidierte Bereiche daher deutlich heller in einem Bild der zurückgestrahlten Elektronen erscheinen müssen. Abbildung 7.4 zeigt die Bilder der rückgestrahlten Elektronen der vier Bereiche. Eine quantitative Aussage war aufgrund dieser Aufnahmen natürlich nicht möglich, rein qualitativ war jedoch ersichtlich, dass der rot-violette Bereich wesentlich heller erscheint, als die anderen Bereiche und dass der blau-türkise Bereich deutlich dunkler als die anderen Bereiche erscheint.

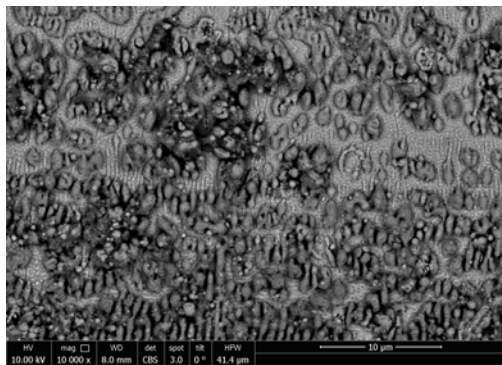
7.3. Conclusio Versuche zur farblichen Erscheinung

Die Ursache für das farbliche Erscheinungsbild scheint in der Bildung von Oxiden zu liegen. Das legten sowohl die in Samara durchgeführte energiedispersive Röntgenanalyse, als auch die am USTEM durchgeführten großflächigen Untersuchungen der Probe mittels rückgestreuter Elektronen nahe.

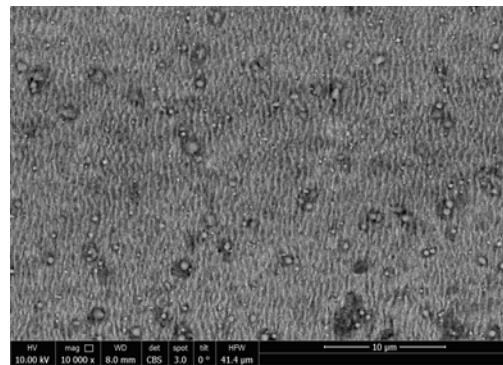
Warum sich die Oxidationsprodukte in einer Bearbeitungsrichtung reproduzierbar deutlich stärker ausbildeten als in der anderen Richtung, konnte nicht geklärt werden.

Auch die im Rahmen dieses Kapitels angefertigte Probe wies über sämtliche betrachteten Bereiche LIPSS mit einer Periodenlänge größer der halben Wellenlänge der Laserstrahlung auf. Im folgenden Kapitel wurde daher der Einfluss der Pulsenergie und der Anzahl an applizierten Pulsen auf die Periodenlänge, mit dem Ziel HSFL zu erzeugen, untersucht.

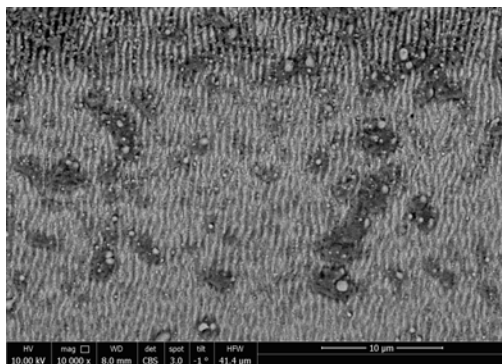
7. Versuche zur farblichen Erscheinung der strukturierten Flächen



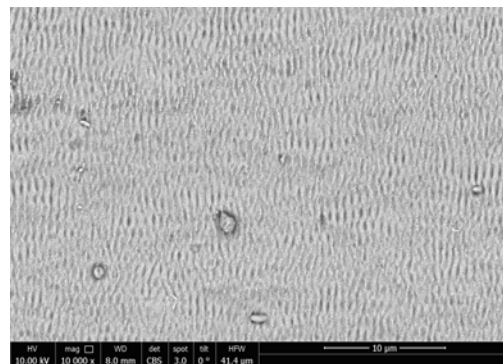
(a) blau-türkis



(b) grau-grün



(c) orange



(d) rot-violett

Abbildung 7.4.: Aufnahmen der rückgestrahlten Elektronen der unterschiedlichen Bereiche der Probe 740180028, dunklere Bereiche weisen auf einen größeren Anteil an Sauerstoff hin.

8. Versuche ohne Relativbewegung

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Pulsenergie weiter verringert und die Proben wurden während der Bearbeitung nicht mehr bewegt. Dadurch wurde eine genau definierte Anzahl an Pulsen appliziert und der Einfluss einer Folge unterschiedlicher Intensitäten an einer Stelle, der unweigerlich mit einer Bewegung des nicht homogenen Laserstrahls verbunden ist, konnte ausgeschlossen werden.

8.1. Erste Versuchsreihe ohne Relativbewegung

Als Probenmaterial kam bei dieser Versuchsreihe abermals Kupfer (Cu99,9/Cu-ETP) zum Einsatz. Die Probe wurde vor der Strukturierung bis zu einer Korngröße von 3 μm poliert.

Die Pulsenergie wurde bei diesen Versuchen mit einem Polarisator mit variablem Einfallswinkel abgeschwächt. Eine nähere Beschreibung des Aufbaus ist in Kapitel 3.1.2 zu finden. Die mit dem Durchgang durch den Polarisator verbundene Dispersion hatte eine Streckung des Pulses zur Folge, die auch von der Winkelstellung des Polarisators abhängig war. Die in Kapitel 3.1.2 berechnete maximale Pulsdauer aufgrund des Durchgangs durch den Polarisator ist kleiner 37 fs.

Es wurde davon ausgegangen, dass der Einfluss auf das Ergebnis vernachlässigbar war.

Die mittlere Leistung wurde von 25 mW bis 600 mW, die Pulszahl von 1 bis 50 variiert. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst, Abb. 8.1 zeigt ein Übersichtsbild der mit dem Elektronenmikroskop untersuchten Proben.

Bei drei Proben (Versuch VR660025, VR660050 und VR650050) konnten LSFL im Randbereich des Abtrags mittels FFT festgestellt werden. Die Periodenlänge lag in allen drei Fällen bei 620 nm. Es schien, als würde es sich um abgetragenes Material handeln, das sich um den eigentlichen Abtragbereich wieder angesammelt hat. Abbildung 8.2 zeigt beispielhaft eine REM-Aufnahme von Versuch VR660050 und die zugehörige FFT.

Bei fünf weiteren Proben (VR610050, VR605025, VR605050, VR602525, VR602550) konnten in der FFT klar periodische Strukturen mit einer Periodizität zwischen 610 nm und 660 nm nachgewiesen werden. Abbildung 8.3 zeigt beispielhaft eine REM-Aufnahme von Versuch 7.2 und die zugehörige FFT. Vom Aussehen her unterschieden sich diese Strukturen von allen bisher dokumentierten LIPSS. Sie waren deutlich kürzer als bekannte LIPSS, schienen deutlich flacher zu sein und wiesen an ihren Kanten einen sehr starken Kontrast auf. Nachdem sie eindeutig periodisch waren (die FFT war sogar viel klarer als bei den bisher gefundenen LSFL) und laser-induziert sind, müssen auch

8. Versuche ohne Relativbewegung

VNr.	P [mW]	n	VNr.	P [mW]	n
VR660025	600	25	VR620005	200	5
VR660050	600	50	VR620010	200	10
VR650010	500	10	VR610001	100	1
VR650025	500	25	VR610005	100	5
VR650050	500	50	VR610010	100	10
VR640050	400	50	VR610025	100	25
VR640010	400	10	VR610050	100	50
VR630001	300	1	VR605025	50	25
VR630005	300	5	VR605050	50	50
VR630010	300	10	VR602525	25	25
VR620001	200	1	VR602550	25	50

Tabelle 8.1.: Zusammenfassung der Parameter der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

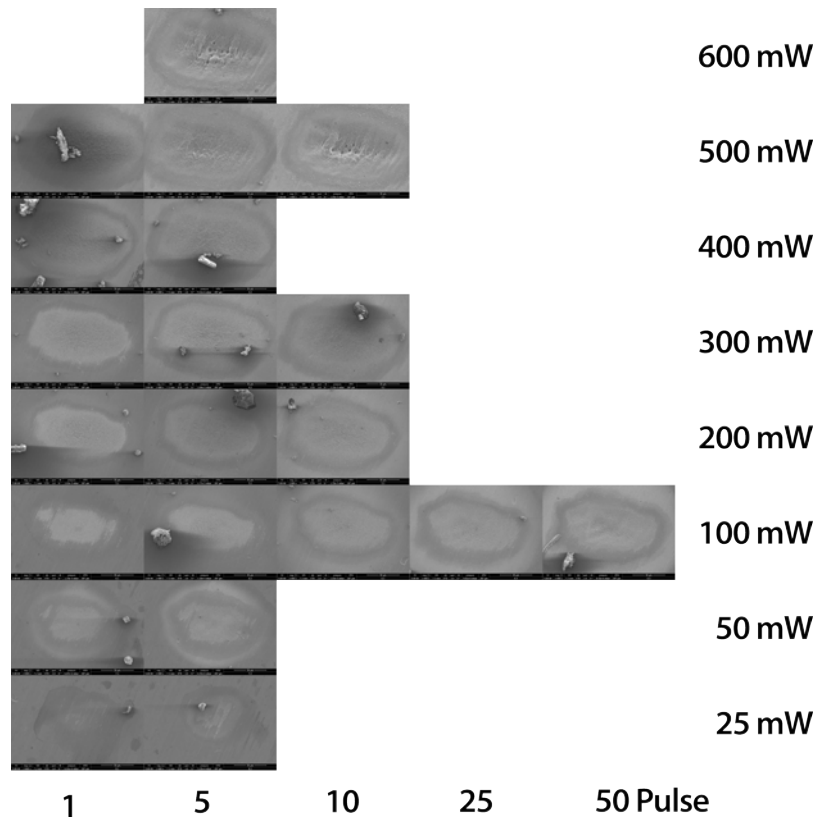
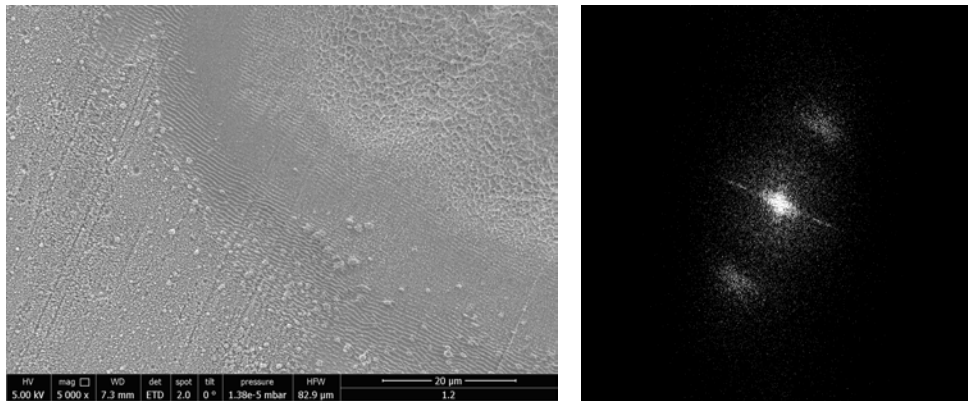


Abbildung 8.1.: Abtragergebnisse der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

8.1. Erste Versuchsreihe ohne Relativbewegung



(a) Versuch VR660050, 10.000 fache Vergrößerung (b) FFT der 2.000 fachen Vergrößerung von Versuch VR660050

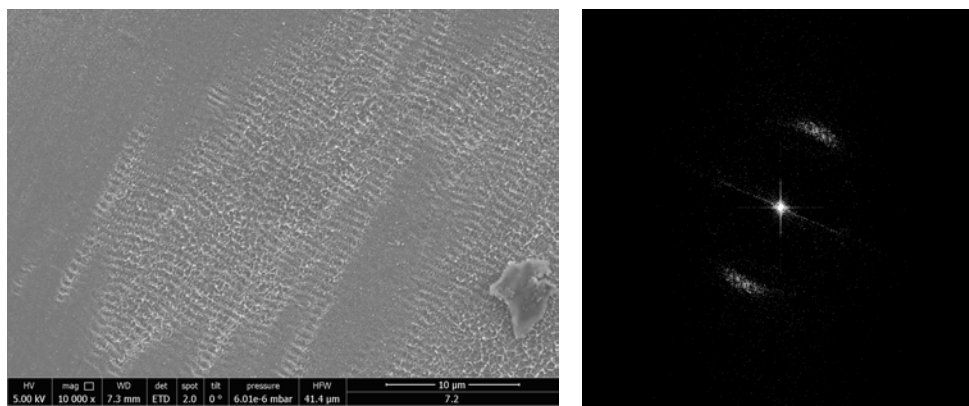
Abbildung 8.2.: LSFL im Randbereich der Probe VR660050 und zugehörige FFT

diese neuartigen Strukturen als LIPSS bezeichnet werden. Mit der Periodenlänge von 610 nm - 660 nm waren sie klar als LSFL zu charakterisieren.

8.1.1. Conclusio der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

Trotz deutlich geringerer Pulsenergie als in den bisherigen Versuchen konnten in dieser Versuchsreihe wieder keine HSFL erzeugt werden. Es wurden zwar LIPSS mit einer bisher unbekanntem Gestalt erzeugt, aber auch hier lag die Periodenlänge bei zirka 600 nm. In weiterer Folge sollte daher die Pulszahl deutlich erhöht werden und gleichzeitig auch ein anderes Material getestet werden.

8. Versuche ohne Relativbewegung



(a) Versuch VR605050, 10.000 fache Vergrößerung (b) FFT der 2.000 fachen Vergrößerung von Versuch VR605050

Abbildung 8.3.: LSFL im Zentrum von der Probe VR605050 und zugehörige FFT

8.2. Zweite Versuchsreihe ohne Relativbewegung

In dieser Versuchsreihe wurden wieder Versuche mit unterschiedlicher Pulszahl und unterschiedlicher mittlerer Leistung ohne Relativbewegung während der Bearbeitung durchgeführt. Die mittlere Leistung wurde wieder mittels Polarisator abgeschwächt. Neben Kupfer (Cu99,9/Cu-ETP) kam bei dieser Reihe Messing (CuZn37/CWL508L) als Probenmaterial zum Einsatz. Die Proben waren zirka 40 mm x 40 mm x 1 mm groß. Die Oberfläche wurde geschliffen und bis zu einer Korngröße von 3 µm poliert.

Tabelle 8.2 zeigt die Versuchsparmeter. Als Referenzgröße für den Abtrag, bzw. die bestrahlte Fläche wurde nach der Bearbeitung der Versuch mit der höchsten Pulsenergie und der größten Anzahl an Pulsen (Versuch 1.6) herangezogen. Aus der Breite mit 0,18 mm und der Höhe mit 0,215 mm folgt die bestrahlte Fläche somit zu 0,03 mm². Die in Tabelle 8.2 festgehaltenen Intensitäten beziehen sich auf diese Fläche.

8.2.1. Ergebnis

Bei dieser Versuchsreihe konnten zahlreiche unterschiedliche Strukturen erzeugt werden. Erstmals konnten in Abhängigkeit von Intensität und Anzahl an Pulsen LSFL und HSFL erzeugt werden.

Kupfer

Bei den Kupferproben konnten abermals LSFL in verschiedenen Ausprägungen erzeugt werden. Erstmals konnten auch HSFL mit einem mittleren Abstand von knapp über 100 nm erzeugt werden. Allerdings war die FFT bei diesen Versuchen diffus. Es waren zwar periodische Elemente in den Bildern vorhanden, deren Periodenlänge bis zu 100 nm kurz war, allerdings waren offenbar sehr viele, sehr unterschiedliche Perioden gleichzeitig vorhanden. Abbildung 8.4 zeigt eine REM Aufnahme mit derartigen Strukturen und die zugehörige FFT.

Das bisher verwendete Scilab-Skript stieß hier an seine Grenzen. Bei Versuchen in denen mehrere unterschiedliche Frequenzen in ähnlicher Menge vorhanden sind, wird über alle Frequenzen gemittelt und das Resultat ist eine mittlere, tatsächlich gar nicht vorhandene Frequenz. Diese Versuche wurden im open-source Bildanalyse-Programm ImageJ untersucht. In erster Instanz wurde hier eine Fourieranalyse durchgeführt, in der grafisch die mittlere Periode bestimmt wurde. War hier eine Bestimmung der Periode nicht möglich, so wurde an mehreren Stellen ein Oberflächenprofil anhand der Grauwerte erstellt und in diesem Bild wurden die Anzahl an Ripples pro Längeneinheit ermittelt und der Mittelwert davon über alle betrachteten Bereiche berechnet. Die so ermittelten Periodenlängen wurden in den folgenden Diagrammen gesondert gekennzeichnet.

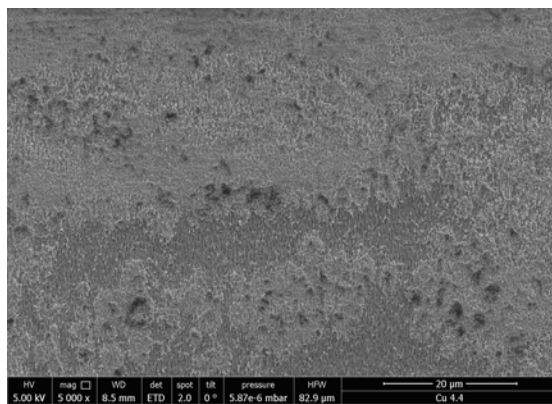
Die gefundenen LIPSS konnten in drei Arten kategorisiert werden:

- HSFL, die ein sehr unregelmäßiges Erscheinungsbild aufwiesen und vergleichsweise kurz waren. Sie wiesen eine Periodenlänge zwischen 100 nm und 300 nm

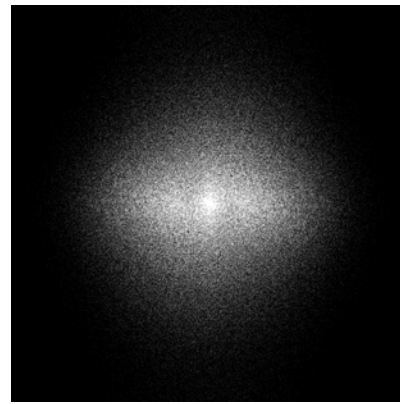
8. Versuche ohne Relativbewegung

VNr.	P [mW]	F[J/cm ²]	n	VNr.	P [mW]	F[J/cm ²]	n
1.1	175	0.58	25	2.6	75	0.2468	1000
1.2	175	0.58	50	3.1	50	0.1645	50
1.3	175	0.58	100	3.2	50	0.1645	100
1.4	175	0.58	250	3.3	50	0.1645	250
1.5	175	0.58	500	3.4	50	0.1645	500
1.6	175	0.58	1000	3.5	50	0.1645	1.000
2.1	75	0.25	25	3.6	50	0.1645	10.000
2.2	75	0.25	50	4.1	25	0.0822	1.000
2.3	75	0.25	100	4.2	25	0.0822	10.000
2.4	75	0.25	250	4.3	25	0.0822	50.000
2.5	75	0.25	500	4.4	25	0.0822	100.000

Tabelle 8.2.: Zusammenfassung der Parameter der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung



(a) Versuch 4.4, 5.000 fache Vergrößerung



(b) FFT der 5.000 fachen Vergrößerung von Versuch 4.4

Abbildung 8.4.: Strukturen mit Abständen kleiner 200 nm in Versuch 4.4. mit zugehöriger FFT

auf.

- Sowie LSFL, die in zwei Varianten auftraten: Zum einen sehr oberflächliche Ripples, die im REM sehr flach aussahen, sodass ein räumlicher Eindruck nur sehr schwer wahrnehmbar war und LSFL die deutlich tiefer erschienen und einen guten plastischen Eindruck vermittelten.

Die Abbildungen 8.5 und 8.6 zeigen REM Aufnahmen der beiden LSFL Varianten, Abbildung 8.7 zeigt HSFL, die von Ablagerungen umgeben sind. Die Abbildungen 8.6(b) und 8.7(b) zeigen detailliertere Bildausschnitte der REM Aufnahmen.

Abbildungen 8.8, 8.9 und 8.10 zeigen die ermittelte Rippleperiode in Abhängigkeit von Intensität, Anzahl an Pulsen, und gesamten Energieeintrag (Anzahl an Pulsen mal Pulsenergie).

Aus dem ersten Diagramm ist ersichtlich, dass mit Intensitäten größer $0,15 \text{ J/cm}^2$ immer LSFL produziert wurden, mit Intensitäten kleiner $0,1 \text{ J/cm}^2$ wurden hingegen sowohl LSFL als auch Strukturen mit einer Periodenlänge kleiner $\lambda/2$ erzeugt.

Das Diagramm der Periodizität in Abhängigkeit der Pulszahl zeigt, dass nur Experimente mit einer Pulszahl größer 10.000 Pulse zu Strukturen mit einer Periode kleiner $\lambda/2$ führten. Es muss erwähnt werden, dass diese Versuche nur mit niedrigen Intensitäten durchgeführt werden.

Abbildung 8.10 zeigt die Periodenlänge der Ripples in Abhängigkeit des gesamten Energieeintrags. Auch aus in diesem Diagramm ist der zuvor erwähnte Zusammenhang ersichtlich: Periodenlängen kleiner $\lambda/2$ konnten nur mit hoher eingebrachter Energie erzielt werden. Diese hohe Energie wurde in den Versuchen allerdings wiederum nur mit hohen Pulszahlen und niedriger Intensität erzielt.

Messing

Bei den Messingversuchen konnten LIPSS mit einer Vielzahl unterschiedlicher Perioden (von zirka 110 nm bis 870 nm) gefunden werden. Auch die Topografie der Messingproben war vielfältiger als die der Kupferproben. Es gab relativ ebene Strukturen, Strukturen die aussahen, als ob sie aus angelagertem Material bestehen würden und sehr tief erscheinende Ripples. Abbildung 8.11(a) zeigt eine Probe, auf der alle Strukturen enthalten sind. Im Zentrum des Versuchs (Bereich rechts oben in Abbildung 8.11(a)) ist ein tiefer Krater mit ebenen LSFL zu sehen. Um diesen Krater herum befinden sich Anhaftungen, die globulare (Über-)Strukturen gebildet haben. Es scheint, als würden sich diese Überstrukturen aus vielen Schichten zusammensetzen.

In der Mitte des REM Bildes (also im äußeren Bereich der bestrahlten Fläche) befindet sich ein Bereich, der auf den ersten Blick sehr eben aussieht. Bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 8.11(b)) wird ersichtlich, dass sich in diesem Bereich HSFL mit einer Periodizität von zirka 130 nm befinden. Abbildung 8.11(c) zeigt diesen Bereich mit einer 100.000 fachen Vergrößerung. Abbildung 8.11(d) zeigt HSFL eines weiteren Versuchs. Das Aussehen entspricht den eben beschriebenen und auch die Periode ist mit zirka 110 nm ähnlich groß.

8. Versuche ohne Relativbewegung

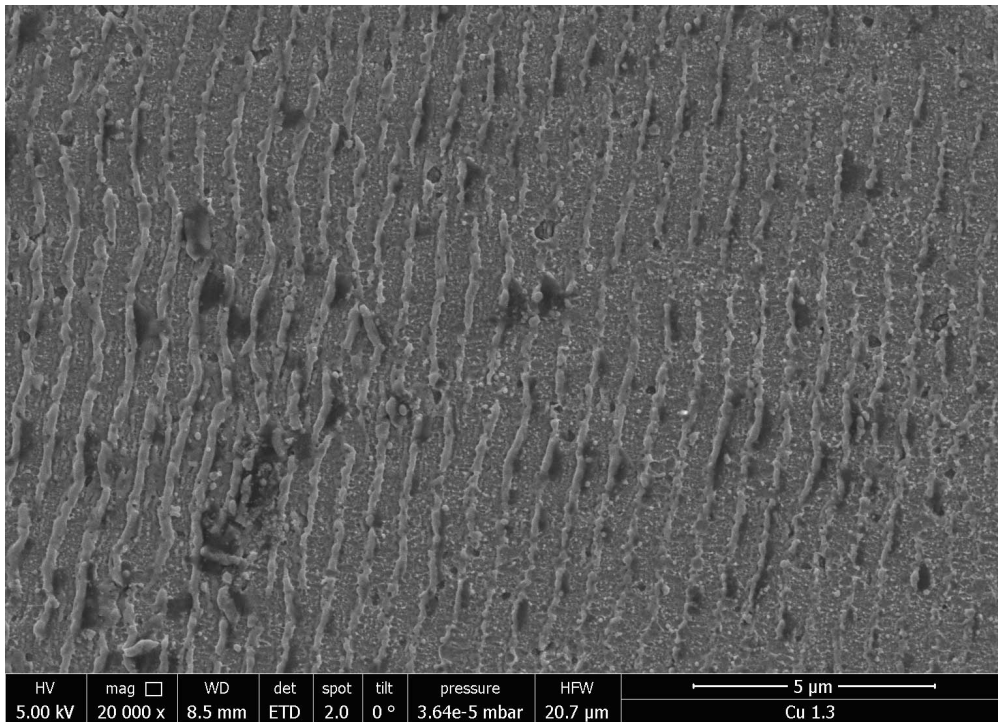
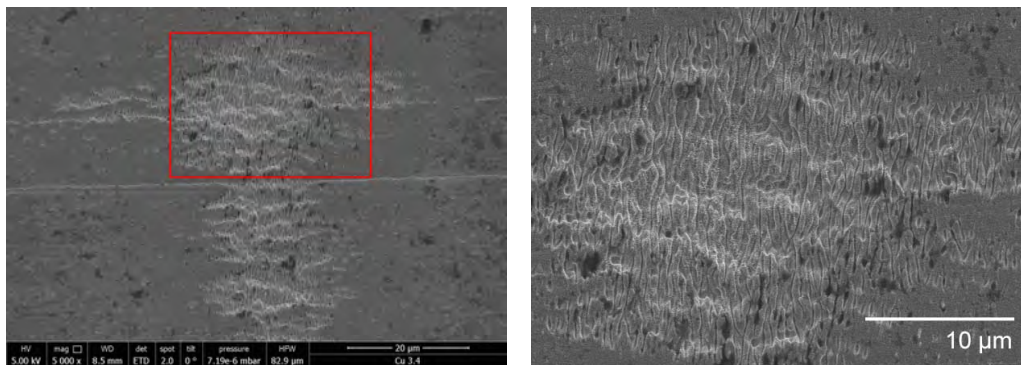


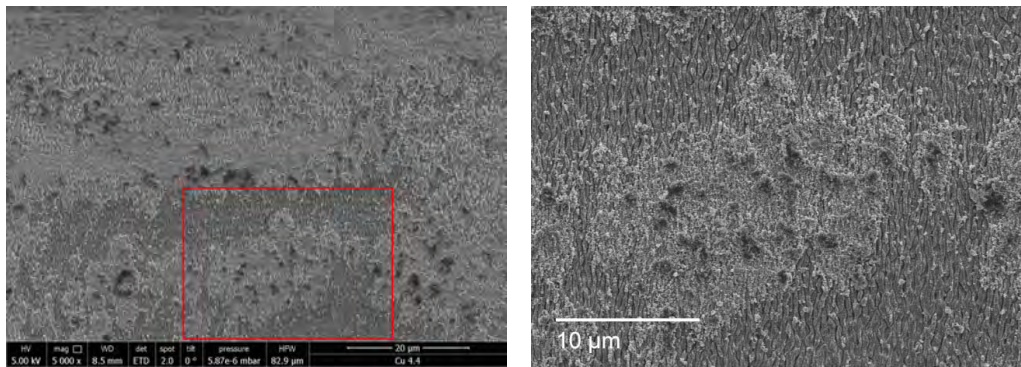
Abbildung 8.5.: REM Bild von sehr flach erscheinenden LSFL auf der Kupferprobe 1.3. der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung



(a) REM Bild von tieferen LSFL auf der Kupferprobe 3.4. der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung (b) Detail von tieferen LSFL, ebenfalls auf der Kupferprobe 3.4. der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

Abbildung 8.6.: Charakteristisches Erscheinungsbild von Kupfer - LSFL

8.2. Zweite Versuchsreihe ohne Relativbewegung



(a) HSFL umgeben von unregelmäßigen Ablagerungen

(b) Detail Aufnahme der Kupfer-HSFL

Abbildung 8.7.: Charakteristische Erscheinung von Kupfer - HSFL, Anhand des des Versuchs 4.4.der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

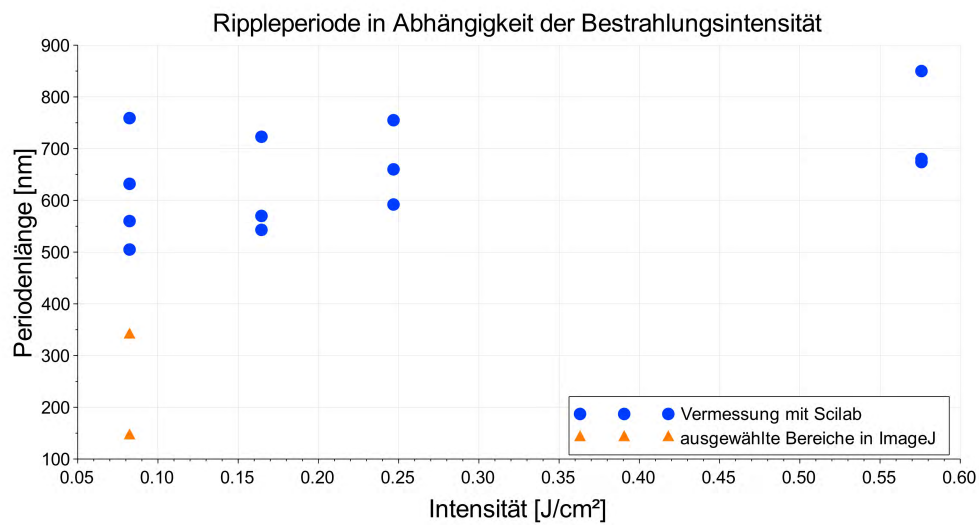


Abbildung 8.8.: Ripple - Periode in Abhängigkeit der Intensität aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

8. Versuche ohne Relativbewegung

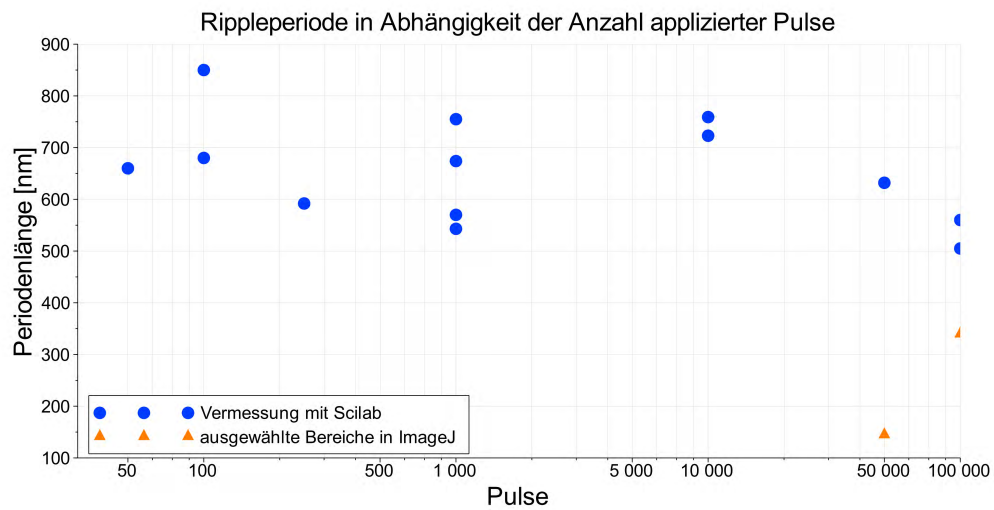


Abbildung 8.9.: Ripple - Periode in Abhängigkeit der Pulszahl aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

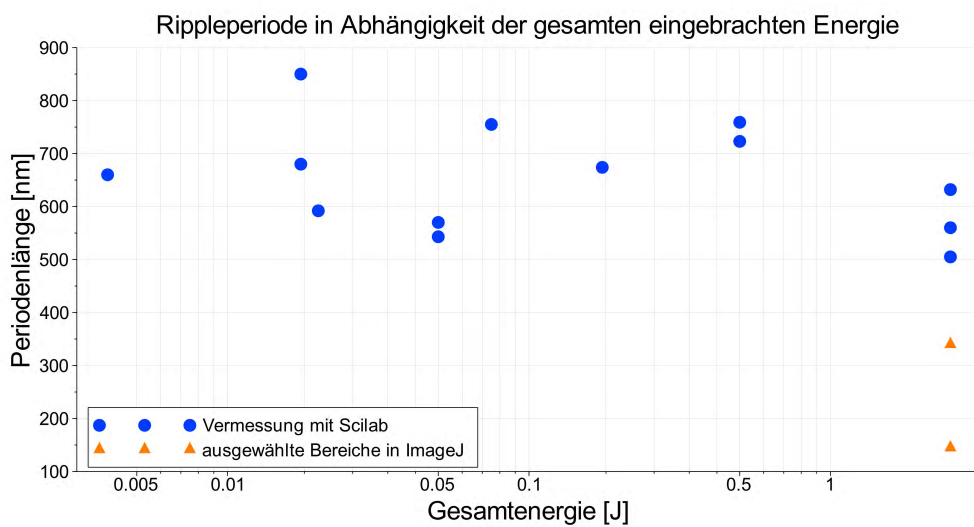


Abbildung 8.10.: Ripple - Periode in Abhängigkeit der gesamten eingebrachten Energie aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

8.2. Zweite Versuchsreihe ohne Relativbewegung

Eine weitere Erscheinungsform der Ripples ist in der linken unteren Ecke von Abbildung 8.11(a) zu sehen: Es scheint, als ob einzelne Anhaftungen in Form von Ripples angeordnet sind. Es sieht so aus, als ob diese Strukturen nur aus einer Lage bestehen.

Die Abbildungen 8.12, 8.13 and 8.14 zeigen wieder die ermittelte Periodenlänge der Ripples in Abhängigkeit von Intensität, Pulszahl und der gesamten eingebrachten Energie.

Abbildung 8.12 zeigt, dass eine Intensität von zirka $0,58 \text{ J/cm}^2$ immer zu Periodenlängen kleiner 600 nm geführt hat, Intensitäten kleiner $0,25 \text{ J/cm}^2$ hingegen zu Perioden zwischen 110 nm und 870 nm .

Wenn man einen Ausreißer, bei dem mit $0,58 \text{ J/cm}^2$ und 1000 Pulsen Ripples mit einer Periodenlänge von knapp 300 nm fabriziert wurden, ausnimmt, konnten HSFL nur mit Intensitäten kleiner $0,25 \text{ J/cm}^2$ erzeugt werden.

Abbildung 8.13 zeigt, dass im betrachteten Bereich keine Abhängigkeit der Periodenlänge von der Pulszahl besteht. Nimmt man hingegen wiederum den Ausreißer aus, so ist ersichtlich, dass HSFL nur mit zumindest 1.000 Pulsen erzeugt werden konnten.

Abbildung 8.14 zeigt, dass HSFL erst ab einer eingebrachten Gesamtenergie von $0,05 \text{ J}$ erzeugt wurden.

8.2.2. Conclusio der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

Erstmals überhaupt konnten in dieser Versuchsreihe HSFL auf Kupfer- und auf Messingproben erzeugt werden.

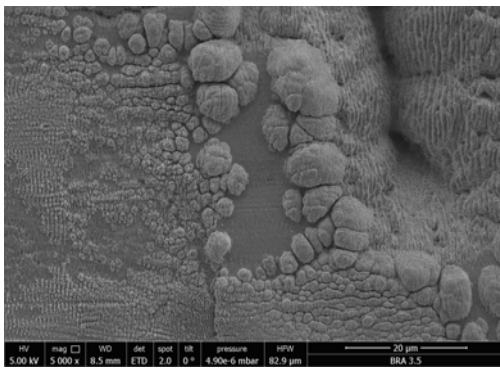
Bei der Kupferprobe traten diese erst bei sehr hohen Pulszahlen (>50.000) und bei sehr niedrigen Intensitäten ($<0,1 \text{ J/cm}^2$) auf. Bei der Messingprobe konnten bei einem Versuch mit moderater Pulszahl (1000) und vergleichsweise hoher Intensität ($0,58 \text{ J/cm}^2$) HSFL erzeugt werden. Die restlichen Versuche, bei denen HSFL erzeugt werden konnten, zeichneten sich durch wiederum niedrige Intensitäten ($<0,25 \text{ J/cm}^2$) und moderaten bis hohen Pulszahlen (ab 1.000) aus.

Auch die untersuchten LSFL wiesen eine Vielzahl neuartiger Erscheinungsformen auf. Zur Klärung warum die Parameterbereiche, in denen HSFL erzeugt werden konnten, zwischen den beiden Materialien so stark variieren, wäre eine tiefergehende theoretische Betrachtung notwendig, die allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengt.

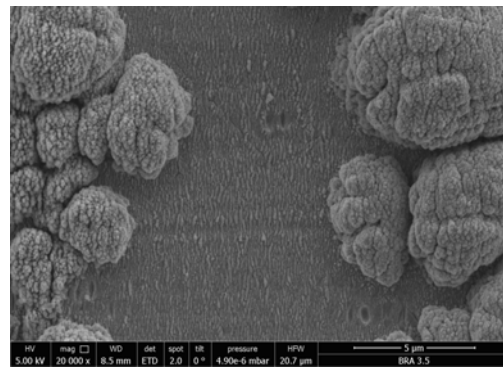
Zur weiteren Eingrenzung des Parameterbereichs und zur genaueren Vermessung der HSFL wären weitere Versuche und Adaptionen des Versuchsaufbaus, wie beispielsweise eine Strahlhomogenisierung notwendig. Auch dies sprengt den Rahmen dieser Arbeit.

Im folgenden Kapitel wurden die Erkenntnisse der vorangegangenen Versuche auf weitere Materialien angewandt werden. Die Strukturierung dieser Proben wurde hinsichtlich hydrophober Eigenschaften optimiert.

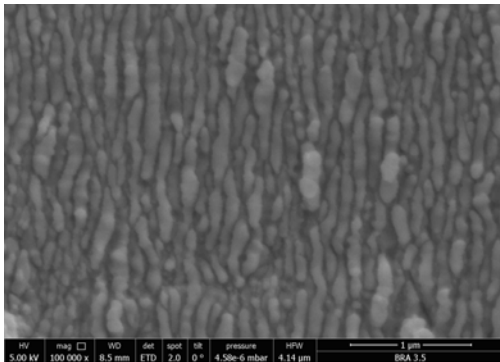
8. Versuche ohne Relativbewegung



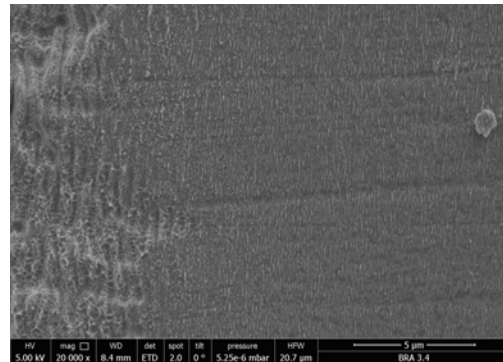
(a) SEM picture of sample with LSFL and HSFL



(b) HSFL on same sample



(c) HSFL on same sample



(d) HSFL on different sample

Abbildung 8.11.: LSFL und HSFL auf der Messingprobe

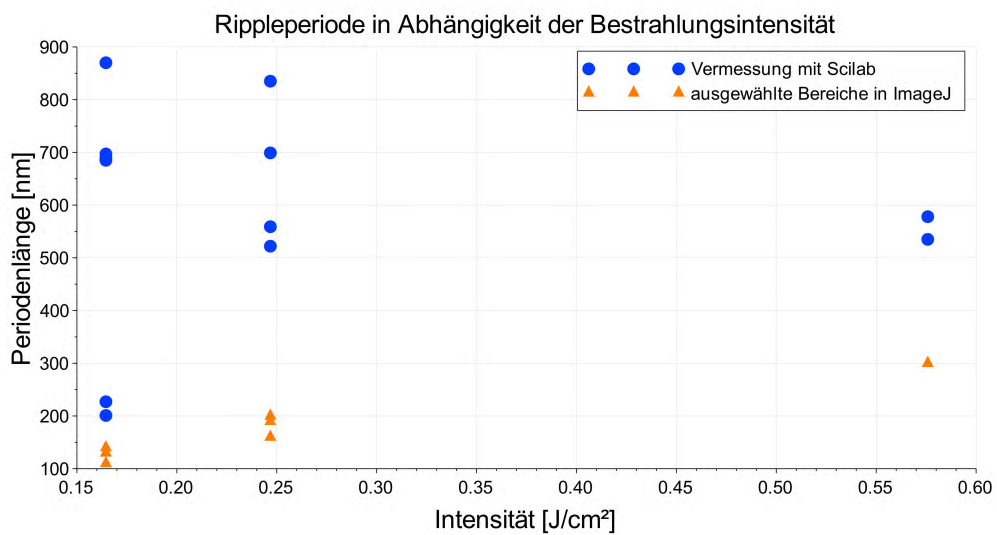


Abbildung 8.12.: Ripple - Periode in Abhängigkeit der Intensität aller gemessenen Messing Proben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

8.2. Zweite Versuchsreihe ohne Relativbewegung

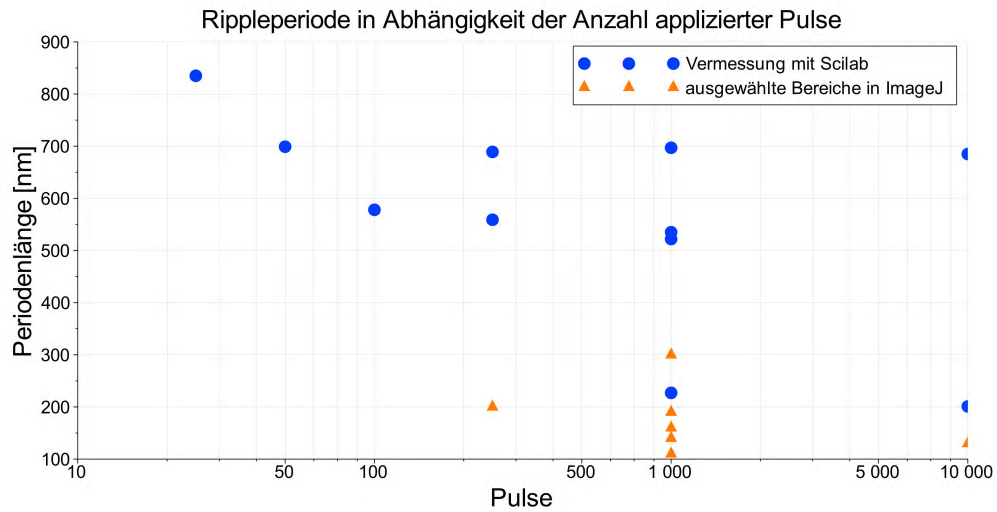


Abbildung 8.13.: Ripple Periode in Abhängigkeit der Pulszahl aller gemessenen Messing Proben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

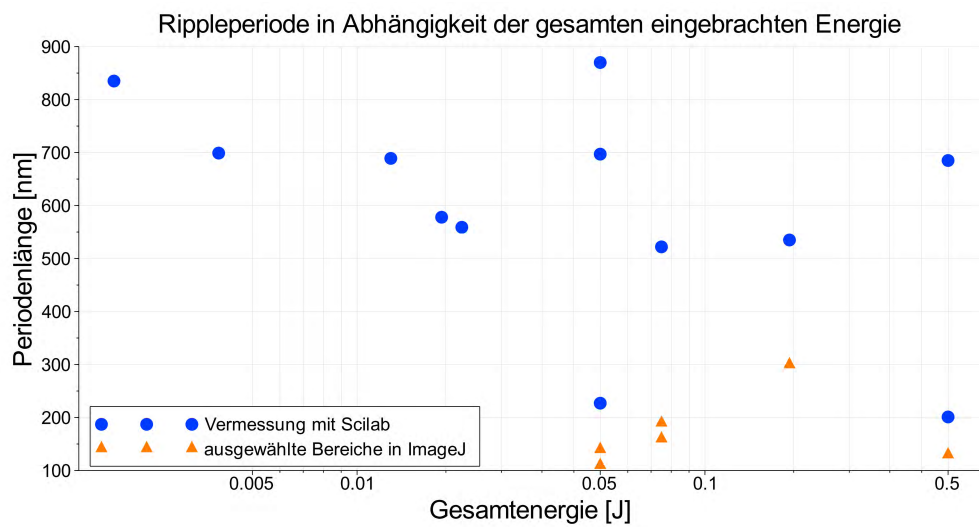


Abbildung 8.14.: Ripple - Periode in Abhängigkeit der gesamten eingebrachten Energie aller betrachteten Messingproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

Die folgenden Versuche wurden im Rahmen einer Kooperation mit der HTL Spengergasse durchgeführt. Die Schüler haben im Rahmen einer Diplomarbeit Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, Kontaktwinkel gemessen und das Vereisungsverhalten von Proben beobachtet.

Ziel dieser Versuchsreihe war die Umlegung der Erkenntnisse der vergangenen Versuchsreihen auf eine flächige Bearbeitung und auf unterschiedliche Materialien. Die Parameter sollten hinsichtlich eines möglichst stark hydrophoben Verhaltens optimiert werden.

Als Materialien kamen eine Aluminiumlegierung (7075 T6; 3.4365), Messing (CuZn37; 2.0321), Kupfer (Cu-ETP; 2.0060) und rostfreier Stahl (V2A; 1.4301) zum Einsatz.

9.1. Flächige Strukturierung von Messing

In erster Instanz sollten die Erfahrungen mit unbewegten Messingproben auf eine flächige Bearbeitung transferiert werden. Als Material kam eine 1 mm starke Messing Probe (CuZn37; 2.0321) zum Einsatz.

Tabelle 9.1 zeigt die Parameter mit der die Proben strukturiert wurden.

Bei der Durchführung von Versuch Me3 wurde der Schrittmotor der Antriebsachse aufgrund zu hoher Hitzeentwicklung beschädigt. Die Verfahrgeschwindigkeit in diesem Versuch stellte mit 0,9 mm/min daher eine untere Grenze für die weiteren Versuche dar. Bei einer Spotbreite von in diesem Fall 0,22 mm entsprach das einer Bestrahlung mit 50.000 Pulsen pro Fläche .

9.1.1. Ergebnisse der flächigen Strukturierung von Messing

Bei Versuch Me1 und Me3 konnten LSFL mit einer Periode von 617 nm, beziehungsweise 732 nm erzeugt werden. Da sich die Strukturen nicht von den bereits beschriebenen

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]	t [mm]
Me1	750	0,18	0,22	2,47	217	0,08
Me2	750	0,33	0,37	0,77	450	0,15
Me3	750	0,68	0,75	0,19	0,9	0,61

Tabelle 9.1.: Versuchsparameter der Versuchsreihe Me

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

unterschieden, wurde auf eine Darstellung der REM Bilder verzichtet.

Versuch Me2 wies keinerlei periodische Strukturen auf. Das erschien verwunderlich, da mit ähnlichen Parametern in der vorangegangenen Versuchsreihe LSFL erzeugt wurden (die Verfahrgeschwindigkeit 450 mm/min entspricht bei einer Spotbreite von 0,37 mm einer Bestrahlung mit zirka 50 Pulsen pro Fläche). Abbildung 9.1 zeigt diesen Versuch. Die Ursache dafür konnte nicht geklärt werden.

Die Proben mit denen Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden sollten, wurden daher mit höherer Intensität durchgeführt.

9.2. Flächige Strukturierung einer Aluminiumlegierung

Bei diesen Versuchen kam die Legierung 7075 T6 (3.4365) zum Einsatz. Diese Legierung wird wegen ihrer hohen Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte vorwiegend im Flugzeugbau verwendet.

Da in der vorangegangenen Versuchsreihe der Motor der x-Achse beschädigt wurde, konnte in dieser Reihe nur mit einer Achse verfahren werden. Die Positionierung in der anderen Richtung erfolgte händisch. Es wurden also keine Flächen, sondern nur eine Linie strukturiert. Dementsprechend wiesen diese Versuche auch keine Überlappung der einzelnen Bearbeitungszeilen auf.

Tabelle 9.2 zeigt die Parameter, mit denen die Probe strukturiert wurde.

9.2.1. Ergebnisse der flächigen Strukturierung von Aluminium

In Versuch Al1-1 konnten keine periodischen Strukturen erzeugt werden. Wie in Abbildung 9.2 zu sehen ist, wies die Probe große Bereiche mit starker Oxidation auf. Außerdem waren Risse zu sehen, die Heißrisse, wie man sie vom Schweißen her kennt, ähnelten.

Bei den Versuchen Al1-2 und Al1-3 konnten Ripples mit einer mittleren Periode von 553 nm, beziehungsweise 543 nm erzeugt werden. Da sich die beiden Versuche in ih-

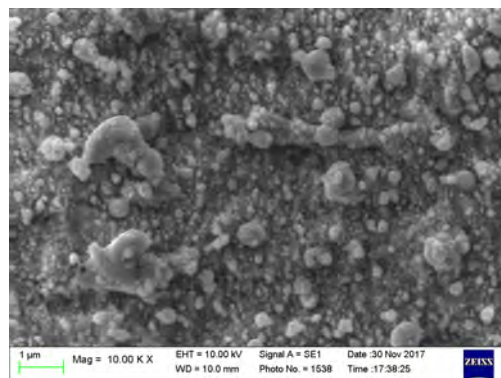
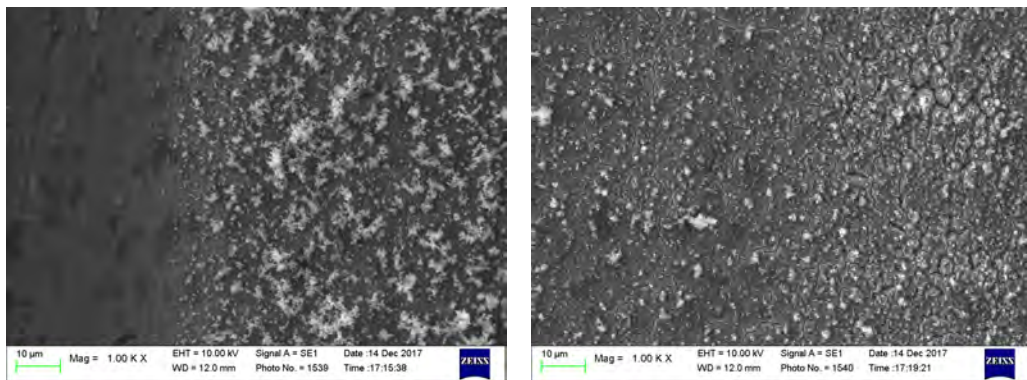


Abbildung 9.1.: Versuch Me 2, ohne periodische Strukturen

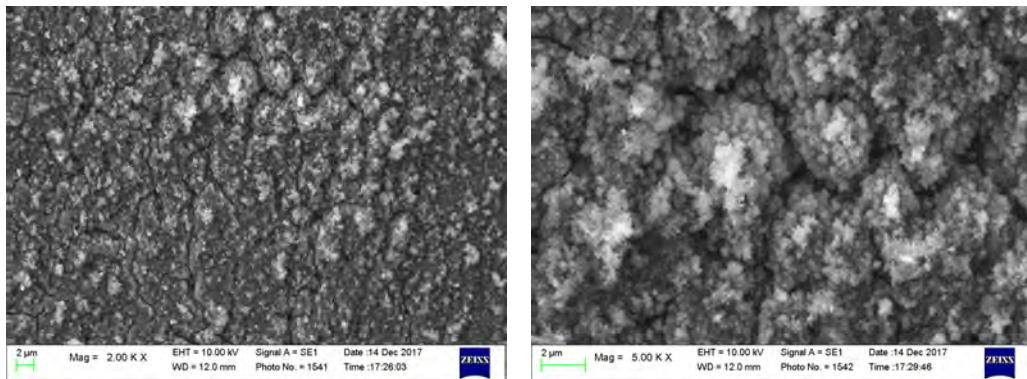
9.2. Flächige Strukturierung einer Aluminiumlegierung

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]
Al1-1	320	0,5	0,57	0,14	0,17
Al1-2	320	0,34	0,4	0,29	250
Al1-3	320	0,18	0,22	1,06	150

Tabelle 9.2.: Versuchsparameter der Versuchsreihe Al1



(a) 1000 fache Vergrößerung des Randbereichs (b) 1000 fache Vergrößerung eines Bereichs in der Mitte der Probe



(c) 2000 fache Vergrößerung des mittleren Bereichs der Probe (d) 5000 fache Vergrößerung des mittleren Bereichs der Probe

Abbildung 9.2.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe Al1-1 in verschiedenen Vergrößerungen

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

rem Aussehen gleichen, sind in Abbildung 9.3 repräsentativ nur elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe Al1-3 dargestellt. Auch hier ist eine Oxidschicht zu sehen, die in diesem Fall die Ripple-Struktur überzieht.

9.3. Flächige Strukturierung von rostfreiem Stahl

Bei diesen Versuchen kam eine 1 mm starke V2A (1.4301) Probe zum Einsatz. Dieser Stahl ist der häufigste Legierungstyp der rostfreien Stähle. Anwendung findet er überall dort, wo Korrosionsbeständigkeit gefordert wird, aber kein Kontakt mit aggressiven Medien vorherrscht.

9.3.1. Versuchsreihe V2A-1

Tabelle 9.3 zeigt die Parameter der ersten Versuchsreihe auf rostfreiem Stahl. Auch hier wurden wiederum nur einzelne Linien bearbeitet, da der Schrittmotor der zweiten Achse nach wie vor beschädigt war.

Ergebnisse der Versuchsreihe V2A-1

In dieser Versuchsreihe konnten verschiedenste Strukturen in der Größenordnung einiger Nanometer bis einiger zig Nanometer erzeugt werden.

Mit den Parametern aus den Versuchen V2A1-1 und V2A1-2 wurden nicht periodische, kurze Strukturen mit Breiten im Bereich von 100 nm und darunter erzeugt. Bei Versuch V2A1-1 waren die Strukturen tendenziell kürzer als bei V2A1-2, sodass man hier schon fast von quadratischen Elementen sprechen kann. Beide Versuche hatten mit 0,17 mm/min eine sehr niedrige Verfahrgeschwindigkeit gemein, die in einer vergleichsweise hohen Anzahl an Pulsen pro Flächeneinheit (V2A1-1 knapp 240.000 Pulse, V2A1-2 knapp 220.000 Pulse) resultierten. Die Bestrahlungsintensität war mit 0,1 J/cm², beziehungsweise 0,12 J/cm² bei Versuch V2A1-2 etwas höher.

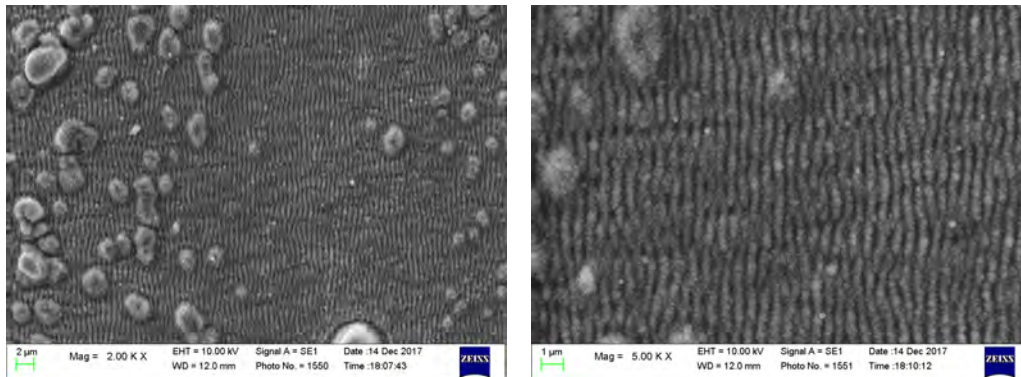
Abbildung 9.4 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden Versuche in 10.000 facher Vergrößerung.

Versuch V2A-1-3 zeigte regelmäßige Ripplestrukturen mit Anhaftungen, die Oxidationsprodukte sein könnten. Die Ripples wiesen teilweise Bifurkationen auf, es gab also zwei koexistente Ripple-Strukturen mit den in der FFT gemessenen Periodenlängen 540 nm und 280 nm. Der Übergang zwischen den beiden Perioden schien fließend und

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]
V2A1-1	320	0,62	0,69	0,1	0,17
V2A1-2	320	0,56	0,63	0,12	0,17
V2A1-3	320	0,36	0,44	0,26	250

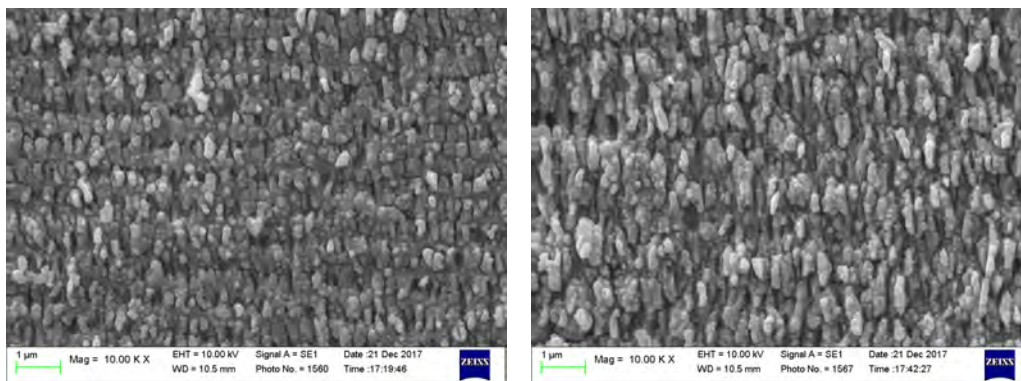
Tabelle 9.3.: Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-1

9.3. Flächige Strukturierung von rostfreiem Stahl



(a) 2000 fache Vergrößerung des Randbereichs (b) 5000 fache Vergrößerung eines Bereichs in der Mitte der Probe

Abbildung 9.3.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe A11-3 in verschiedenen Vergrößerungen



(a) Versuch V2A1-1

(b) Versuch V2A1-2

Abbildung 9.4.: elektronenmikroskopische Aufnahmen der Versuche V2A-1-1 und V2A-1-2 in 10.000 facher Vergrößerung

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

willkürlich zu sein. Abbildung 9.5 zeigt eine REM Aufnahme des Versuchs und die zugehörige FFT, auf der die beiden Peaks klar ersichtlich sind und noch eine niederfrequente Periode zeigt, die normal auf die Ripple-Orientierung steht.

Bei diesem Versuch konnten zum ersten Mal in dieser Arbeit LSFL und HSFL auf einer Probe erzeugt werden.

9.3.2. Versuchsreihe V2A-2

Nachdem der defekte Schrittmotor der Verfahrenanlage ersetzt wurde, wurde eine weitere Versuchsreihe mit rostfreiem Stahl durchgeführt. Tabelle 9.4 zeigt die Parameter. Bei dieser Reihe wurde versucht, die Bearbeitungsdauer zu verkürzen, indem bei ähnlicher Intensität mit höherer Geschwindigkeit verfahren wurde. Die Anzahl an Pulsen, die pro Flächeneinheit appliziert wurde, ist dementsprechend geringer, beziehungsweise ist auch die gesamte in das Material eingebrachte Energie dementsprechend geringer.

Ergebnisse Versuchsreihe V2A-2

Bei dieser Versuchsreihe konnten durchgehend LIPSS erzeugt werden.

Auf Versuch V2A2-1 konnten erstmals LIPSS erzeugt werden, die parallel zur Polarisationsrichtung der Laserstrahlung orientiert sind. In der FFT waren diese Strukturen mit den vorhandenen Aufnahmen leider nicht darstellbar. Es wurde jedoch ein Oberflächenprofil über diese Strukturen erstellt (Abbildung 9.6(b)). In der elektronenmikroskopischen Aufnahme dieses Versuchs (Abbildung 9.6(a)) wurde der Bereich markiert, von dem dieses Profil erzeugt wurde.

In dem vermessenen Bereich mit einer Länge von 800 nm befanden sich 10 Peaks. Daraus folgt eine mittlere Periodenlänge von 80 nm. HSFL mit einer derart kurzen Periodenlänge sind in der Literatur bisher nicht erwähnt.

Die Versuche V2A-2-2 und V2A-2-3 zeigten wiederum LIPSS mit Bifurkationen, woraus LSFL und HSFL resultierten. Während Versuch V2A2-3 ein sehr regelmäßiges Erscheinungsbild aufwies, waren in den REM Aufnahmen von Versuch V2A-2-2 deutlich unterschiedliche Bereiche sichtbar, die wie Schmelzbereiche aussahen. Versuch V2A-2-2 wurde auch mit einer deutlich höheren Intensität als Versuch V2A-2-3 durchgeführt, was eine Erklärung für die hier vorhandenen Schmelzbereiche sein könnte. Abbildung 9.7 zeigt REM-Aufnahmen dieser beiden Versuche.

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]	t [mm]
V2A2-1	320	0,62	0,69	0,1	30	0,1
V2A2-2	320	0,36	0,44	0,26	750	0,05
V2A2-3	320	0,5	0,57	0,14	500	0,18

Tabelle 9.4.: Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-2

9.3. Flächige Strukturierung von rostfreiem Stahl

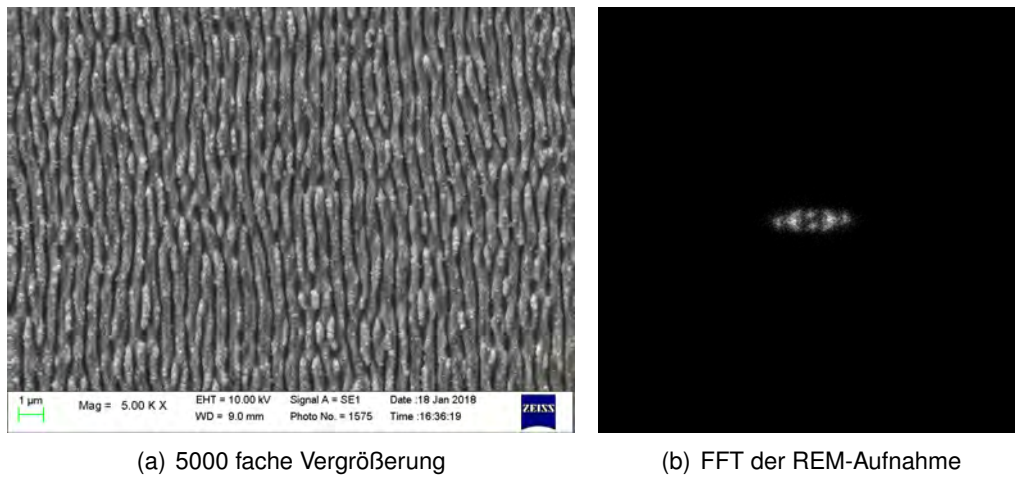


Abbildung 9.5.: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe V2A-1-3 und zugehörige FFT

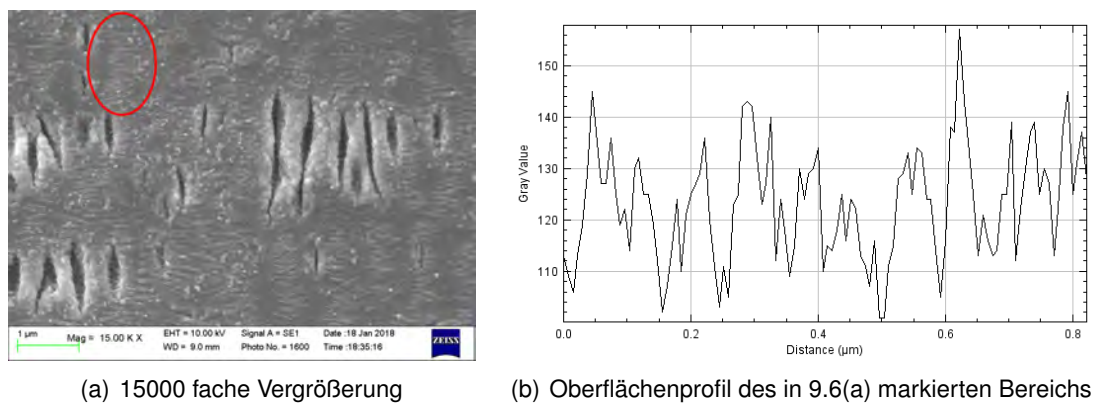


Abbildung 9.6.: elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe V2A2-1 und Oberflächenprofil der als HSFL identifizierte Strukturen

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

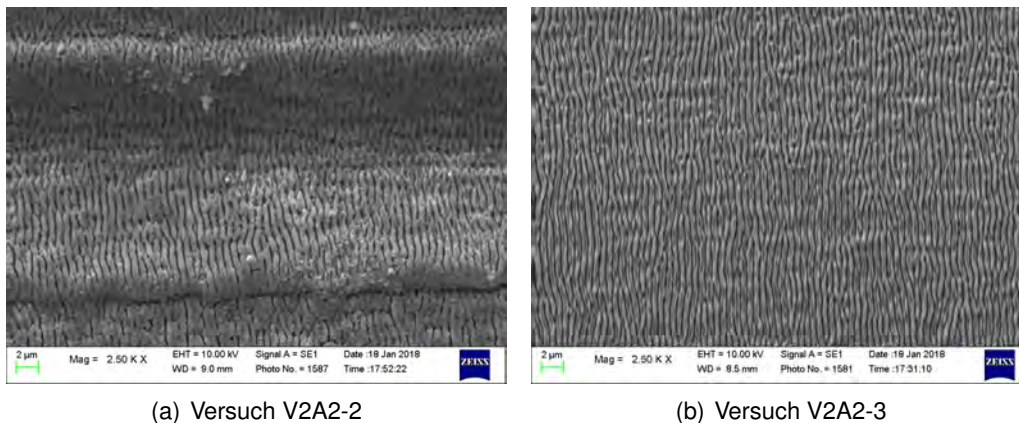


Abbildung 9.7.: elektronenmikroskopische Aufnahme der Versuche V2A2-2 und V2A2-3

9.3.3. Versuchsreihe V2A-3

In Versuchsreihe V2A-3 wurde auf Anregung der Schüler der HTL Spengergasse zum Einen die Verfahrensgeschwindigkeit bei sonst festgehaltenen Parametern variiert (Versuche V2A-3-1 bis V2A-3-3), zum Anderen wurde der Zeilenabstand und damit die Überlappung der einzelnen Bearbeitungslinien bei sonst festgehaltenen Parametern variiert (Versuche V2A3-4 bis V2A3-6). Tabelle 9.5 zeigt die Parameter dieser Versuchsreihe.

Ergebnisse der Versuchsreihe V2A-3

Sämtliche Versuche dieser Reihe wiesen sowohl LSFL, als auch HSFL auf. Die in der FFT gemessenen Perioden schwankten für die LSFL über sämtliche Versuche hinweg zwischen 560 nm und 606 nm, die der HSFL zwischen 310 nm und 330 nm.

Offenbar gab es im betrachteten Geschwindigkeits- und Überlappungsbereich, wenn überhaupt, nur eine sehr geringe Abhängigkeit von diesen Parametern. Beide Parameter beeinflussen direkt die Anzahl der pro Flächeneinheit applizierten Pulse, wobei die durch die Geschwindigkeit beeinflusste Pulszahl mit einer Frequenz von 1 kHz, die

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]	t [mm]
V2A3-1	320	0,18	0,2	1,06	45	0,15
V2A3-2	320	0,18	0,2	1,06	250	0,15
V2A3-3	320	0,18	0,2	1,06	500	0,15
V2A3-4	320	0,18	0,2	1,06	250	0,06
V2A3-5	320	0,18	0,2	1,06	250	0,2
V2A3-6	320	0,18	0,2	1,06	250	0,25

Tabelle 9.5.: Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-3

9.4. Versuche zur Messung des Kontaktwinkels und Beobachtung des Vereisungsverhaltens

durch die Überlappung beeinflusste mit starker zeitlicher Verzögerung appliziert wurde. Die Versuche V2A-3-1 und V2A-3-2 wiesen Bereiche auf, die wie Schmelzbereiche aussahen. Von besonderem Interesse erscheinen diese Versuche, wenn man bedenkt, dass es die Theorie gibt, dass HSFL nur deshalb erst mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugt werden können, weil bei längeren Pulsdauern thermische Effekte diese überlagern [5,55]. Es scheint, als ob hier eine Stelle gefunden wurde, an der die Bedingungen einen Grenzfall zwischen klassisch thermisch dominierter Oberflächenmodifikation und 'kaltem' Abtrag darstellen.

Bemerkenswert ist, dass ein derartiger Bereich bei Versuch V2A3-4 nicht gefunden werden konnte. Die Intensität und die Verfahrensgeschwindigkeit waren bei diesem Versuch genauso groß wie bei Versuch V2A3-2, der Zeilenabstand sogar geringer. Es konnte keine offensichtliche Erklärung dafür gefunden werden, warum bei diesem Versuch keine schmelzförmigen Bereiche entstanden sind, bei Versuch V2A3-2 jedoch schon. Mögliche Gründe dafür könnten eine sehr sensible Abhängigkeit des Prozesses von der Intensität sein, welche durch eine geringe Verschiebung der Fokusslage variiert, bedingt etwa durch lokale Unebenheiten, einem Grat auf der Probenrückseite oder eine verbogene Probe. Die geringfügig schwankende Ausgangsleistung des Verstärkersystems könnte den gleichen Effekt bewirkt haben. Außerdem ist natürlich auch ein Bedienungsfehler denkbar. Es könnte eine falsche Geschwindigkeit oder Fokusslage programmiert worden sein.

Die Versuche V2A-3-3 und V2A-3-5 und V2A-3-6 zeigten wiederum sehr regelmäßige LSFL und HSFL, wobei der Übergang wiederum fließend schien.

In den Versuchen V2A-3-5 und V2A-3-6 war ersichtlich, dass der Abstand zwischen den Abtragzeilen größer als der Laserspot war. Zwischen den Abtragzeilen waren globulare Anhaftungen mit einer Größe deutlich kleiner 100 nm zu sehen. Es dürfte sich um Material handeln, das aus dem angrenzenden Bereich abgetragen wurde.

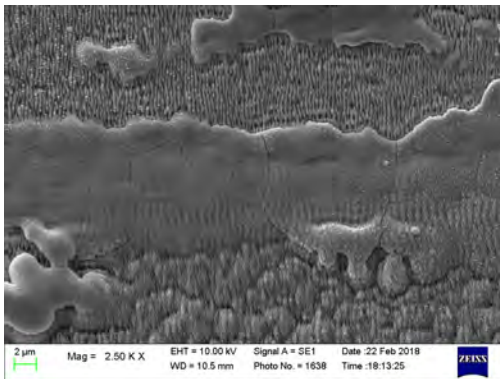
9.4. Versuche zur Messung des Kontaktwinkels und Beobachtung des Vereisungsverhaltens

Im Zuge der Kooperation mit der HTL Spengergasse wurden sechs Proben von den Schülern auf das Observatorium der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (im Folgenden ZAMG) auf den Sonnblick gebracht. Über die dort installierte Live Kamera und die gleichzeitige Aufzeichnung der Wetterdaten konnte eine qualitative Aussage über das Vereisungsverhalten der Proben gemacht werden.

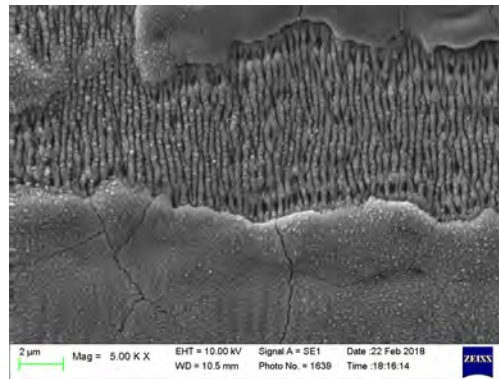
Da keinerlei theoretische Erkenntnisse oder praktische Erfahrungen bezüglich des Vereisungsverhaltens vorlagen, wurden möglichst hydrophobe Proben hergestellt und deren Verhalten beobachtet. Parameter, die zu hydrophoben Verhalten führten wurden aus den bisherigen Versuchen abgeleitet. Hierzu wurden Kontaktwinkel bisheriger Versuche mit demineralisiertem Wasser in nicht dokumentierten Versuchen bestimmt und jene Parameter ausgewählt, die am vielversprechendsten erschienen.

Aufgrund der Gegebenheiten vor Ort konnten nur sechs Proben am Sonnblick unter-

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen



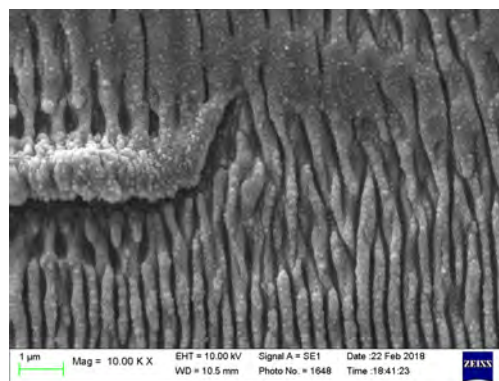
(a) 2.500 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A3-1



(b) 5.000 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A3-1



(c) 2.500 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A3-2



(d) 10.000 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A3-2

Abbildung 9.8.: elektronenmikroskopische Aufnahme der Versuche V2A3-1 und V2A3-2

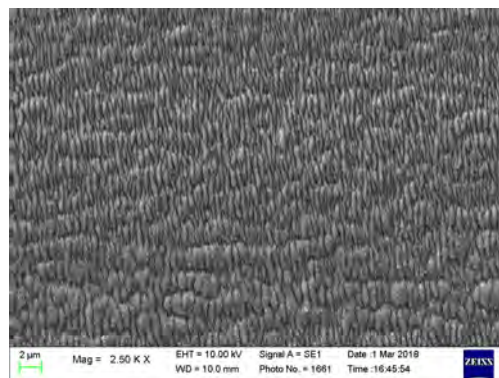
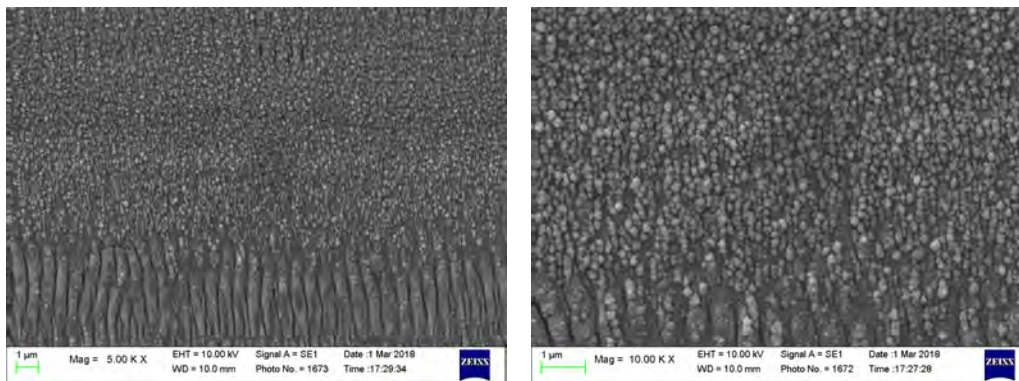


Abbildung 9.9.: elektronenmikroskopische Aufnahme des Versuchs V2A3-4

9.4. Versuche zur Messung des Kontaktwinkels und Beobachtung des Vereisungsverhaltens



(a) 5.000 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A-3-5 (b) 10.000 fache Vergrößerung der REM Aufnahme von Versuch V2A-3-5

Abbildung 9.10.: elektronenmikroskopische Aufnahmen von Versuch V2A-3-5 mit globalen Anhaftungen im Grenzbereich der Abtragspur

sucht werden. Vom Kooperationspartner wurde festgelegt, dass drei Proben aus rostfreiem Stahl und jeweils eine Probe aus Kupfer, Messing und Aluminium untersucht werden sollten. Da bei den Proben aus rostfreiem Stahl eine Parametervariation möglich war, wurde ein Versuch durchgeführt, von dem ein stark hydrophiles Verhalten zu erwarten war, um zu sehen, wie sich die Hydrophilie auf das Vereisungsverhalten auswirkt. Tabelle 9.6 zeigt die Parameter dieser Versuchsreihe.

Zur Messung des Kontaktwinkels wurden auf jeweils einem Blech 20 Flächen (je 5 mm x 5 mm) mit den Parametern aus Tabelle 9.6 strukturiert. An diesen Flächen wurde anschließend zeitversetzt der Kontaktwinkel gemessen.

Mit den gleichen Parametern wurden sechs Proben mit einer Fläche von 50 mm x 50 mm strukturiert. Diese Proben wurde auf das Observatorium der ZAMG gebracht.

9.4.1. Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel der sich zwischen Probenoberfläche und demineralisiertem Wasser einstellte, wurde an mehreren Tagen nach der Bearbeitung zu unterschiedlichen

Probenbezeichnung	P [mW]	H [mm]	B [mm]	F [J/cm ²]	v [mm/min]	t [mm]
Al-50-1	300	0,12	0,08	4,01	300	0,1
Bra-50-1	300	0,12	0,08	4,01	200	0,08
Cu-50-1	300	0,18	0,15	1,39	45	0,15
V2A-50-1	300	0,24	0,28	0,57	500	0,16
V2A-50-2	300	0,07	0,08	6,91	500	0,06
V2A-50-3	300	0,18	0,2	1,06	50	0,2

Tabelle 9.6.: Versuchsparameter der Proben zur Kontaktwinkelmessung

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen

Zeitpunkten mit dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren gemessen. So entstand für jede Probe eine Zeitreihe des Kontaktwinkels mit Probenalter von 0 bis zirka 180 Stunden.

Da alle Proben unmittelbar nach der Bearbeitung super-hydrophiles Verhalten zeigten, war eine sinnvolle Messung des Kontaktwinkels zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Bei derartig hydrophilem Verhalten zerfloß der Tropfen, bis er an den nicht strukturierten Bereich angrenzte. Der hier gemessene Kontaktwinkel entspräche einem Kontaktwinkel an vier Grenzflächen (Luft, Wasser, Probe behandelt, Probe unbehandelt). Der Kontaktwinkel beim Probenalter null Stunden wurde daher für alle Proben auf ein Grad gesetzt.

Mit steigendem Probenalter waren die Winkel der meisten Proben gut messbar. Probe V2A-2 zeigte bis zum Ende der Aufzeichnung hydrophiles Verhalten - hier wurde der tatsächlich gemessene Kontaktwinkel aufgezeichnet. Wenngleich dieser Winkel wie oben beschreiben nicht die tatsächlichen Verhältnisse der Probenoberfläche widerspiegelt, so gibt seine Entwicklung doch Einblick in die Veränderung der Oberflächenenergie mit der Zeit.

Auch bei Versuch V2A-3 lagen die ersten drei Messungen im super-hydrophilen Bereich, auch hier wurden nach der ersten Messung die tatsächlichen Messwerte festgehalten.

Ergebnisse Kontaktwinkelmessung

Abbildung 9.11 zeigt den Verlauf des Kontaktwinkels zwischen den Proben und demineralisiertem Wasser über die Zeit. Neben den Messwerten wurde auch ein Interpolationspolynom vierten Grades, das nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde, eingezeichnet.

Auf den ersten Blick war das über die gesamte Messdauer hinweg hydrophile Verhalten der Probe V2A-2 ersichtlich. Die absoluten Messwerte speziell dieser Probe waren aus oben genannten Gründen kritisch zu hinterfragen, tendenziell schien jedoch auch der Kontaktwinkel dieser Probe mit der Zeit anzusteigen.

Alle anderen Proben zeigten das von Kietzig [29] beschriebene Verhalten: Der Kontaktwinkel war unmittelbar nach der Bearbeitung de facto nicht messbar und entwickelte sich mit zunehmendem Probenalter zu Werten zwischen 160° und 170° . Kietzig sah die Bildung von elementarem Kohlenstoff an der Probenoberfläche während der Bearbeitung und dessen Wachstum im Laufe der Zeit, als Ursache für dieses Verhalten.

Weiters fällt der vergleichsweise langsame Anstieg des Kontaktwinkels der Aluminiumprobe auf. Gleichzeitig war der Kontaktwinkel mit zirka 160° am Ende des betrachteten Zeitraums in etwa so groß wie der der restlichen Proben. Aluminium ist bekannt für seine sehr schnell wachsende Oxidschicht. Eine mögliche Ursache für die im Vergleich zu den anderen Proben unterschiedliche Entwicklung des Kontaktwinkels könnten konkurrierende Prozesse an der Probenoberfläche sein, wie es die Bildung von elementarem Kohlenstoff und die Bildung der Aluminiumoxidschicht sind.

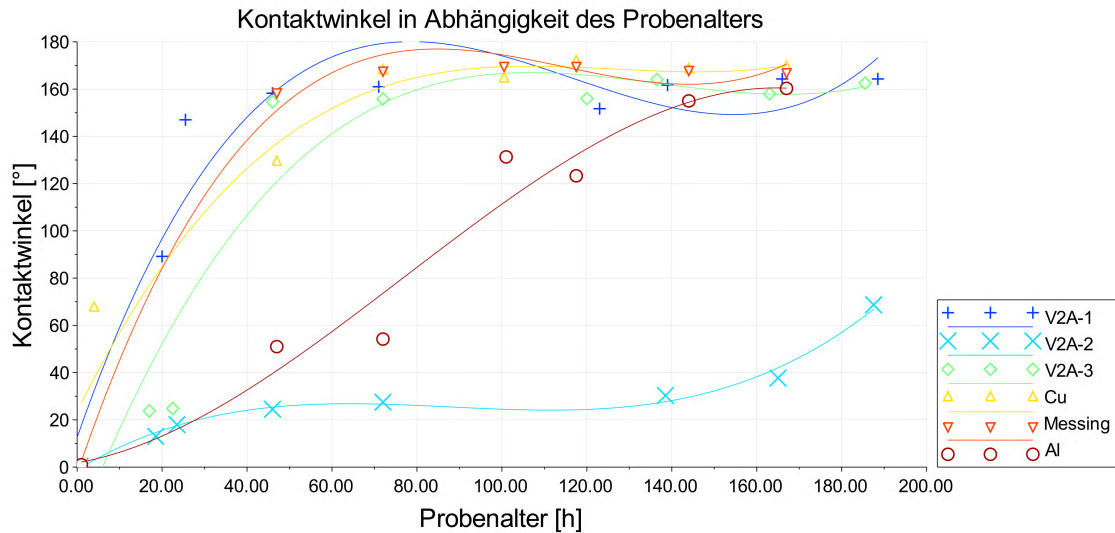


Abbildung 9.11.: Entwicklung des Kontaktwinkels der verschiedenen Proben mit demineralisiertem Wasser über die Zeit mit Interpolationspolynomen vierten Grades

9.5. Vereisungsverhalten der Proben

Bei den Beobachtungen der Proben am Observatorium der ZAMG konnten leider keine tiefer gehenden Erkenntnisse gewonnen werden.

An sämtlichen Proben haftete im Laufe der Zeit Eis an. Das Vereisen selbst begann meist nachts. Zu dieser Zeit war die Bildqualität aufgrund mangelnder Ausleuchtung schlecht. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob einzelne Proben später vereisten als andere. Beim Schmelzen der Eisschicht schien es ebenfalls keinen Unterschied zwischen den Proben zu geben. An welcher Probe das Auftauen begann, schien nur vom Einfall der Sonnenstrahlung abzuhängen.

Für tatsächliche Aussagen über das Vereisungsverhalten sind Versuche unter Laborbedingungen mit klar definierten, zugänglichen Messgrößen notwendig.

9.6. Conclusio Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen

In dieser Versuchsreihe kamen neben Kupfer und Messing erstmals auch Aluminium und rostfreier Stahl als Probematerialien zum Einsatz.

Auf Messing und Aluminium wurden abermals klassische LSFL mit einer Periodenlänge zwischen 540 nm und 730 nm hergestellt. Sämtliche Versuche auf Aluminium waren von einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Oxidschicht überzogen.

9. Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen auf unterschiedlichen Metallen



(a) Proben am ZAMG Observatorium Sonnblick



(b) Proben kurz nach dem sie befestigt wurden



(c) großflächig vereiste Proben, obere Proben mutmaßlich aufgrund der stärkeren Windexposition stärker vereist

Abbildung 9.12.: Strukturierte Proben am Sonnblick Observatorium der ZAMG

9.6. *Conclusio* Versuche zur Erzeugung hydrophober Flächen

Im Zuge der Versuche auf rostfreiem Stahl wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Nanostrukturen erzeugt, wobei nicht alle periodisch waren. Erstmals wurden auch HSFL erzeugt, die normal zur Polarisationsrichtung der Laserstrahlung orientiert waren. Die vorhandenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind zwar unklar, die mittlere Periodenlänge scheint jedoch bei 80 nm zu liegen. Im Rahmen dieser Arbeit war eine tiefer gehende Untersuchung nicht möglich. Grundsätzlich scheint es jedoch ratsam, weitere elektronenmikroskopische Bilder dieses Versuchs mit höherer Vergrößerung, beziehungsweise Auflösung, anzufertigen und den Parameterbereich des Versuchs näher zu untersuchen.

Oftmals wurden auf einer Probe gleich orientierte LSFL und HSFL erzeugt. Der Übergang von LSFL zu HSFL schien meist fließend. An zwei Proben war ein deutlicher Schmelzbereich zu sehen, in und um den sich die LSFL anordneten. In weiterführenden Arbeiten könnte dieser Bereich genauer untersucht werden. Es scheint möglich, ein enges Parameterfenster zu finden, innerhalb dessen mit Schmelzbereichen zu rechnen ist. Eine theoretische Betrachtung dieses Phänomens scheint ebenfalls von Interesse. Die LIPSS hatten bei den Versuchen auf rostfreiem Edelstahl eine recht konstante Periodenlänge: LSFL um 600 nm, HSFL um 300 nm.

Auf sämtlichen Materialien konnten auf Anrieb super-hydrophobe Flächen mit Kontaktwinkel zwischen 160° und 170° hergestellt werden. Die Entwicklung des Kontaktwinkels mit der Zeit entsprach dem bereits in der Literatur erwähnten Verhalten.

Um ein tiefergehendes Verständnis der beteiligten Prozesse zu erlangen, sind weitere Versuche in verschiedenen Medien (wie Vakuum, Kohlendioxid oder Stickstoff) notwendig. Eine zeitabhängige Probenanalyse mittels Elektronenstrahlmikroskop und/oder energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse könnte wertvolle Erkenntnisse bezüglich der hinter den hydrophoben Verhalten stehenden physikalischen Grundlagen liefern.

Sämtliche auf das ZAMG Observatorium gebrachte Proben vereisten dort gleichermaßen. Eine weitere Untersuchung des Vereisungsverhaltenes sollte nach Studium der verschiedenen Eisbildungsmechanismen [36, 58] und unter daraus abgeleiteten, definierten Laborversuchsbedingungen mit quantifizierbaren, zugänglichen Messgrößen erfolgen.

10. Zusammenfassung und Ausblick

10.1. Zusammenfassung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnte eine Vielfalt unterschiedlicher Nanostrukturen erzeugt werden. Großteils handelte es sich dabei um konventionelle LSFL mit Periodenlängen zwischen 600 nm und 800 nm.

Während der Versuche auf Kupfersubstraten wurde das Phänomen der von der Bearbeitungsrichtung abhängigen, unterschiedlichen farblichen Erscheinung der strukturierten Oberfläche entdeckt. Die Ursache für die Richtungsabhängigkeit konnte in dieser Arbeit zwar nicht geklärt werden, die Ursache für diese farbliche Erscheinung jedoch schon: Es wurden starke Indizien dafür gefunden, dass diese von den durch die Bearbeitung gebildeten Kupferoxiden abhängig ist. Eine Arbeit zu diesem Thema wurden im Journal of Computer Optics [35] veröffentlicht.

Durch die intensiven Versuchsreihen mit Kupfer konnten verschiedene Erscheinungsformen von LSFL gefunden werden, die in dieser Vielfalt noch nicht in der Literatur dokumentiert sind. Schließlich war es möglich bei Versuchen ohne Bewegung der Proben, auch HSFL auf Kupfer zu erzeugen. Bei einem Versuch mit sehr hoher Pulszahl (100.000) und niedriger Bestrahlungsintensität ($<0,1 \text{ J/cm}^2$) konnte ein Bereich mittels Elektronenstrahlmikroskopie gefunden werden, in dem eine Vielzahl periodischer Strukturen, mit Periodenlängen zwischen 100 nm und knapp über 300 nm gleichzeitig vorhanden waren.

Auch auf Messingproben konnten sowohl LSFL als auch HSFL bei Versuchen ohne Bewegung der Proben erzeugt werden. Die LSFL wiesen einer Periodenlänge zwischen knapp unter 900 nm und knapp über 500 nm auf. Im Allgemeinen erschienen die LIPSS bei Messing variantenreicher als bei den Kupferproben. Es konnten unter anderem globulare Überstrukturen, bestehend aus LSFL, entdeckt werden, die sich teilweise aus einer Vielzahl von Schichten zusammensetzen schienen. Bei mehreren Versuchen konnten HSFL, bei im Vergleich zu Kupfer, niedrigeren Pulszahlen (ab 1.000) und höheren Intensitäten (ab $0,25 \text{ J/cm}^2$) erzeugt werden. Die Periodenlängen der HSFL lagen zwischen zwischen 100 nm und 300 nm.

In einer Versuchsreihe mit nur drei Einzelversuchen konnten auch auf Aluminiumproben LSFL mit Periodenlängen um 550 nm erzeugt werden.

Die größte Vielfalt an Oberflächenstrukturen konnte bei einer vergleichsweise geringen Anzahl an Versuchen auf rostfreiem Stahl erzeugt werden. Neben LSLF und HSFL mit auffallend konstanten Periodenlängen zwischen 540 nm und 660 nm, beziehungsweise zwischen 280 nm und 330 nm, konnten HSFL erzeugt werden, die normal zur Polarisationsrichtung der Laserstrahlung orientiert waren und eine Periodenlänge in

10. Zusammenfassung und Ausblick

der Größenordnung von 100 nm aufwiesen. Darüber hinaus konnten auf den Proben aus rostfreiem Stahl nicht periodische, großflächige Nanostrukturen in Stäbchenform, beziehungsweise in Form kleiner Rechtecke bis Quadrate hergestellt werden.

Auf sämtlichen Materialien konnten super-hydrophobe Flächen erzeugt werden, die alle einen Kontaktwinkel mit Wasser von zirka 160° aufwiesen. Die Hydrophobie der Oberflächen entwickelte sich dabei mit der Zeit. Unmittelbar nach der Bearbeitung waren sämtliche Proben super-hydrophil. Hierbei stach die Aluminiumprobe heraus: Während die Proben aus Kupfer, Messing und rostfreiem Stahl schon nach 60 Stunden annähernd den finalen Kontaktwinkel aufwiesen, dauerte das bei der Aluminiumprobe mit zirka 130 Stunden signifikant länger.

Die rudimentären Beobachtungen des Vereisungsverhaltens einzelner Proben blieben erkenntnislos: Die sechs auf das Observatorium der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik am Sonnblick verbrachten Proben vereisten allesamt gleichermaßen.

10.2. Ausblick

In dieser Arbeit konnten zahlreiche Fragestellungen zur Materialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen aufgeworfen werden.

10.2.1. Oberflächenstrukturen

Die sehr intensiven Versuchsreihen mit Kupfer haben mehrere Phänomene zu Tage gebracht:

Erstmals konnten Ripples mit einer Periodenlänge kleiner der halben Wellenlänge der Laserstrahlung erzeugt werden. Diese traten allerdings nur bei einem Versuch auf und hier in einer diffusen Form, in der zahlreiche Periodenlängen zwischen 100 nm und 300 nm gleichzeitig vorhanden waren. Weitere Versuche mit Pulsenergien kleiner $0,1 \text{ J/cm}^2$ und Pulszahlen größer 50.000 könnten in HSFL mit eindeutiger Periodenlänge resultieren. Parametervariationen in diesem Bereich könnten auch einen Zusammenhang zwischen der Periodenlänge und den Parametern Pulszahl und Intensität zeigen.

Ein weiteres Phänomen, das in dieser Arbeit behandelt wurde, war die, je nach Bearbeitungsrichtung, unterschiedliche Färbung der strukturierten Oberfläche. Warum der scheinbar ursächliche Grad an Oxidation der strukturierten Oberfläche von der Bearbeitungsrichtung abhängt, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es scheint sinnvoll, die physikalischen Prozesse, die je nach Bestrahlungsintensität durch einen Puls ausgelöst werden, näher zu betrachten. Insbesondere in Kombination mit dem in der Literatur beschriebenen Inkubationseffekt der Schwellintensität [10] könnte so in Kombination mit einem nicht symmetrischen Strahlprofil eine Erklärung für dieses Phänomen gefunden werden.

Auch bei den Versuchen mit Messing konnten Ripples mit einer Periodenlänge kleiner $\lambda/2$ erzeugt werden. Die im Vergleich zu Kupfer niedrigeren Pulszahlen (ab 1.000) und

höheren Intensitäten (ab $0,25 \text{ J/cm}^2$), könnten in einer theoretischen Arbeit behandelt werden. Mögliche Ursache dafür könnte die unterschiedliche Dichte an freien Ladungsträgern sein. Auch unterschiedliche Gittertypen könnten einen Einfluß haben.

In der geringen Anzahl an Versuchen mit Aluminiumproben konnten keine HSFL erzeugt werden, hier wären weitere ausgedehnte Versuchsreihen mit hohen Pulszahlen und niedriger Intensität notwendig.

Bezüglich der auf den Proben aus rostfreiem Stahl erzeugten Strukturen könnten noch mehrere Arbeiten verfasst werden. Die Vielzahl unterschiedlicher Strukturen, teils periodisch, teils nicht periodisch, macht einerseits die Kategorisierung dieser Strukturen anhand noch zu definierender Messgrößen notwendig, andererseits wäre es zielführend, eine systematische Zuordnung dieser Strukturen zu Parameterfenstern durchzuführen. Auch hier scheint eine theoretische Betrachtung, die klärt, warum bei diesem Material eine derartige Vielfalt an Strukturen entsteht, sinnvoll.

Die Versuche, die gleichzeitig LSFL, HSFL und Schmelzbereiche aufwiesen, könnten eine gute Grundlage für eine Analyse der thermischen Situation während der Bearbeitung sein. Auch zur Klärung des Entstehungsmechanismus von HSFL, beziehungsweise LSFL, könnte dieser Versuch einen wertvollen Beitrag leisten und einen etwaigen thermischen Einfluss auf die Entstehung, beziehungsweise gegebenen Falls die Umwandlung von HSFL in LSFL, falsifizieren.

10.2.2. Hydrophobes Verhalten

Bezüglich hydrophobem Verhalten strukturierter Proben konnte bestehendes Wissen reproduziert und auf weitere Materialien angewendet werden. In weiterer Folge scheint es von Interesse, die Entwicklung der Hydrophobie mit der Zeit näher zu untersuchen. Versuche, die im Vakuum durchgeführt werden, mit anschließender definierter Verweildauer in verschiedenen Atmosphären (beispielweise Luft, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid) könnten mittels Elektronenstrahlmikroskopie und Elementanalyse wertvolle Beiträge zur Erörterung des Entstehungsmechanismus liefern.

Der deutlich unterschiedliche zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels von Aluminium im Vergleich zu allen anderen Proben scheint ebenfalls von Interesse. Konkurrierende Prozesse wie die Bildung von Aluminiumoxiden und die Bildung von elementarem Kohlenstoff könnten die Ursache dafür sein. Auch hier sollten Versuche unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen mit definierten Verweildauern und anschließender Elementanalyse, zusammen mit einer theoretischen Betrachtung der Bildungsmechanismen der Oxidschicht, Aufschluss liefern.

Mögliche eisabweisende Eigenschaften strukturierter Oberflächen wären von großem Interesse für industrielle Anwendungen. Die vorliegende Arbeit konnte allerdings keinen nachhaltigen Beitrag zu diesem Themengebiet liefern. Eine theoretische Betrachtung der unterschiedlichen Eisbildungsmechanismen und eine anschließende Einschätzung welche Strukturen diesen Bildungsmechanismen entgegen wirken können, wäre Grundlage für weitere Versuche. Eine Reproduktion ebendieser klimatischen Bedingungen im Labor und eine Definition von während der Aneisung zugänglichen Messgrößen

10. Zusammenfassung und Ausblick

scheinen ein zielführender Versuchsaufbau zu sein. Materialien, die eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen in unterschiedlichen Größenordnungen ermöglichen, scheinen ein dankbares erstes Versuchsmaterialien in dieser Fragestellung zu sein. Die Proben aus rostfreiem Stahl haben in den Versuchsreihen dieser Arbeit ein derartiges Verhalten gezeigt.

10.2.3. Erklärungsmodell

Im Allgemeinen war die vorliegende Arbeit von praktischer Natur geprägt. Nachdem die Entstehungsmechanismen der periodischen Oberflächenstrukturen mittels Ultrakurz-puls-laser nach wie vor stark umstritten sind, ist eine widerspruchsfreie theoretische Erklärung dieses Phänomens von großem Interesse. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können insofern einen Beitrag zu einer derartigen Arbeit leisten, als dass hier auf verschiedenen Metallen erstmals HSFL mit unterschiedlichen Periodenlängen erzeugt wurden. Diese Ergebnisse können mit bestehenden Theorien nicht befriedigend erklärt werden. Ein Modell, dass die modulierte Energieeinbringung der elektro-magnetischen Strahlung in die freien Ladungsträger des Substrats und die Energieübertragung der Elektronenschwingungen an das Atomgitter, beschreibt, könnte einen wertvollen Beitrag leisten. Dieses Modell müsste Materialparameter wie die Dichte an freien Ladungsträgern des Substrats und daraus abgeleitet der komplexe Brechungsindex, die Veränderung dieser Größe durch und während eines Pulses, Einflüsse wie die gesteigerte Absorption durch die Oberflächengeometrie und insbesondere Oberflächengeometrien in der Größenordnung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, die optischen Eigenschaften des Umgebungsmediums und vieles mehr, beinhalten.

A. Anhang

A.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Versuchsreihe 2

A. Anhang

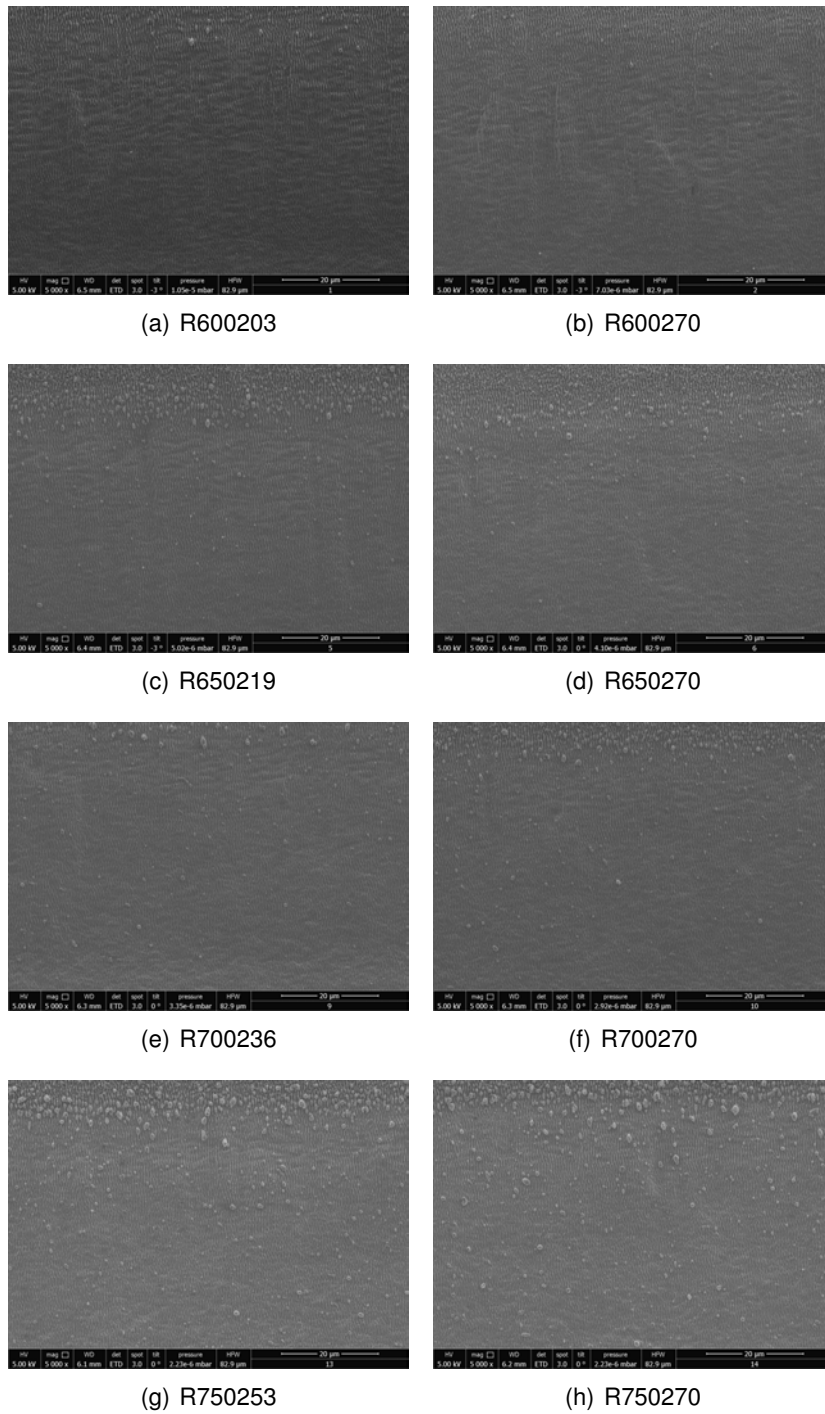
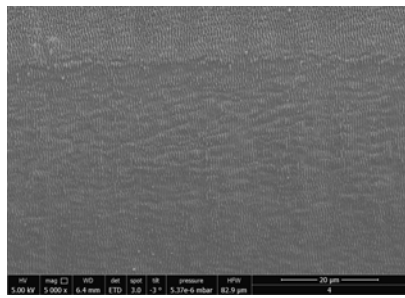
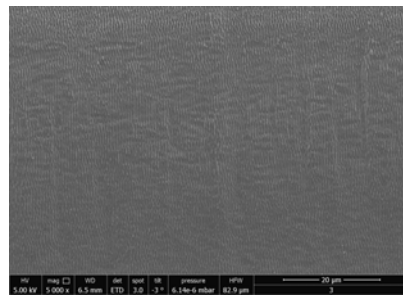


Abbildung A.1.: 5000 fache Vergrößerung der von rechts nach links bearbeitete Proben der Versuchsreihe VR2

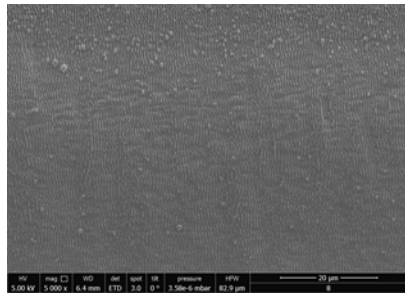
A.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Versuchsreihe 2



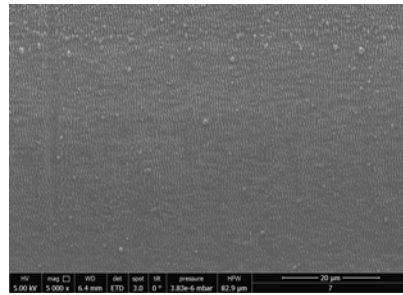
(a) L600203



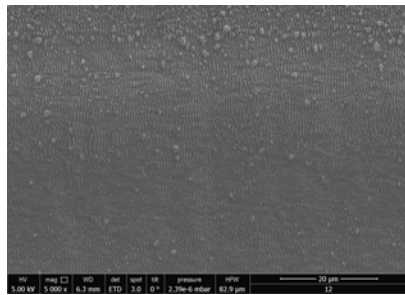
(b) L600270



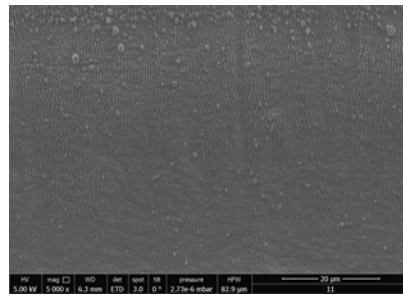
(c) L650219



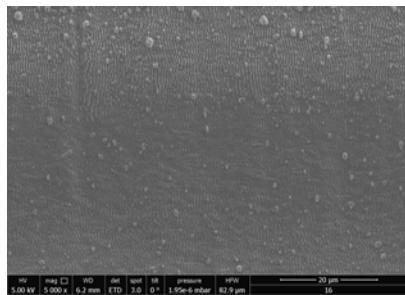
(d) L650270



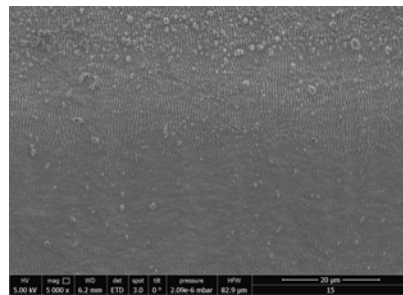
(e) L700236



(f) L700270



(g) L750253



(h) L750270

Abbildung A.2.: 5000 fache Vergrößerung der von links nach rechts bearbeitete Proben der Versuchsreihe VR2

A.2. Versuchsaufbauten und -verfahren

A.2.1. Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie gibt es verschiedene, teils genormte Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur konstruiert, deren Messung eng an das in der DIN 55660-2 [23] genormten Verfahren angelehnt ist. DIN 55660-1 [16] enthält eine zugehörige Begriffsdefinition.

Messung

In der Norm wird zwischen dynamischer und statischer Messung unterschieden.

Beim statischen Verfahren wird der Tropfen einer definierten Probeflüssigkeit auf die waagrecht liegende Oberfläche aufgebracht. Anschließend wird am mikroskopischen Bild des Tropfens die Tangente am Tropfen in dem Punkt gebildet, an dem sich Festkörper, Tropfen und umgebende Luft schneiden (Triplepunkt). Die Messung des Winkles muss unmittelbar nach der Dosierung erfolgen (aufgrund von Sedimentation, Verdunstung, chemischen Veränderungen sowie anlösen der Festkörperoberfläche ist der statische Kontaktwinkel zeitabhängig).

Wird dieser Vorgang mit verschiedenen Flüssigkeiten bekannter Eigenschaft wiederholt, kann aus dem Winkel im Nachhinein die Oberflächenenergie des Festkörpers berechnet werden.

Bei dem dynamischen Verfahren wird der Tropfen nicht tatsächlich abgesetzt, sondern mit einer Spritze nur soweit ausgedrückt, als dass er die Oberfläche benetzt, der Tropfen bleibt dabei mit der Restflüssigkeit in der Spritze verbunden.

Wird das Tropfenvolumen langsam erhöht, so gleitet der Rand des Tropfens über die noch unbenetzte Fläche. Der sich dabei einstellende Winkel wird gemessen und als Fortschreitewinkel bezeichnet. Die Dosiergeschwindigkeit soll dabei möglichst langsam gewählt werden, um nahe am thermodynamischen Gleichgewichtskontaktwinkel zu messen (in der Norm wird der typische Wert von $10 \mu\text{l min}^{-1}$ genannt).

Das gleiche Verfahren kann beim Verringern des Tropfenvolumens wiederholt werden. Der hierbei gemessene Winkel wird Rückzugswinkel genannt (nicht in der Norm erwähnt).

Aus dem Fortschreitewinkel kann die freie Oberflächenenergie bestimmt werden, aus dem Rückzugswinkel kann auf die makroskopische Rauigkeit der Oberfläche geschlossen werden.

Im allgemeinen soll die Messung an drei verschiedenen Stellen der Probe wiederholt werden.

Auswertung

Der Kontaktwinkel wird für jede Flüssigkeit als Mittelwert der zugehörigen Messwerte gebildet. Aus diesem Kontaktwinkel kann mittels verschiedener Verfahren die freie

Oberflächenenergie des Festkörpers berechnet werden. Im Folgenden werden das Verfahren nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble und das Wu-Verfahren beschrieben:

- Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Verfahren (OWRK-Verfahren)

Mit diesem Verfahren kann der dispersive und der polare Anteil der Oberflächenspannung berechnet werden. Es wird vorausgesetzt, dass nur gleichartige Wechselwirkungen zwischen den Phasen wirksam sind.

Die Young-Gleichung beschreibt den Spannungszustand am Tripelpunkt:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (\text{A.1})$$

Mit der Oberflächenspannung des Festkörpers σ_s , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l der Grenzflächenspannung σ_{sl} zwischen Flüssigkeit und Festkörper und dem Kontaktwinkel Θ .

Die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper ergibt sich aus der Summe der beiden Oberflächenspannungen, reduziert um die dispersen und polaren Wechselwirkungen an der Phasengrenze. Das OWRK-Verfahren berücksichtigt diese Wechselwirkungen als verdoppelte Summe der geometrischen Mittelwerte der dispersen (σ_s^d, σ_l^d) und der polaren (σ_s^p, σ_l^p) Spannungskomponenten der einzelnen Phasen, beschrieben in folgender Gleichung:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (\text{A.2})$$

Der letzte Ausdruck kann in die Young-Gleichung A.1 eingesetzt werden und in die klassische Form einer Geradengleichung $y = kx + d$ gebracht werden:

$$\frac{(1 + \cos \Theta) \sigma_l}{2 \sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (\text{A.3})$$

Das Quadrat der Steigung k ergibt den polaren Anteil σ_s^p der freien Oberflächenenergie des Festkörpers, das Quadrat des Ordinatenabschnitts d den dispersen Anteil σ_s^d . Aus der Summe der beiden Anteile resultiert die gesamte freie Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s .

- Wu-Verfahren

Die polaren und dispersen Anteile der freien Oberflächenenergie werden durch nicht-lineare Regression der folgenden Gleichung numerisch ermittelt.

$$(1 + \cos \Theta) \sigma_l = 4 \left(\frac{\sigma_s^d \sigma_l^d}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} + \frac{\sigma_s^p \sigma_l^p}{\sigma_s^p + \sigma_l^p} \right) \quad (\text{A.4})$$

A. Anhang

Flüssigkeit	$\sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}$	$\frac{\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}}$
Wasser	1,5295	7,796
Diiodmethan	0	3,5637
1,2-Ethandiol	0,7374	4,2905
1,2,3-Propantriol	0,8447	5,2114
Hexadecan	0	2,6268
1-Brom-naphtalin	0	3,3392
Benzylalkohol	0,5843	3,6118
Decalin	0	2,7659
cis-Decalin	0	2,8373
trans-Decalin	0	2,734

Tabelle A.1.: Parameter zur Berechnung der freien Oberflächenenergie nach dem OWRK-Verfahren für verschiedene Flüssigkeiten

Prüfbericht

Der Prüfbericht muss laut Norm [23] folgende Angaben enthalten:

- alle Einzelheiten, die zur Identifizierung der Probe notwendig sind
- Verweis auf die Norm
- verwendete Prüfflüssigkeiten und deren Oberflächenspannungen sowie deren polare und disperse Anteile
- Angabe, ob statische oder dynamische Messung
- Tropfenvolumina bzw. -volumenbereich und Dosiergeschwindigkeit
- Verfahren zur Ermittlung des Kontaktwinkels
- Angabe des Aufsichtwinkels und gegebenenfalls der verwendeten Korrektur
- Anzahl der Messungen je Flüssigkeit
- Zeitintervall zwischen Aufsetzen des Tropfens und Messen (Wartezeit)
- Anzahl der Messungen je Tropfen
- Ergebnis der Kontaktwinkelmessung jeder Flüssigkeit (Mittelwert und Standardabweichung)
- bestimmter polare Anteil der freien Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s^p , der disperse Anteil σ_s^d , und die gesamte freie Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s
- verwendetes Verfahren zur Oberflächenenergieberechnung

- statistischer Fehler bei der Berechnung der freien Oberflächenenergie
- alle Abweichungen vom festgelegten Verfahren und deren mögliche Einflüsse auf die Ergebnisse
- jede ungewöhnliche Beobachtung (Abweichung) während der Prüfung
- Gerätetyp
- Name des/der Durchführenden
- Prüfdatum

A.3. Protokolle

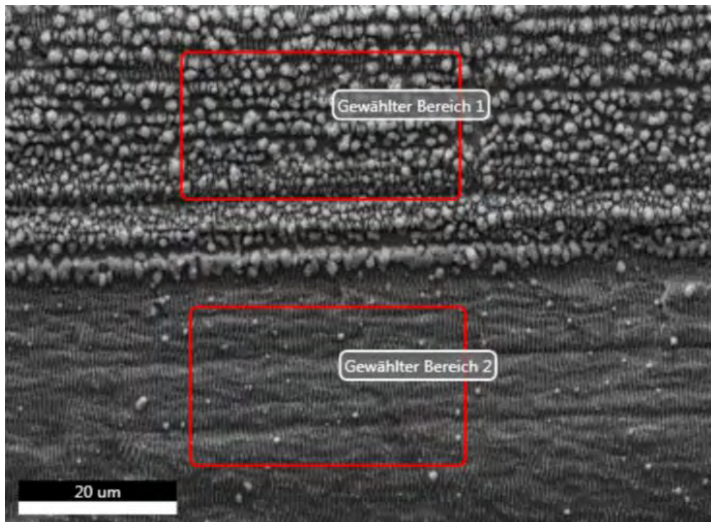
A.3.1. EDX-Messungen

Im Folgenden finden sich die Prüfprotokolle der am USTEM durchgeführten energiedispersiven Röntgenanalysen der Proben K05041416-UNI, K05041416-UNI-2 und K05041416-UNI-ROT

E311_Liedl 365A

Autor: whitmore
Erstellt: 07/21/2016 10:36:53 AM
Probenbezeichnung: K05140416 UNI

Bereich 1

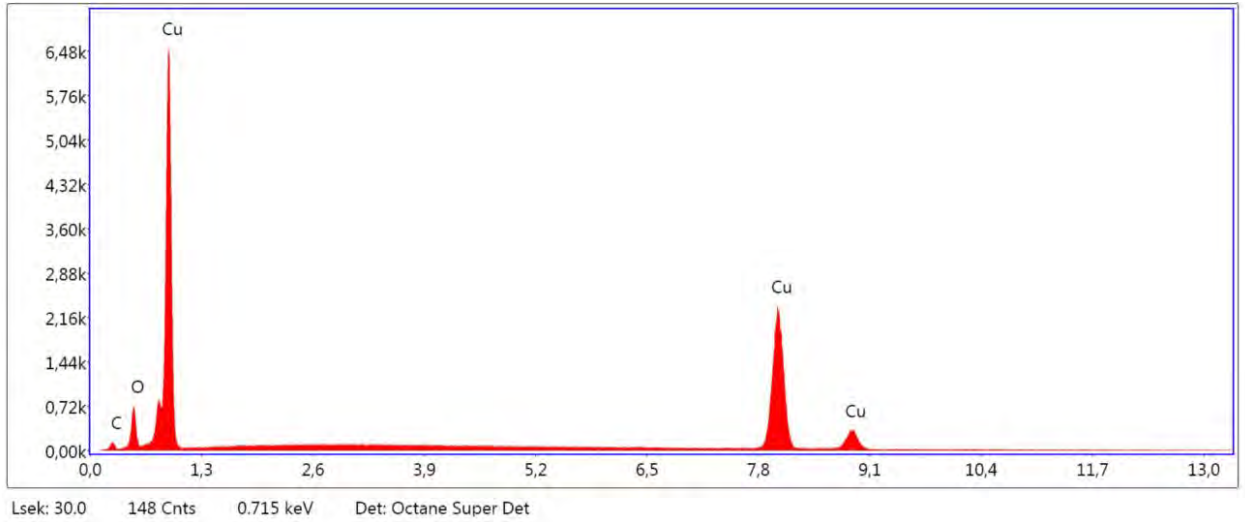


Notizen:
4000x

Gewählter Bereich 1

kV: 20 Vergr.: 4000 Abnahmewinkel: 34.3 Live Messdauer(s): 30 Filterzeit(µs): 7.68 Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 1



eZAF Quant. Ergebnisse

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	4.5	17.2	49.3	12.6	0.0107	1.3095	0.8366	0.1795	1.0000
O K	6.8	19.4	273.1	9.0	0.0290	1.2601	0.8611	0.3370	1.0000
Cu K	88.6	63.4	2349.5	2.3	0.8839	0.9570	1.0142	1.0024	1.0397

Gewählter Bereich 2

kV: 20

Vergr.: 4000

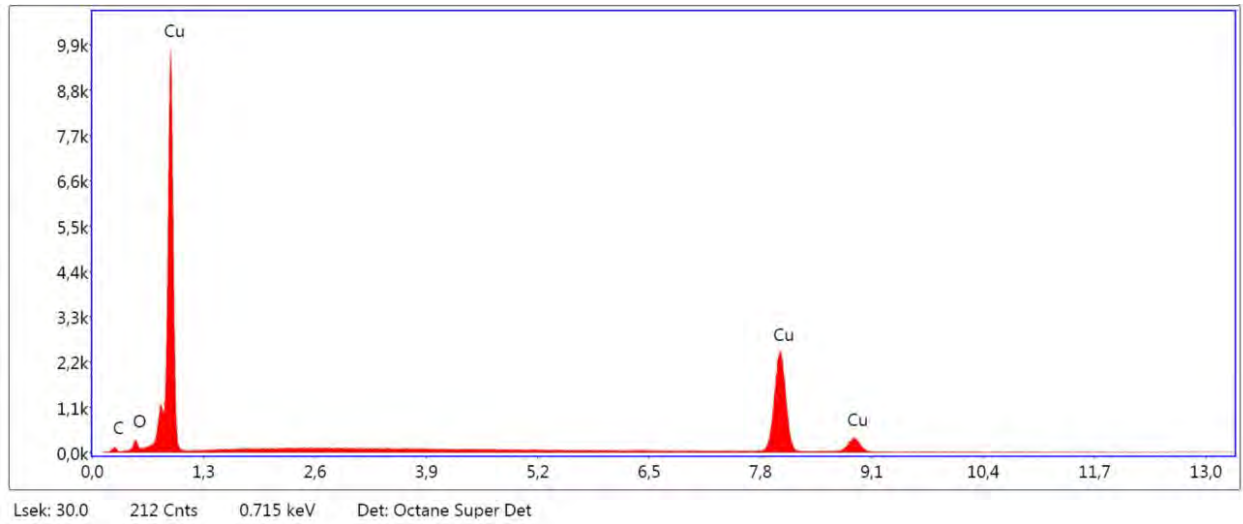
Abnahmwinkel: 34.3

Live Messdauer(s): 30

Filterzeit(μ s): 7.68

Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 2

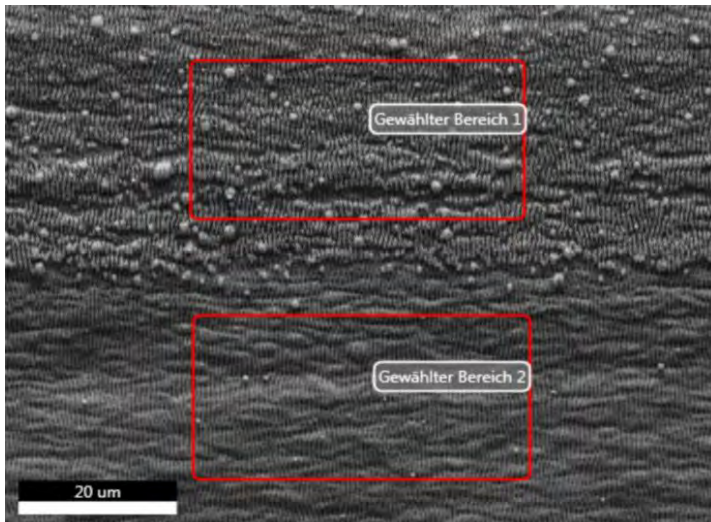
**eZAF Quant. Ergebnisse**

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	4.1	17.4	43.7	12.8	0.0094	1.3315	0.8276	0.1734	1.0000
O K	2.1	6.9	85.5	11.1	0.0090	1.2812	0.8521	0.3286	1.0000
Cu K	93.8	75.7	2549.0	2.3	0.9515	0.9750	1.0082	1.0014	1.0391

E311_Liedl 365A

Autor: whitmore
Erstellt: 07/21/2016 11:12:30 AM
Probenbezeichnung: K05140416 UNI2

Bereich 1

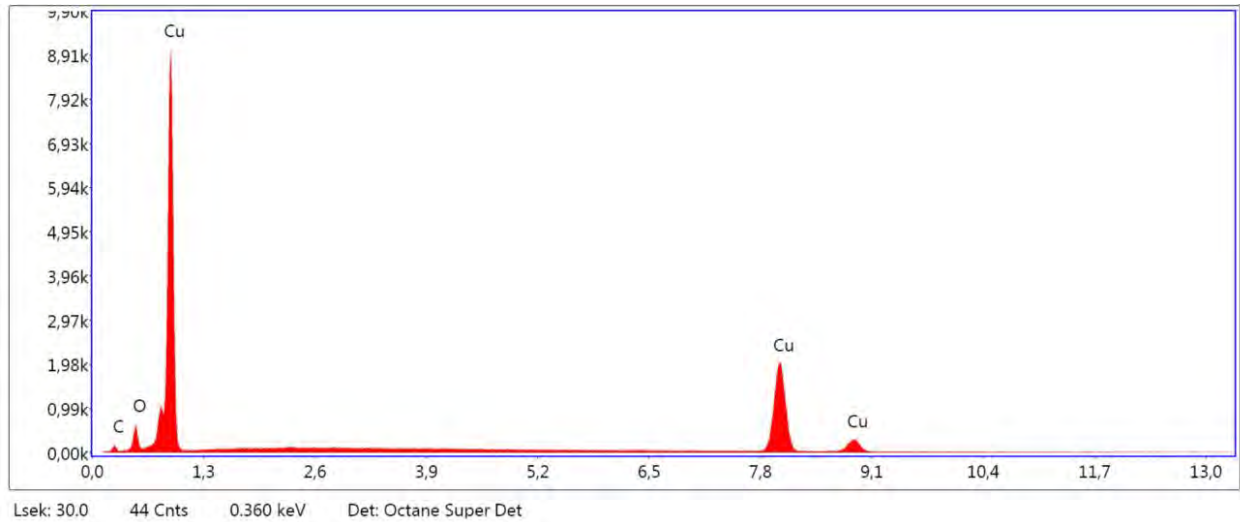


Notizen:
4000x

Gewählter Bereich 1

kV: 20 Vergr.: 4000 Abnahmewinkel: 34.9 Live Messdauer(s): 30 Filterzeit(μs): 7.68 Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 1

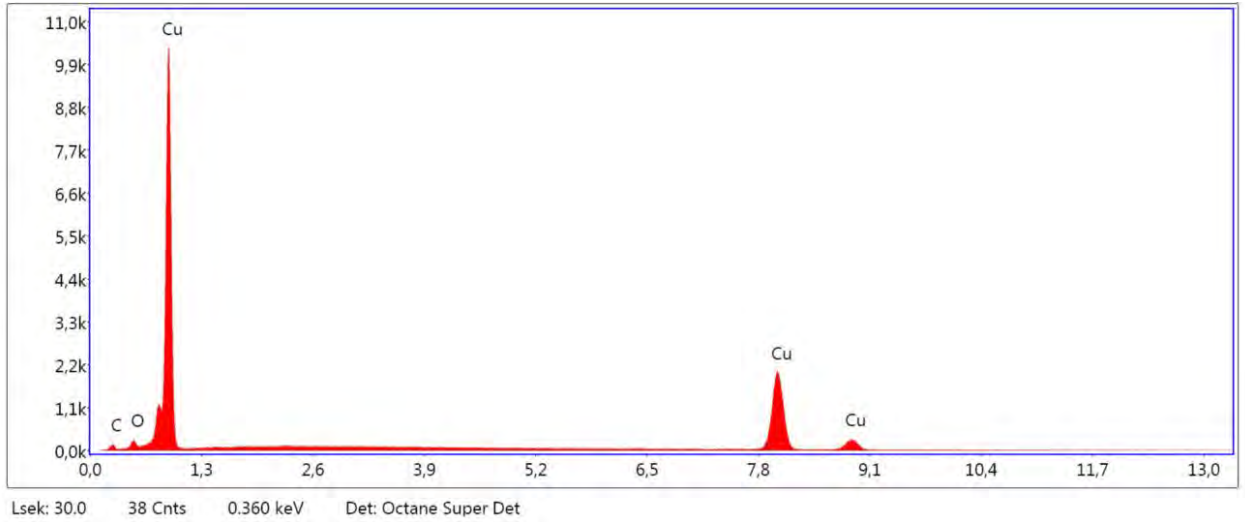
**eZAF Quant. Ergebnisse**

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	5.2	19.8	51.0	12.6	0.0124	1.3099	0.8363	0.1800	1.0000
O K	5.9	16.7	206.6	9.6	0.0247	1.2605	0.8609	0.3331	1.0000
Cu K	88.9	63.5	2078.1	2.4	0.8867	0.9574	1.0140	1.0023	1.0396

Gewählter Bereich 2

kV: 20 Vergr.: 4000 Abnahmwinkel: 34.9 Live Messdauer(s): 30 Filterzeit(µs): 7.68 Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 2



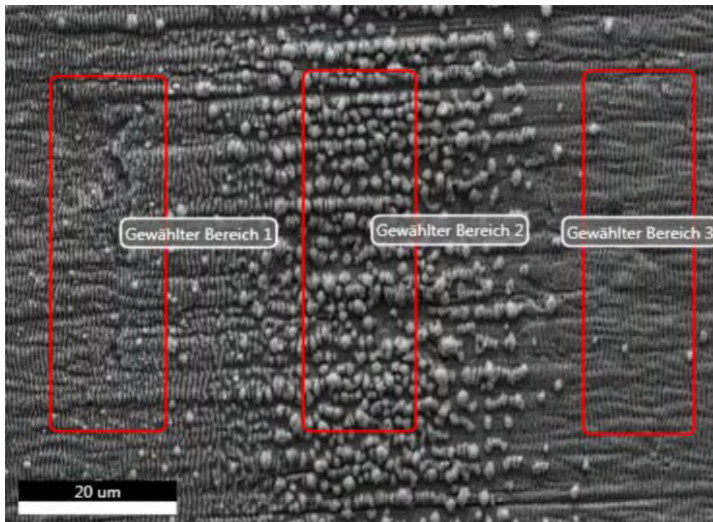
eZAF Quant. Ergebnisse

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	6.0	23.9	55.2	12.5	0.0140	1.3214	0.8314	0.1769	1.0000
O K	2.2	6.6	72.2	12.4	0.0090	1.2715	0.8559	0.3209	1.0000
Cu K	91.8	69.4	2073.2	2.4	0.9243	0.9669	1.0108	1.0018	1.0393

E311_Liedl 365A

Autor: whitmore
Erstellt: 07/21/2016 10:50:48 AM
Probenbezeichnung: K05140416 UNI ROT

Bereich 1

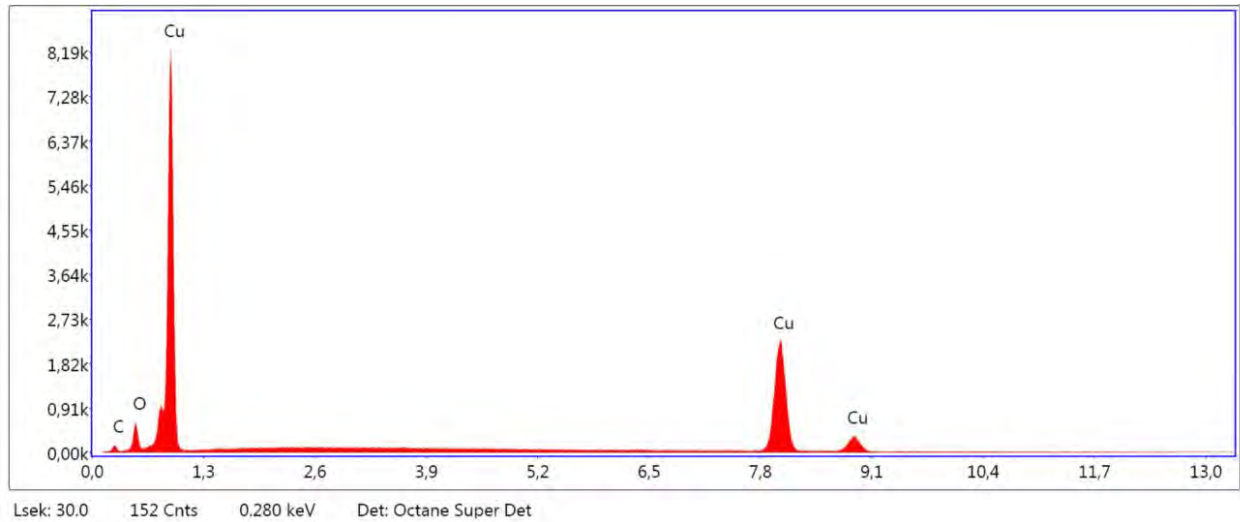


Notizen:
4000x

Gewählter Bereich 1

kV: 20 Vergr.: 4000 Abnahmewinkel: 34.8 Live Messdauer(s): 30 Filterzeit(μs): 7.68 Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 1

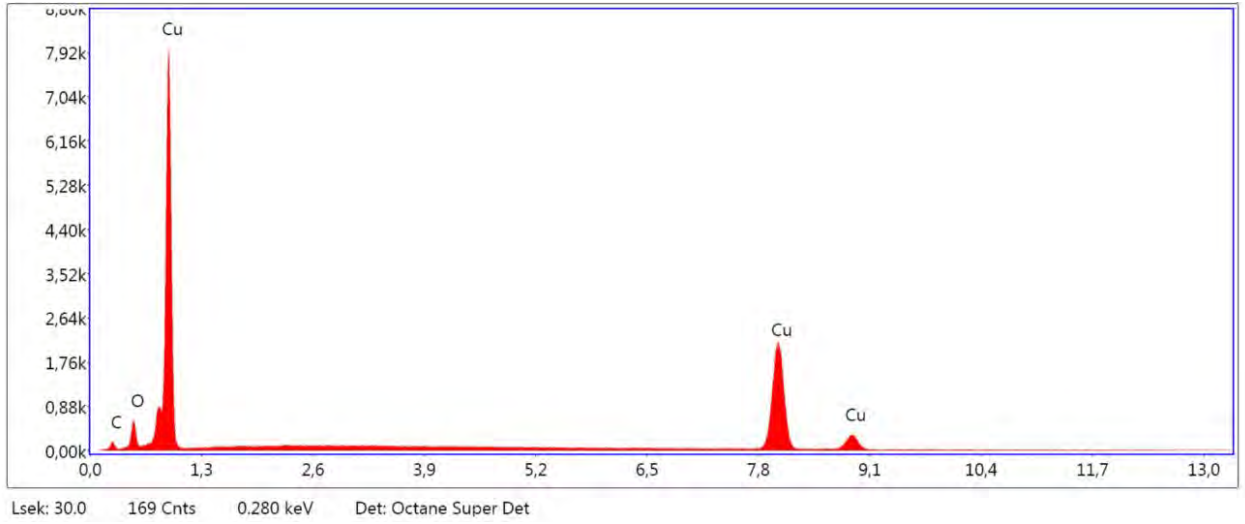
**eZAF Quant. Ergebnisse**

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	4.6	18.0	49.9	12.6	0.0109	1.3148	0.8344	0.1785	1.0000
O K	5.5	15.9	215.7	9.2	0.0231	1.2651	0.8589	0.3354	1.0000
Cu K	89.9	66.1	2351.3	2.3	0.9006	0.9613	1.0128	1.0021	1.0395

Gewählter Bereich 2

kV: 20 Vergr.: 4000 Abnahmewinkel: 34.8 Live Messdauer(s): 30 Filterzeit(µs): 7.68 Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 2



eZAF Quant. Ergebnisse

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	5.8	21.6	61.3	12.3	0.0136	1.3084	0.8369	0.1806	1.0000
O K	5.6	15.8	212.6	9.7	0.0233	1.2590	0.8614	0.3294	1.0000
Cu K	88.6	62.6	2257.3	2.3	0.8830	0.9562	1.0144	1.0024	1.0397

Gewählter Bereich 3

kV: 20

Vergr.: 4000

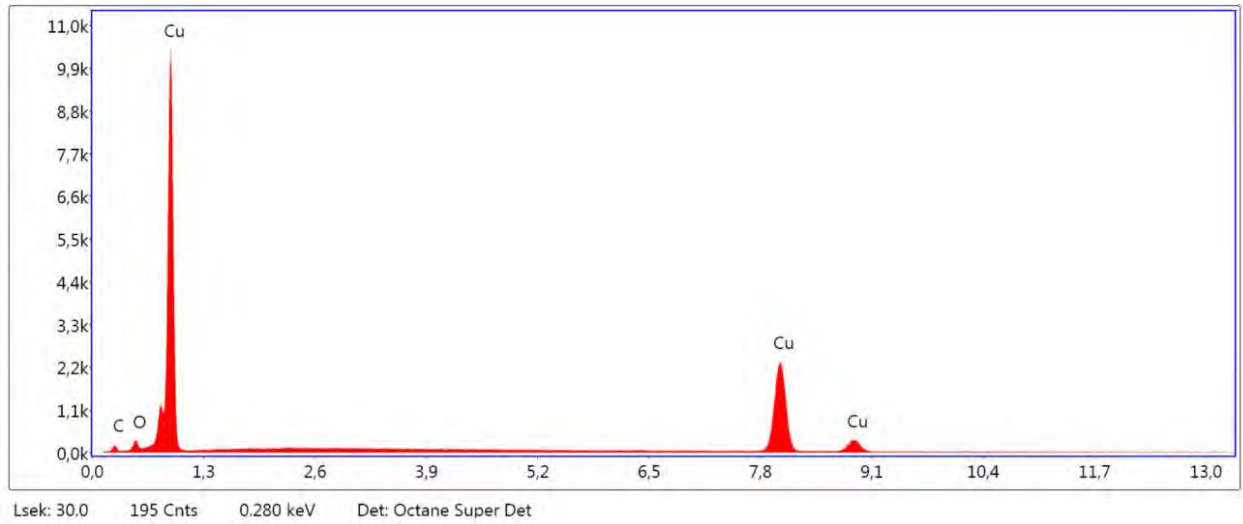
Abnahmwinkel: 34.8

Live Messdauer(s): 30

Filterzeit(μs): 7.68

Auflösung:(eV)

Gewählter Bereich 3

**eZAF Quant. Ergebnisse**

Element	Gewicht%	Atom%	Net. Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	6.0	23.9	64.9	12.3	0.0140	1.3202	0.8319	0.1772	1.0000
O K	2.5	7.3	94.2	11.0	0.0100	1.2704	0.8564	0.3212	1.0000
Cu K	91.5	68.8	2420.0	2.3	0.9207	0.9660	1.0111	1.0018	1.0393

A.4. Veröffentlichungen

Im Folgenden findet sich die im Zuge der Kooperation mit Professor Serguei Petrovich Murzin entstandene Publikation im Journal of Computer Optics.

FEATURES OF CHANGES IN THE NANOSTRUCTURE AND COLORIZING OF COPPER DURING SCANNING WITH A FEMTOSECOND LASER BEAM

G. Liedl¹, R. Pospichal¹, S.P. Murzin²

¹Vienna University of Technology, Vienna, Austria,

²Samara National Research University, Samara, Russia

Abstract

We have studied the nanostructuring and colorizing of the copper surface by scanning with a femtosecond laser beam with a near-Gaussian beam profile. The experimental studies were conducted using a femtosecond laser comprising a Ti:Sapphire oscillator and a multi-pass amplifier with the maximum pulse energy of 0.7 mJ, pulse frequency of 1 kHz, and pulse duration <30 fs. It is shown that the use of a short-pulsed femtosecond laser leads to the formation of wavelength scale periodic surface structures and eventually increases the brightness of the color of the copper surface. It is revealed that via reciprocally scanning the copper surface by multiple ultrashort laser pulses with a weakly asymmetric spatial energy density distribution and an energy density below the material ablation threshold, it is possible to create a combined nanostructure composed of low-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures coated with nanoscale roughness. It is shown that relatively minor changes in the nanostructures obtained by scanning the copper surface by multiple ultrashort laser pulses can lead to a significant change in the color during surface colorizing.

Keywords: femtosecond laser beam, copper colorizing, nanostructure, forward and reverse scanning, energy density.

Citation: Liedl G, Pospichal R, Murzin SP. Features of changes in the nanostructure and colorizing of copper during scanning with a femtosecond laser beam. *Computer Optics* 2017; 41(4): 504-509. DOI: 10.18287/2412-6179-2017-41-4-504-509.

Introduction

Diffraction gratings, being dispersive optical elements, are widely used for spectral instruments and in other fields of science and technology [1]. Most spectral instruments, except for a few produced by diamond cutting techniques [2], use holographic diffraction gratings, which are produced by using the method of recording an interference pattern from a laser source [3]. A photosensitive material applied to a substrate is used for such a registration. After a chemical treatment of the material, a relief-like structure of lines with a quasi-sinusoidal profile shape is formed on the surface of the substrate. An additional promising method for manufacturing of reflective diffraction gratings is the irradiation of metallic samples by ultrafast laser pulses. Such an irradiation can cause the formation of periodic structures on the surface of samples. The laser-induced periodic surface structure acts actually as a diffraction grating for light which illuminates the surface with a wavelength close to the periodicity of the structures. Such ultrafast laser generated periodic structures are able to decompose incoming light into its spectral components, generating a bright colorful appearance of the sample surface.

Ultrafast lasers, which is a generic term for picosecond and femtosecond lasers, have created a new path to laser processing of materials in terms of the capabilities in ultrahigh precision micro- and nanofabrication of not only opaque but also transparent materials and three-dimensional (3D) and volume processing [4–6]. The pulse width of ultrafast lasers is defined as several tens of femtoseconds to tens of picoseconds, where a pulse width shorter than picoseconds is typically used for fundamental research, while longer pulses are used for commercial and industrial applications because of the high output

power and high reliability. Laser nanostructuring using an ultrafast pulse laser source has been used to induce surface micro/nanostructures on metals and thus to obtain surfaces with unusual optical properties or wettability [7–10]. For a number of technologies of computer optics, the problem of adhesion is extremely topical [11–15].

For the first time, the effect of colorizing of a metal surface by means of ultrashort pulses was described in [16]. Such a method of generating surface periodic structures by means of ultrashort pulses allows the colour marking of surfaces of almost any solid structure, which is especially important for materials that are weakly oxidized or have an opaque oxide (for example, copper). Ref. [17] shows a possibility of achieving material modifications using ultra short pulses, via polarization dependent structures generation, that can generate specific colour patterns. These oriented nanostructures created on the metal surface, called ripples, show a periodicity typically smaller than the laser wavelength and in the range of the visible spectrum.

Ripples with a subwavelength period were induced on the surface of a stainless steel (301 L) foil by femtosecond laser pulses [18]. By optimizing the irradiation fluence of the laser pulses and the scanning speed of the laser beam, ripples with large amplitude (~150 nm) and uniform period could be obtained, rendering vivid structural colours when illuminating the surface with white light. Ref. [19] confirms that the colorizing phenomenon mainly ascribes to the grating diffraction effect of the laser-induced periodic surface ripples, which would help to enable the flexible control of the colorizing effect induced by laser processing on pure copper. Ref. [20] reports the modification of optical properties of 304 stainless steel surfaces by femtosecond laser direct writing. Regularly arranged ripples with a spatial period of ~700 nm were obtained, rendering vivid

structural colours when the surface was illuminated with white light. This study adds a new parameter, the scanning pitch, to the list of parameters in the production of controllable colorized metal.

In [21] functional copper surfaces combined with vivid structural colours and superhydrophobicity were fabricated by picosecond laser processing. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS), i.e. ripples, were fabricated by picosecond laser nanostructuring to induce rainbow-like structural colours which are uniquely caused by the grating – type structure. The effects of laser processing parameters on the formation of ripples were investigated. The increased amount of nanoscale structures decreased the adhesive force to water and increased the contact angle simultaneously. Ref. [22] clarified the mechanism underlying the transition of picosecond laser microstructured aluminium surfaces from a superhydrophilic nature to a superhydrophobic one under ambient conditions. The aluminium surface studied exhibited superhydrophilicity immediately after being irradiated by a picosecond laser. Periodic microstructures with different topographies were fabricated on copper surface via femtosecond laser irradiation [23]. The topography of these microstructures can be controlled by simply changing the scanning speed of the laser beam. After surface chemical modification, these as-prepared surfaces showed superhydrophobicity combined with a changed adhesion to water. Surfaces with deep microstructures showed self-cleaning properties with extremely low water adhesion, and the water adhesion increased when the surface microstructures became flat.

Ref. [24] presents a method for manipulating the nanoscale surface topology, as well as the chemical composition of titanium surfaces by scanning a femtosecond laser beam with an asymmetrical spatial fluence distribution over the surface. For the experiments, an asymmetric beam, which has had initially a Gaussian energy distribution, has been deformed by using a diaphragm where only half of the beam could pass. However, no information was provided as to whether there can be significant differences in the formed relief during forward and reverse scanning by a weakly asymmetric beam of a femtosecond laser with a nearly Gaussian energy density distribution without any beam masking. It is possible to assume that phenomena found for titanium could be observed for other materials, too. But it is plausible that individual features will be present. Additionally, it is advisable to study the possibilities of the formation of various combined nanoreliefs during a forward and reverse scanning of a material surface with a beam of ultrashort pulses with an energy density below the material ablation threshold. Besides, as such a change of topological properties influences copper colorizing and is an opportunity to receive bright colours. The purpose of this research is to study of the features of change of topological properties and colorizing of copper during forward and reverse scanning with a femtosecond laser beam with a nearly Gaussian energy density distribution in the range below the material ablation threshold.

Results of experimental studies

For the performance of experimental studies a femtosecond laser was used: Ti: Sapphire oscillator and multi-pass amplifier with max. 0.7 mJ pulse energy, 1 kHz pulse frequency and pulse duration < 30 fs. Beam mode TEM₀₀, pulse contrast > 10³: 1. Central wavelength was 800 nm, bandwidth approx. 100 nm. The laser beam has been focused on the surface of pure copper plates by a metal mirror with a focal length $f=101.6$ mm; for sample processing a 2D displacement system was used. Spot size was adjusted to get the energy density of 1.49 J/cm². Spot sizes were 0.3 mm height and 0.23 mm width, spot area 0.0538 mm².

The sample was produced by scanning with the focused laser beam over a surface of a copper plate. The processed area size was 20×20 mm². The plate has been moved 20 mm in the positive x -direction during laser exposure. At the end of the line, the laser was turned off and the plate was displaced by 0.3 mm in the positive y -direction. Following that, the laser was switched on again and the sample was moved in the negative x -direction. The whole processing cycle was repeated until an area of 20×20 mm² has been structured by ultrashort laser pulses.

Thus, the copper surface has been treated with femtosecond laser pulses. Samples have been moved during processing in x -direction first, and then, after a small displacement in y -direction the moving direction was reversed. So, a line-by-line processing, first in $+x$ -direction, followed by processing in x -direction could be achieved. Speed of motion was 135 mm/min, distance between lines 0.3 mm, overlap ~0%. From experiments were able to observe that visible colours (with a more blue or more red appearance) depend only on the direction of movement. Fig. 1 shows an image of the treatment zone obtained using a metallographic optical microscope. The arrow indicates the direction of movement of the sample during laser processing.

A similar pattern was observed when spot size changes to 0.26 mm height and 0.27 mm width, spot area 0.07 mm². In this case the energy density was 1.05 J/cm², speed of motion 180 mm/min, and the distance between lines 0.28 mm. Fig. 2 shows the zone of a single pulse action on the sample surface. Results of our experiments indicate that a forward and reverse scanning of a copper surface by a beam of ultrashort pulses with a weakly asymmetric spatial distribution in a multipulse mode and an energy density below the material ablation threshold can lead to significant colour differences between different scanning directions.

It is known that during normal incidence of femtosecond, linearly polarized laser pulses, low-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures (LSFL) are formed on the copper surface, which demonstrate the effect of diffraction staining [25, 26]. That is, the appearance of a surface relief demonstrating properties of a diffraction grating in the visible range is observed. However, generated at normal incidence, LSFL do not allow to obtain bright colours in the long-wavelength part of the visible electromagnetic radiation [27, 28]. By using a femtosecond laser with a pulse duration of 30 fs the formation of near-wavelength periodic surface structures makes it possible to increase the brightness of colorized copper surfaces.

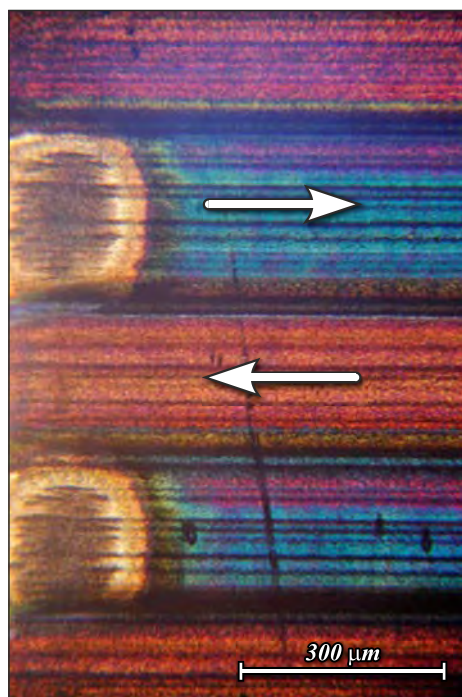


Fig. 1. Image of the treatment zone obtained using a metallographic optical microscope. Visible colours (more blue or more red) depend only on the direction of movement

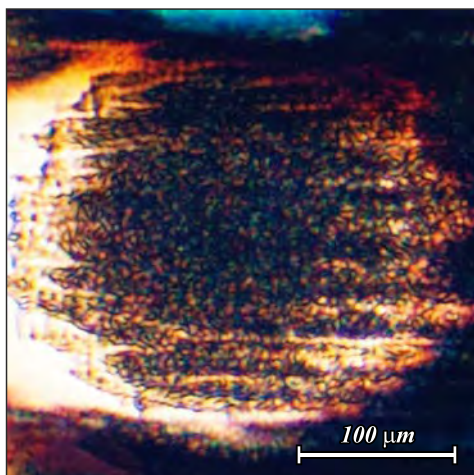


Fig. 2. Zone of a single pulse action on the sample surface

Accordingly to the many times experimentally confirmed interference model [29, 30]; the process of the formation of periodic structures can be schematically represented as follows: the process begins with the appearance of a periodically modulated interference light field in a space near the surface. The reason for its appearance is the interference of an incident light wave with a wave scattered by a certain surface roughness. The interference of an incident wave with resonant components of the diffracted field is most effective. A spatially inhomogeneous heating of the surface occurs in a periodically modulated intensity field. In this case, the temperature distribution along the surface obviously correlates with the distribution of the intensity of the interference light field. If the intensity of the laser radiation is sufficiently large, inhomogeneous heating of the surface can cause inhomogeneous melting, and then evaporation and

removal of matter: the interference relief is "remembered". The above considerations can only be considered in general. For a more rigorous description it is necessary to consider the problem of an inhomogeneous imbedding of the electromagnetic field energy into the irradiated rough surface. The total electromagnetic field on the surface has the character of a periodic structure only if the scattered wave has a different tangential component of the wave vector than the incident wave. This is the situation when light is reflected from an even slightly rough surface: in the reflected light field there are not only mirrored components of the reflected wave, but also components that have experienced diffraction on various Fourier components of the roughness spectrum. Any real rough surface can be represented as a set of sinusoidal gratings with random orientations of the strokes, random periods and relief amplitudes. Then the scattering of the incident light wave on the surface roughness can be regarded as diffraction on various Fourier components of the roughness spectrum. Because of the addition of the fields of the incident and surface electromagnetic waves in the skin layer, the formation of interference maxima occurs, and consequently an inhomogeneous or periodic heating of the surface.

The action of a femtosecond laser in a multipulse mode leads to the appearance of tracks on the material, which were studied by scanning electron microscopy. For the examination of laser processed tracks, an analytical scanning electron microscope VEGA \ SB, Tescan was used, whose accelerating voltage range is between 0.2–30 kV; the electron source is a tungsten cathode with thermionic emission. Fig. 3 shows an image of tracks on a sample surface formed as a result of scanning the surface with multipulses from a femtosecond laser.

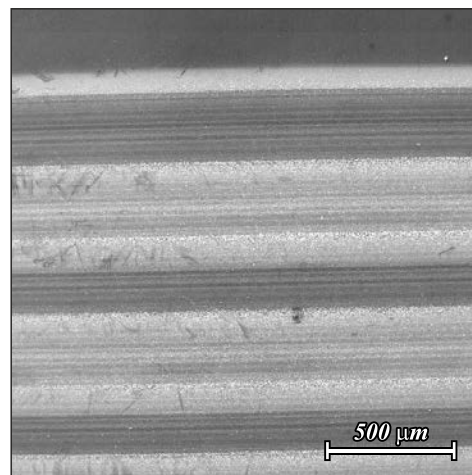


Fig. 3. Image of tracks on a copper sample formed as a result of multipulse scanning with a femtosecond laser

Nanostructures formed on the surface at an energy density below the one-pulse ablation threshold for the normal incidence of ultrashort laser pulses in the multipulse mode show a ridgelike, one-dimensional lattice structure. These ridges are orientated perpendicular to the polarization vector of the ultrashort laser pulse with an average periodicity of $0.68 \mu\text{m}$, which is slightly shorter than the wavelength of the laser radiation. Fig. 4 shows

SEM images of such nanostructures created on the surface of copper corresponding to red and blue areas. In the scanning mode, all types of periodic surface structures coexist, which occurs as a result of superimposing different zones of a laser beam (different in energy density of the exposure regimes) onto one surface region, and the formation of various types of surface structures corresponding to them. Therefore, the evolution of the surface structure on a fixed region of the sample which is irradiated by multiple laser pulses during scanning consists of three stages: the front wing (related to the moving direction) of a laser beam with a relatively low energy density forms nanoroughness. When the maximum intensity of the laser beam approaches that spot LSFL replace nanoroughness and finally at the rear wing of the beam, the nanoroughness covers the remaining LSFL.

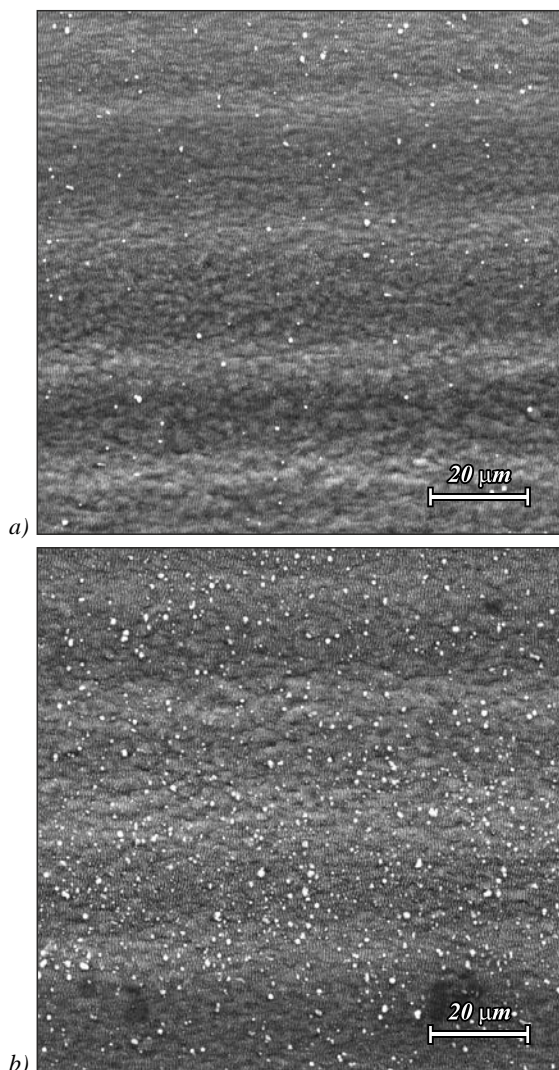


Fig. 4. SEM images of nanostructures recorded on the surface of copper corresponding to red (a) and blue areas (b). Field of view is $108.3 \mu\text{m}$

For obtaining information on the structure of a surface, images in secondary and in backscattered electrons were investigated, presented in Fig. 5. It is known that the contrast in secondary electrons most strongly depends on the surface contour, and backscattered electrons contain, ex-

cept an information on the morphology of a surface, additional information on the composition of the sample. Since the sample has a rather smooth surface, the output of the reflected electrons remains almost unchanged, independent of the position of the beam. The intensity of the reflected electrons is practically independent of the topography of the sample surface, and the resulting images characterize the chemical elemental composition. The brighter areas correspond to greater oxygen content, which indicates copper oxidation with the formation of copper oxide during processing. The elemental chemical analysis of the surface of microvolumes of the sample showed that the oxygen content in various microvolumes of the treatment zone varies within the limits of 1.5–12.5 by weight, and the copper content is within 98.5–87.5 % wt%.

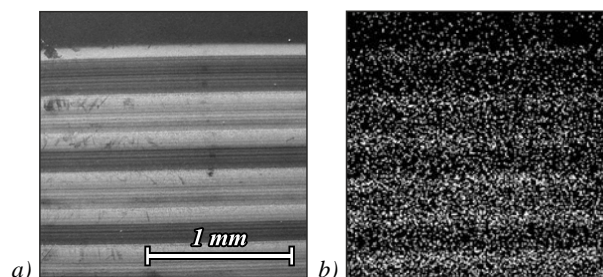


Fig. 5. Images in secondary (a) and in backscattered electrons (b): the brighter areas correspond to greater oxygen content and lower content of copper

It has been determined that on the laser treated surface the resulting nanostructure is not completely regular; various oxidation levels at different zones could be identified. The morphology of the surface in the regions of integral red and blue colours differs, which is due to the presence of oxide inclusions. On the surface of the integral red zone there are significantly more sub-micron oxide deposits in a form close to the globular (Fig. 6). That is, it has been experimentally confirmed that relatively small changes of the nanostructure obtained by scanning the copper surface with a beam of ultrashort pulses in a multipulse mode can lead to a significant colour change during diffraction staining of the surface.

Conclusions

Features of change in the nanostructure and colorizing of copper has been studied during scanning a femtosecond laser beam with a nearly Gaussian energy density distribution. It is shown that the use of a femtosecond laser with a pulse duration of 30 femtoseconds leads to the formation of near-wavelength periodic surface structures. By structuring the surface, it was possible to increase the brightness of colours achieved during colorizing the copper surface. It has been determined that nanostructures formed on the surface at an energy density below the one-pulse ablation threshold for the normal incidence of ultrashort laser pulses in the multipulse mode have the form of a one-dimensional lattice of ridges oriented perpendicular to the polarization vector of the ultrashort laser pulse with an average periodicity of $0.68 \mu\text{m}$, which is slightly shorter than the wavelength of the laser radiation. This can be the basis for further improvement of the manufac-

ture method of reflecting diffraction gratings using ultrashort laser pulses, which can take a worthy place among other methods of computer optics on the basis of interaction of laser radiation with a metallic surface [31–35].

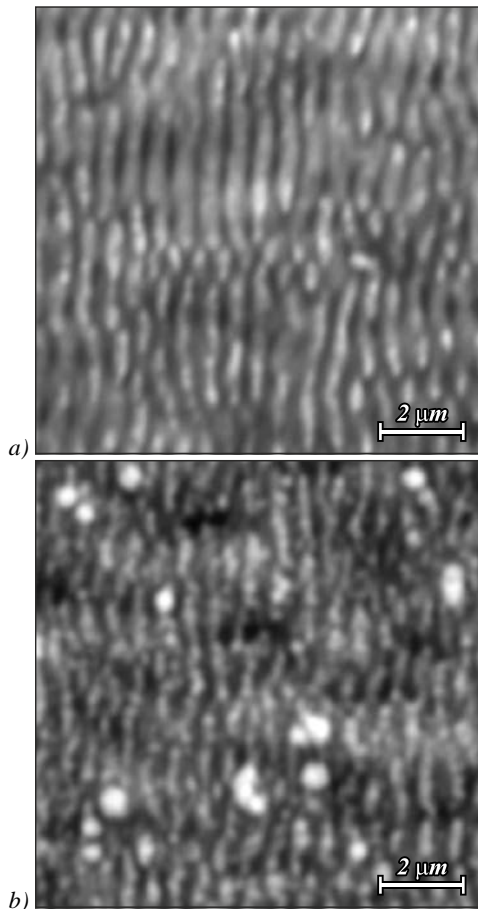


Fig. 6. SEM images of nanostructures produced on the surface of copper corresponding to red (a) and blue areas (b). Field of view is 10,83 μm

It was revealed that during forward and reverse scanning of the copper surface by a beam of ultrashort pulses with a weakly asymmetric spatial distribution in a multipulse mode and an energy density below the material ablation threshold it was possible to create a combined nanorelief consisting of low-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures (LSFL) coated with nanoroughness. The obtained experimental results indicate that different overlapping regimes during the scanning the surface play an important role on the development of resulting structures. An overlapping of various regions of the laser beam during the scanning process leads to the formation of a combined topology - nanostructures and LSFL.

On the treated surface, the nanorelief is not completely regular; various oxidation levels of different zones take place. The morphology of the surface in the regions of integral red and blue colours differs, which is due to the presence of oxide inclusions. On the surface of the integral red zone there are significantly more sub-micron oxide deposits in a form close to the globular. Thus, it is revealed that relatively minor changes in the nanostructure obtained by scanning the surface of copper by a beam of ultrashort pulses in a

multipulse mode can lead to a significant change in the resulting colour during surface colorizing.

References

- [1] Beresna M, Kazansky PG. Polarization diffraction grating produced by femtosecond laser nanostructuring in glass. *Opt Lett* 2010; 35(10): 1662-1664. DOI: 10.1364/OL.35.001662.
- [2] Ikeda Y, Kobayashi N, Kuzmenko PJ, Little SL, Yasui C, Kondo S, Mito H, Nakanishi K, Sarugaku Y. Fabrication and current optical performance of a large diamond-machined ZnSe immersion grating. *Proc SPIE* 2010; 7739: 77394G. DOI: 10.1117/12.856631.
- [3] Desse J-M, Picart P, Olchewsky F. Quantitative phase imaging in flows with high resolution holographic diffraction grating. *Opt Express* 2015; 23(18): 23726-23737. DOI: 10.1364/OE.23.023726.
- [4] Sugioka K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects. *Nanophotonics* 2017; 6(2): 393-413. DOI: 10.1515/nanoph-2016-0004.
- [5] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. *Light: Science & Applications* 2014; 3: e149. DOI: 10.1038/lsa.2014.30.
- [6] Sugioka K, Cheng Y. *Ultrafast laser processing: from micro- to nanoscale*. Singapore: Pan Stanford Publishing; 2013. ISBN: 978-981-4267-33-5.
- [7] Ahsan MS, Ahmed F, Kim YG, Lee MS, Jun MBG. Colorizing stainless steel surface by femtosecond laser induced micro/nano-structures. *Appl Surf Sci* 2011; 257(17): 7771-7777. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.027.
- [8] Zhang C-Y, Yao J-W, Liu H-Y, Dai Q-F, Wu L-J, Lan S, Trofimov VA, Lysak TM. Colorizing silicon surface with regular nanohole arrays induced by femtosecond laser pulses. *Opt Lett* 2012; 37(6): 1106-1108. DOI: 10.1364/OL.37.001106.
- [9] Vorobyev AY, Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser & Photonics Reviews* 2013; 7(3): 385-407. DOI: 10.1002/lpor.201200017.
- [10] Li B-J, Li H, Huang L-J, Ren N-F, Kong X. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Appl Surf Sci* 2016; 389: 585-593. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.137.
- [11] Volkov AV, Kazanskiy NL, Moiseev OYu, Soifer VA. A method for the diffractive microrelief formation using the layered photoresist growth. *Optics and Lasers in Engineering* 1998; 29(4-5): 281-288. DOI: 10.1016/s0143-8166(97)00116-4.
- [12] Kazanskiy NL, Uspleniev GV, Volkov AV. Fabricating and testing diffractive optical elements focusing into a ring and into a twin-spot. *Proc SPIE* 2000; 4316: 193-199. DOI: 10.1117/12.407678.
- [13] Pavelyev VS, Borodin SA, Kazanskiy NL, Kostyuk GF, Volkov AV. Formation of diffractive microrelief on diamond film surface. *Opt Laser Technol* 2007; 39(6): 1234-1238. DOI: 10.1016/j.optlastec.2006.08.004.
- [14] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Parandin VD, Polikarpov MS. The method of thin metal films adhesion increasing for the lowered dimensions structures. *Proc. of SPIE* 2008; 7025: 70250H. DOI: 10.1117/12.802364.
- [15] Fomchenkov SA, Butt MA, Podlipnov VV, Poletaev SD, Skidanov RV, Kazanskiy NL. E-beam lithography exposure conditions for the fabrication of RGB filter based on metal/dielectric subwavelength grating. *Journal of Physics: Conference Series* 2016; 741(1): 012150. DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012150.
- [16] Vorobyev AY, Guo C. Colorizing metals with femtosecond laser pulses. *Appl Phys Lett* 2008; 92(4): 041914. DOI: 10.1063/1.2834902.

- [17] Dusser B, Sagan Z, Soder H, Faure N, Colombier JP, Jourlin M, Audouard E. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking. *Opt Express* 2010; 18(3): 2913-2924. DOI: 10.1364/OE.18.002913.
- [18] Yao J, Zhang C, Liu H, Dai Q, Wu L, Lan S, Gopal AV, Trofimov VA, Lysak TM. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses. *Appl Surf Sci* 2012; 258(19): 7625-7632. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.04.105.
- [19] Ou Z, Huang M, Zhao F. Colorizing pure copper surface by ultrafast laser-induced near-subwavelength ripples. *Opt Express* 2014; 22(14): 17254-17265. DOI: 10.1364/OE.22.017254.
- [20] Li Y, Qian J, Bai F, Wang Z, Wang C, Fan W, Zhang Y, Zhao Q. Azimuthal angle- and scanning pitch-dependent colorization of metals by ultrashort laser pulses. *Appl Phys A* 2016; 122(4): 282. DOI: 10.1007/s00339-016-9846-8.
- [21] Long J, Fan P, Zhong M, Zhang H, Xie Y, Lin C. Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures. *Appl Surf Sci* 2014; 311: 461-467. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.090.
- [22] Long J, Zhong M, Zhang H, Fan P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *Journal of Colloid and Interface Science* 2015; 441: 1-9. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.015.
- [23] Long J, Fan P, Gong D, Jiang, D, Zhang H, Li L, Zhong M. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: From lotus leaf to rose petal. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7(18): 9858-9865. DOI: DOI: 10.1021/acsami.5b01870.
- [24] Ionin AA, Kudryashov SI, Makarov SV, Rudenko AA, Seleznev LV, Sinitsyn DV, Golosov EV, Kolobov YR, Ligachev AE. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime. *Appl Surf Sci* 2013; 284: 634-637. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.144.
- [25] Ionin AA, Kudryashov SI, Makarov SV, Rudenko AA, Seleznev SV, Sinitsyn DV, Kaminskaya TP, Popov VV. Nonlinear evolution of aluminum surface relief under multiple femtosecond laser irradiation. *JETP Lett* 2015; 101(5): 350-357. DOI: 10.1134/S0021364015050100.
- [26] Dar MH, Kuladeep R, Saikiran V, Rao ND. Femtosecond laser nanostructuring of titanium metal towards fabrication of low-reflective surfaces over broad wavelength range. *Appl Surf Sci* 2016; 371: 479-487. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.008.
- [27] Yao J, Zhang C, Liu H, Dai Q, Wu L, Lan S, Gopal AV, Trofimov VA, Lysak TM. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses. *Appl Surf Sci* 2012; 258(19): 7625-7632. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.04.105.
- [28] Lin CY, Wu PH, Chang KP, Cheng CW, Huang SM. Fast fabrication of colorful nanostructures using imprinting with femtosecond laser structured molds. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2012; 7(1): 54-57. DOI: 10.2961/jlmn.2012.01.0010.
- [29] Ionin AA, Kudryashov SI, Samokhin AA. Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses. *Physics-Uspokhi* 2017; 60(2): 149-160. DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037974.
- [30] Bonse J, Hohm S, Kirner SV, Rosenfeld A, Kruger J. Laser-induced periodic surface structures-a scientific evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2017; 23(3): 9000615. DOI: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [31] Volkov AV, Moiseev OYu, Poletaev SD, Chistyakov IV. Application of thin molybdenum films in contact masks for manufacturing the micro-relief of diffractive optical elements. *Computer Optics* 2014; 38(4): 757-762.
- [32] Volkov AV, Kazanskiy NL, Moiseev OYu, Parandin VD, Poletayev SD, Chistyakov IV. Specific features of the laser irradiation of thin molybdenum films. *Tech Phys* 2016; 61(4): 579-583. DOI: 10.1134/S1063784216040241.
- [33] Kazanskiy NL, Kharitonov SI. Transmission of the space-limited broadband symmetrical radial pulses focused through a thin film. *Computer Optics* 2012; 36(1): 4-13.
- [34] Kazanskiy NL, Murzin SP, Osetrov YeL, Tregub VI. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action. *Opt Laser Eng* 2011; 49(11): 1264-1267. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2011.07.001.
- [35] Veiko VP, Sinev DA, Shakhno EA, Poleshchuk AG, Sametov AR, Sedukhin AG. Researching the features of multibeam laser thermochemical recording of diffractive microstructures. *Computer Optics* 2012; 36(4): 562-571.

Authors' information

Gerhard Liedl (b. 1960) graduated (1991) from the Institute of Applied Physics at the Vienna University of Technology. He received his Doctor of Technology (2000) degree from the Vienna University of Technology on laser micromachining. Actually, he is professor at the Vienna University of Technology at the Institute for Production Engineering and Laser Technology, where he heads the laser application group. He is mainly focused on applications of laser material processing with emphasis on ultra short laser pulses. E-mail: gerhard.liedl@tuwien.ac.at.

Robert Pospichal (b. 1983) student of Technical University Vienna, research assistant at Institute of Production Engineering and Laser Technology. He is recently working on femtolaser-applications. E-mail: robert.pospichal@tuwien.ac.at.

Serguei Petrovich Murzin (b. 1963) graduated (1986) from S.P. Korolyov Kuibyshev Aviation Institute (KuAI, presently, Samara National Research University, short – Samara University) majoring in Aircraft Engines. He received his Doctor in Technics (2005) degree from Samara National Research University. He is holding the position of a professor in Samara University at the department of Automatic Systems of Power Plants. He is the head of the Research & Education Center of Laser Systems and Technologies. He is a specialist in laser technology and nanotechnology, laser physics and optics. He is a co-author of over 90 scientific papers, two monographs, and 18 inventions and patents: murzin@ssau.ru.

Received May 26, 2017. The final version – July 16, 2017.

A.5. Programmcode

A.5.1. Scilab Programm zur Berechnung der Rippleperiode mittels FFT

```

clear;
clf();
getd('I:\Projekte\Einzelpulsvar\SciLab\FFT'); //import functions

// Global window parameters
Screen=get(0, "screensize_px")
global margin_x margin_y;
global frame_w frame_h plot_w plot_h;

// Window Parameters initialization
defaultfont = "arial"; // Default Font
axes_w = 0.9*Screen(3); // 3*margin_x + frame_w + plot_w; // axes width
axes_h = 0.8*Screen(4); // 2*margin_y + frame_h; // axes height

frame_w = 0.22*axes_w; frame_h = 0.44*axes_h; // Frame width and height
sol_frame_w = 0.22*axes_w; sol_frame_h = 0.44*axes_h; // Frame width and height
plot_w = 0.75*axes_w; plot_h = frame_h; // Plot width and height
margin_x = 0.03*axes_w; margin_y = 0.03*axes_h; // Horizontal and vertical ...
... margin for elements

demo_lhy = scf(100001); // Create window and make it the current one

// Background and text
demo_lhy.background = -2;
demo_lhy.figure_position = [100 100];
demo_lhy.figure_name = gettext("FFT Analyse");

// Change dimensions of the figure
demo_lhy.axes_size = [axes_w axes_h];

// Remove Scilab graphics menus & toolbar
delmenu(demo_lhy.figure_id,gettext("&File"));
delmenu(demo_lhy.figure_id,gettext("&Tools"));
delmenu(demo_lhy.figure_id,gettext("&Edit"));
delmenu(demo_lhy.figure_id,gettext("&?"));
toolbar(demo_lhy.figure_id,"off");

// New menu
h1 = uimenu("parent",demo_lhy, "label",gettext("File"));
h2 = uimenu("parent",demo_lhy, "label",gettext("About"));

```

A. Anhang

```
// Populate menu: file
uimenu("parent",h1, "label",gettext("Close"), "callback", ...
... "demo_lhy=get_figure_handle(100001);delete(demo_lhy); ...
... ","tag","close_menu");

// Populate menu: about
uimenu("parent",h2, "label",gettext("About"),"callback","FFT_About()");

// Sleep to guarantee a better display (avoiding to see asequential display)
sleep(500);

function LHY_About()
    msg = sprintf(gettext("FFT Analyse ist ein tool um die Frequenz ...
... periodischer Strukturen aus einem Bild zu ermitteln"));
    messagebox(msg, gettext("About"), "info", "modal");
endfunction

// Frames creation [Parameters]
my_frame = uicontrol("parent",demo_lhy, "relief","groove","style","frame", ...
... "units","pixels","position",[ margin_x 2*margin_y+frame_h ...
... sol_frame_w sol_frame_h],"horizontalalignment","center", "background", ...
... [1 1 1],"tag","frame_control");
// Frame title
my_frame_title = uicontrol("parent",demo_lhy, "style","text","string", ...
... "Parameter","units","pixels","position",[30+margin_x 2*margin_y+ ...
... frame_h+sol_frame_h-10 sol_frame_w-60 20],"fontname",defaultfont, ...
... "fontunits","points","fontsize",16, "horizontalalignment", ...
... "center","background",[1 1 1], "tag","title_frame_control");

// Frames creation [Results]
my_sol_frame = uicontrol("parent",demo_lhy, "relief","groove","style","frame" ...
... ,"units","pixels","position",[ margin_x margin_y frame_w frame_h], ...
... "horizontalalignment","center","background",[1 1 1],"tag","frame_control");

// Frame title
my_sol_frame_title = uicontrol("parent",demo_lhy, "style","text","string", ...
... "Results","units","pixels","position",[30+margin_x margin_y+frame_h-10 ...
... frame_w-60 20],"fontname",defaultfont, "fontunits","points","fontsize" ...
... ,16,"horizontalalignment","center","background",[1 1 1], ...
... "tag","title_frame_control");

// ordered list of labels
```

```

labels1 = ["Dateipfad", "Maßstab (px/µm)", "mean_area", "tresh", ...
... "Gleichanteil x", "Gleichanteil y"];
labels2 = ["Frequenz in x-Richtung", "Standardabweichung", ...
... "Periodenlänge in x-Richtung", "Standardabweichung", "Frequenz in y-Richtung" ...
... , "Standardabweichung", "Periodenlänge in y-Richtung", "Standardabweichung" ...
... , "Winkel", "geom. Addition Frequenz", "geom. Addition Periodenlänge"];

// ordered list of default values
values1 = list("I:\Projekte\Einzelpulsvar\VR4\VR4_9_2.tif", 60,45,0.5,0,0);
values2 = list("", "", "", "", "", "", "", "", "", "", "");

// positioning
l1 = 10+margin_x; l2 = 120; l3 = 140;
for k=1:size(labels1,2)
    uicontrol("parent",demo_lhy, "style","text","string",labels1(k), ...
... "position",[l1,2*margin_y+frame_h+sol_frame_h-margin_y-k*25,l2,20], ...
... "horizontalalignment","left", "fontsize",14,"background",[1 1 1]);
    guentry1(k) = uicontrol("parent",demo_lhy, "style","edit","string", ...
... string(values1(k)), "position",[l3+l1,2*margin_y+ ...
... frame_h+sol_frame_h-margin_y-k*25,210,20],"horizontalalignment", ...
... "left", "fontsize",14,"background",[.9 .9 .9], "tag",labels1(k));
end

for k=1:size(labels2,2)
    uicontrol("parent",demo_lhy, "style","text","string",labels2(k), ...
... "position",[l1,margin_y+frame_h-margin_y-k*25,2*l2,20], ...
... "horizontalalignment","left", "fontsize",14,"background",[1 1 1]);
    ... guentry2(k) = uicontrol("parent",demo_lhy, "style","edit", ...
... "string",string(values2(k)), "position",[l3+2*l1,margin_y+ ...
... frame_h-margin_y-k*25,150,20],"horizontalalignment","left", ...
... "fontsize",14,"background",[.9 .9 .9], "tag",labels2(k));
end

// Adding button
huibutton = uicontrol(demo_lhy, "style","pushbutton","Position", ...
... [margin_x+frame_w/2-50 3*margin_y+sol_frame_h 100 20], "String", ...
... "Analysieren", "BackgroundColor",[.5 .5 .5], "fontsize",14, ...
... "Callback","syscompute()");

function syscompute()
    param=[];
    path = findobj("tag", "Dateipfad"); param.path = path.string;
    scale = findobj("tag", "Maßstab (px/µm)"); param.scale = ...

```

A. Anhang

```
... evstr(strtod(scale.string));
    mean_area = findobj("tag", "mean_area"); param.mean_area = ...
... evstr(strtod(mean_area.string));
    tresh = findobj("tag", "tresh"); param.tresh = ...
... evstr(strtod(tresh.string));
    mean_x = findobj("tag", "Gleichanteil x"); param.mean_x = ...
... evstr(strtod(mean_x.string));
    mean_y = findobj("tag", "Gleichanteil y"); param.mean_y = ...
... evstr(strtod(mean_y.string));
    sol = FFTAnalyse_bd(param);
endfunction

function FFTAnalyse_bd(param)
    path=param.path;
    scale=param.scale;
    mean_area=param.mean_area;
    tresh=param.tresh;
    mean_x=param.mean_x;
    mean_y=param.mean_y;

    stacksize('max');           //Sonst probleme mit zu kleinem Arbeitsspeicher
    im = imread(path);          //öffne aktuelles Bild
    imshow(im)

    [H,W]=size(im);            //Height and width of the image

    im=im(1:H-100,1:W);        //delete text field
    [H,W]=size(im);            //new height and width

    Width=(W-1)/scale;         //width in  $\mu\text{m}$ 
    Height=(H-1)/scale;        //height in  $\mu\text{m}$ 

    x=linspace(0,Width,W);     //vector of width in  $\mu\text{m}$ 
    y=linspace(0,Height,H);    //vector of height in  $\mu\text{m}$ 
    fx=1/(x(2)-x(1));          //highest frequency x
    fy=1/(y(2)-y(1));          //highest frequency y

    X=fx*(0:W/2)/W;            //associated frequency vector
    Y=fy*(0:H/2)/H;            //associated frequency vector

    X1=linspace(-fx/2,fx/2,W)
    Y1=linspace(-fy/2,fy/2,H)
```

```

FFT_im=fft2(double(im));
FFT_im_shift=fftshift(abs(FFT_im)); //moves the zero frequency ...
... component to the center of the spectrum

//Reduction of symertic spectrum
[H,B]=size(FFT_im_shift);
FFT_calc=FFT_im_shift(H/2:H,B/2:B);
X_calc=X1(B/2:B);
Y_calc=Y1(H/2:H);

//delete constant component
FFT_calc(1:mean_area,1:mean_area)=0;

//delete constant component in x-direction
FFT_calc(1:mean_x,:)=0;

//delete constant component in y-direction
FFT_calc(:,1:mean_y)=0;

Tresh=tresh*max(FFT_calc);
[H,B]=size(FFT_calc);

for i=1:H
    for n=1:B
        if FFT_calc(i,n)<Tresh //set zero if smaller than treshold
            FFT_calc(i,n)=0;
        else
            FFT_calc(i,n)=log(abs(FFT_calc(i,n))/Tresh);
        end
    end
end

//norm FFT to 1 for center of mass and variance calculation
FFT_s=abs(FFT_calc)./sum(abs(FFT_calc));

//Calculate center of mass
xs=[0 0];
for i=1:H
    for n=1:B
        xs=xs+FFT_s(i,n)*[X_calc(n) Y_calc(i)];
    end
end
end

```

A. Anhang

```
X_P=xs(1);
Y_P=xs(2);
X_P_L=1/xs(1);
Y_P_L=1/xs(2);
xs_L=[X_P_L Y_P_L];

v=[0 0];
v_L=[0 0];
for i=1:H
    for n=1:B
        v=v+FFT_s(i,n)*((X_calc(n) Y_calc(i))-xs).^2);
    end
end
v=v.^0.5;
X_P_s=v(1);
Y_P_s=v(2);
X_P_L_s=(1/(X_P-X_P_s)-1/(X_P+X_P_s))/2;
Y_P_L_s=(1/(Y_P-Y_P_s)-1/(Y_P+Y_P_s))/2;

F=(X_P^2+Y_P^2)^0.5;
angle=atan((1/Y_P)/(1/X_P));
F_mean=(X_P^2+Y_P^2)^0.5;
P=1/F_mean;

format(7);
values2 = list(string(X_P),string(X_P_s),string(X_P_L),string(X_P_L_s), ...
... string(Y_P),string(Y_P_s),string(Y_P_L),string(Y_P_L_s),angle,F,P);
for k=1:size(values2)
    guentry2(k) = uicontrol("parent",demo_lhy, "style","edit","string", ...
... string(values2(k)), "position",[13+2*11,margin_y+ ...
... frame_h-margin_y-k*25,150,20],"horizontalalignment","left", ...
... "fontsize",14,"background",[.9 .9 .9], "tag",labels2(k));
end
format(10);
//Plotting of model data
drawlater();
newaxes();

//Plotting of model data
delete(gca());
surf(X_calc,Y_calc,FFT_s); //surfaceplot of frequencies
set(gca(),"auto_clear","on");
my_plot_axes = gca();
```


A.5. Programmcode

```
my_plot_axes.title.font_size = 5;
my_plot_axes.axes_bounds = [1/3,0,2/3,1];
my_plot_axes.title.text = "FFT plot";
my_plot_axes.box="off";
my_plot_axes.axes_visible=["on","on","off"]; //makes the axes visible
my_plot_axes.z_label.visible="off";
my_plot_axes.rotation_angles=[85 -100]; //turn the axes with given angles
drawnow();
endfunction
```


Abbildungsverzeichnis

2.1. Orthogonal auf die Polarisationssebene der Laserstrahlung stehende Orientierung der LSFL	4
2.2. Oberflächenspannung und Kontaktwinkel	8
2.3. Wassertropfen auf einer strukturierten Kupferfläche (eigenes Werk)	9
2.4. Typische schimmernde Oberfläche einer strukturierten Kupferprobe, als Folge der als optisches Gitter fungierenden Ripples (eigenes Werk)	11
2.5. schematische Darstellung zweier absorptionssteigernder Mechanismen	13
3.1. Blockdiagramm FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO, Quelle: Manual, Femtolasers Produktions GmbH	17
3.2. FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO	17
3.3. Funktionsweise einer Pockelszelle, entnommen aus: D. Meschede. Optik, Licht und Laser. [42]	18
3.4. Varianten der Strahlabschwächung anhand der Polarisation	20
3.5. Aufbau zur Probenmanipulation	22
3.6. Optisches Mikroskop Reichert Zetopan mit am Monokular befestigter Digitalkamera Nikon D90	22
3.7. Apparatur zur Messung des Kontaktwinkels	24
3.8. Coherent Fieldmate und Messkopf Powermax PM10	25
4.1. Abtragergebnis bei 100 Pulsen und unterschiedlicher Fokusslage	30
4.2. Übersichtsbild der Abtragergebnisse (Einzelbilder um 90° gedreht)	30
4.3. Abtragergebnis bei konstanter Fokusslage und ansteigender Pulszahl	31
4.4. Übersichtsbild der Abtragergebnisse	31
5.1. Einzelpuls am Anfang und am Ende der ersten Zeile vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung	34
5.2. Mikroskopische Aufnahme vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung wenige Minuten nach der Bearbeitung	34
5.3. Einzelpuls am Anfang und am Ende der ersten Zeile vom ersten Versuch zur flächigen Strukturierung nach Justage der Verfahrenanlage	35
5.4. Arbeitspunkt bei erstem Versuch zur flächigen Strukturierung nach Justage der Verfahrenanlage	35
5.5. Abtragergebnis mit 50% Überlappung und 135 mm/min Vorschub	36
5.6. Abtragergebnis mit 50% Überlappung und 135 mm/min Vorschub	37
5.7. Abtragergebnis mit geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub	37

Abbildungsverzeichnis

5.8. Abtragergebnis der Leiterplattenproben bei verschiedener Verfahr- richtung und geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub	39
5.9. Abtragergebnis der unidirektional bearbeiteten Proben bei verschiedener Verfahrrichtung, geringer Überlappung und 135 mm/min Vorschub	39
5.10. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI in 5000 facher Vergrößerung	40
5.11. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI in 50.000 facher Vergrößerung	41
5.12. Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)	41
5.13. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI2 in 5000 facher Vergrößerung	42
5.14. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI2 in 50.000 facher Vergrößerung	43
5.15. Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI 2 in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)	43
5.16. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI ROT in 5000 facher Vergrößerung	44
5.17. Unterschiedliche, charakteristische Stellen der Probe K05140416 UNI ROT in 50.000 facher Vergrößerung	45
5.18. Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der Probe K05140416 UNI ROT in 5000 facher Vergrößerung (Bild um 90° gedreht)	45
5.19. Aneinanderreihung von REM-Bildern einer Abtragspur der unterschiedli- chen Proben in 5000 facher Vergrößerung	47
5.20. Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI	48
5.21. Modifizierter Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI nach Zerlegung des Bereichs mit gehäuften Anhaftungen in Einzelbilder	48
5.22. Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNI2	50
5.23. Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNIROT	50
5.24. Modifizierter Verlauf der Periodenlänge der Ripples über die Abtragspur der Probe K05140416UNIROT nach Zerlegung des Bereichs mit gehäuften Anhaftungen in Einzelbilder	51
5.25. EDX-Messbereiche der Probe K05140415UNI	52
5.26. EDX-Ergebnisse der Probe K05140415-UNI	53
5.27. EDX-Messbereiche der Probe K05140415-UNI-2	53
5.28. EDX-Ergebnisse der Probe K05140415-UNI-2	54
5.29. EDX-Messbereiche der Probe K05140415 UNI ROT	54
5.30. EDX-Ergebnisse der Probe K05140415 UNI ROT	56

6.1. Einzelne Versuche der Reihe VR2, jeweils der Beginn des Abtrags betrachtet unter dem Lichtmikroskop	58
6.2. Periodenlänge der Ripples der Versuchsreihe VR2 in Abhängigkeit der mittleren Leistung, mit Verfahrrichtung von links nach rechts (VR=L), beziehungsweise von rechts nach links (VR=R) mit konstanter Verfahrgeschwindigkeit ($v=const.$), beziehungsweise konstanter gesamter in das Material eingebrachter Energie ($E_{tot}=const$)	60
7.1. Mikroskopische Aufnahmen der Probe 740180028	62
7.2. Übersichtsbild der AFM-Messung der Probe 740180028	64
7.3. AFM Messungen der Probe 740180028 - zu beachten: unterschiedliche Skalen der x-Achse	64
7.4. Aufnahmen der rückgestrahlten Elektronen der unterschiedlichen Bereiche der Probe 740180028, dunklere Bereiche weisen auf einen größeren Anteil an Sauerstoff hin.	66
8.1. Abtragergebnisse der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	68
8.2. LSFL im Randbereich der Probe VR660050 und zugehörige FFT	69
8.3. LSFL im Zentrum von der Probe VR605050 und zugehörige FFT	70
8.4. Strukturen mit Abständen kleiner 200 nm in Versuch 4.4. mit zugehöriger FFT	72
8.5. REM Bild von sehr flach erscheinenden LSFL auf der Kupferprobe 1.3. der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	74
8.6. Charakteristisches Erscheinungsbild von Kupfer - LSFL	74
8.7. Charakteristische Erscheinung von Kupfer - HSFL, Anhand des des Versuchs 4.4. der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	75
8.8. Ripple - Periode in Abhängigkeit der Intensität aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	75
8.9. Ripple - Periode in Abhängigkeit der Pulszahl aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	76
8.10. Ripple - Periode in Abhängigkeit der gesamten eingebrachten Energie aller gemessenen Kupferproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	76
8.11. LSFL und HSFL auf der Messingprobe	78
8.12. Ripple - Periode in Abhängigkeit der Intensität aller gemessenen Messing Proben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	78
8.13. Ripple Periode in Abhängigkeit der Pulszahl aller gemessenen Messing Proben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	79
8.14. Ripple - Periode in Abhängigkeit der gesamten eingebrachten Energie aller betrachteten Messingproben der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	79
9.1. Versuch Me 2, ohne periodische Strukturen	82

Abbildungsverzeichnis

9.2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe AI1-1 in verschiedenen Vergrößerungen	83
9.3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe AI1-3 in verschiedenen Vergrößerungen	85
9.4. elektronenmikroskopische Aufnahmen der Versuche V2A-1-1 und V2A-1-2 in 10.000 facher Vergrößerung	85
9.5. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe V2A-1-3 und zugehörige FFT	87
9.6. elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe V2A2-1 und Oberflächenprofil der als HSFL identifizierten Strukturen	87
9.7. elektronenmikroskopische Aufnahme der Versuche V2A2-2 und V2A2-3 .	88
9.8. elektronenmikroskopische Aufnahme der Versuche V2A3-1 und V2A3-2 .	90
9.9. elektronenmikroskopische Aufnahme des Versuchs V2A3-4	90
9.10. elektronenmikroskopische Aufnahmen von Versuch V2A-3-5 mit globularen Anhaftungen im Grenzbereich der Abtragspur	91
9.11. Entwicklung des Kontaktwinkels der verschiedenen Proben mit demineralisiertem Wasser über die Zeit mit Interpolationspolynomen vierten Grades	93
9.12. Strukturierte Proben am Sonnblick Observatorium der ZAMG	94
A.1. 5000 fache Vergrößerung der von rechts nach links bearbeitete Proben der Versuchsreihe VR2	102
A.2. 5000 fache Vergrößerung der von links nach rechts bearbeitete Proben der Versuchsreihe VR2	103

Tabellenverzeichnis

3.1. Spezifikation Femtolaser Compact Pro	16
5.1. Versuchsparameter des ersten Strukturierungsversuchs - Energiedichte mit falscher Annahme berechnet	33
5.2. Adaptierte Versuchsparameter des ersten Strukturierungsversuchs	34
5.3. Zusammenfassung der Parameter der Versuchsreihe zur Richtungsabhängigkeit der Strukturierung auf Leiterplatten	38
6.1. Zusammenfassung der Parameter der Versuchsreihe VR2	57
7.1. Versuchsparameter der Probe 740180028	61
7.2. Mittlere Höhe und Periodenlänge der Ripples in farblich unterschiedlich erscheinenden Bereichen	63
8.1. Zusammenfassung der Parameter der ersten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	68
8.2. Zusammenfassung der Parameter der zweiten Versuchsreihe ohne Relativbewegung	72
9.1. Versuchsparameter der Versuchsreihe Me	81
9.2. Versuchsparameter der Versuchsreihe Al1	83
9.3. Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-1	84
9.4. Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-2	86
9.5. Versuchsparameter der Versuchsreihe V2A-3	88
9.6. Versuchsparameter der Proben zur Kontaktwinkelmessung	91
A.1. Parameter zur Berechnung der freien Oberflächenenergie nach dem OWRK-Verfahren für verschiedene Flüssigkeiten	106

B. Literaturverzeichnis

- [1] A. W. Adamson. *The physical chemistry of surfaces*, volume 6. Wiley-Interscience, 1997.
- [2] M. Birnbaum. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *Journal of Applied Physics*, 36(11):3688–89, 1965.
- [3] B. Bläsi. *Holographisch hergestellte Antireflexoberflächen für solare und visuelle Anwendungen*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2000.
- [4] J. Bonse, S. Höhm, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, A. Rosenfeld, and J. Krüger. Tribological performance of sub-100-nm femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium. *Applied Surface Science*, 374:190–196, 2016.
- [5] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, and J. Kruger. Laser-induced periodic surface structures — a scientific evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 23(3):1–15, 2017.
- [6] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 97(1):013538, 2005.
- [7] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 106(10):104910, 2009.
- [8] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger. Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*, 257(12):5420–5423, 2011.
- [9] A. Borowiec and H. K. Haugen. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 82(25):4462–4464, 2003.
- [10] J. Byskov-Nielsen, J.M. Savolainen, M.S. Christensen, and P. Balling. Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. *Applied Physics A - Materials Science & Processing*, 101(1):97–101, 2010.
- [11] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, and D. Gao. Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 25(21):12444–8, 2009.

B. Literaturverzeichnis

- [12] T.C. Choy. *Effective medium theory : principles and applications*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [13] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif. Sub–damage–threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation. *Applied Physics A*, 79(4-6):1429–1432, 2004.
- [14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*, volume 4. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [15] W. Demtröder. *Grundlagen der Quantenmechanik*, pages 123–150. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [16] Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN DIN. Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit - Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen. Norm, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2011.
- [17] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. *Journal of Applied Physics*, 105(3):034908, 2009.
- [18] P. Eberle, M. K. Tiwari, T. Maitra, and D. Poulikakos. Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity. *Nanoscale*, 6(9):4874–81, 2014.
- [19] J. Eichstädt, G. R. B. E. Römer, and A. J. Huis in't Veld. Towards friction control using laser-induced periodic surface structures. *Physics Procedia*, 12:7–15, 2011.
- [20] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*, 23(11):598–600, 1973.
- [21] P. M. Fauchet and A. E. Siegman. Surface ripples on silicon and gallium-arsenide under picosecond laser illumination. *Applied Physics Letters*, 40(9):824–826, 1982.
- [22] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(7):1221–3, 2002.
- [23] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels. Norm, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2011.
- [24] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman. Growth of spontaneous periodic surface-structures on solids during laser illumination. *Physical Review B*, 26(10):5366–5381, 1982.
- [25] E. L. Gurevich and S. V. Gurevich. Laser induced periodic surface structures induced by surface plasmons coupled via roughness. *Applied Surface Science*, 302:118–123, 2014.

- [26] M. Huang, F. L. Zhao, Y. Cheng, N. S. Xu, and Z. Z. Xu. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser. *ACS Nano*, 3(12):4062–4070, 2009.
- [27] N. R. Isenor. CO₂ laser-produced ripple patterns on Ni_xP_{1-x} surfaces. *Applied Physics Letters*, 31(3):148–150, 1977.
- [28] A.K. Jain, V.N. Kulkarni, D.K. Sood, and J.S. Uppal. Periodic surface ripples in laser-treated aluminum and their use to determine absorbed power. *Journal of Applied Physics*, 52(7):4882–4884, 1981.
- [29] A. M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos, and P. Englezos. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 25(8):4821–7, 2009.
- [30] J. C. Koo and R. E. Slusher. Diffraction from laser-induced deformation on reflective surfaces. *Applied Physics Letters*, 28(10):614–616, 1976.
- [31] E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 241(4):313–324, 1971.
- [32] D.H. Krinsky, K. Pye, S.-Jr. Boggs, and N.K. Tovey. *The nature of backscattered scanning electron images*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [33] H. J. Leamy, G. A. Rozgonyi, T. T. Sheng, and G. K. Celler. Periodic regrowth phenomena produced by laser annealing of ion-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 32(9):535–537, 1978.
- [34] G. Li, J. Li, Y. Hu, C. Zhang, X. Li, J. Chu, and W. Huang. Realization of diverse displays for multiple color patterns on metal surfaces. *Applied Surface Science*, 316:451–455, 2014.
- [35] G. Liedl, R. Pospichal, and S. P. Murzin. Features of changes in the nanostructure and colorizing of copper during scanning with a femtosecond laser beam. *Computer Optics*, 41(4):504–509, 2017.
- [36] J. Lv, Y. Song, L. Jiang, and J. Wang. Bio-inspired strategies for anti-icing. *ACS Nano*, 8(4):3152–69, 2014.
- [37] M. L. Ma and R. M. Hill. Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4):193–202, 2006.
- [38] G. N. Maracas, G. L. Harris, C. A. Lee, and R. A. McFarlane. On the origin of periodic surface structure of laser-annealed semiconductors. *Applied Physics Letters*, 33(5):453–455, 1978.
- [39] S. Maragkaki, T. J. Y. Derrien, Y. Levy, N. M. Bulgakova, A. Ostendorf, and E. L. Gurevich. Wavelength dependence of picosecond laser-induced periodic surface structures on copper. *Applied Surface Science*, 417:88–92, 2017.

B. Literaturverzeichnis

- [40] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, and M. O. Riehle. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano Letters*, 5(10):2097–2103, 2005.
- [41] G. A. Martsinovskii, G. D. Shandybina, D. S. Smirnov, S. V. Zaboltnov, L. A. Golovan', V. Yu Timoshenko, and P. K. Kashkarov. Ultrashort excitations of surface polaritons and waveguide modes in semiconductors. *Optics and Spectroscopy*, 105(1):67–72, 2008.
- [42] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 4 edition, 2016.
- [43] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin, and J. Aizenberg. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. *ACS Nano*, 4(12):7699–707, 2010.
- [44] G. Miyaji and K. Miyazaki. Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses. *Opt Express*, 16(20):16265–71, 2008.
- [45] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79(6):667–677, 1997.
- [46] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12(9):2125–2127, 1996.
- [47] Eksma Optics. Thin film laser polarizers. Produktkatalog, Eksma, 2017.
- [48] M. Oron and G. Sorensen. New experimental-evidence of the periodic surface-structure in laser annealing. *Applied Physics Letters*, 35(10):782–784, 1979.
- [49] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 216(4):398–410, 1968.
- [50] Z. Ou, M. Huang, and F. Zhao. Colorizing pure copper surface by ultrafast laser-induced near-subwavelength ripples. *Opt Express*, 22(14):17254–65, 2014.
- [51] O. Parent and A. Ilinca. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review. *Cold Regions Science and Technology*, 65(1):88–96, 2011.
- [52] H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer tracts in modern physics. Springer, Berlin, 1988.
- [53] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Applied Surface Science*, 197(Supplement C):891–895, 2002.

- [54] A. Rosenfeld, M. Rohloff, S. Hohm, J. Kruger, and J. Bonse. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences. *Applied Surface Science*, 258(23):9233–9236, 2012.
- [55] A. Rudenko, J. P. Colombier, S. Hohm, A. Rosenfeld, J. Kruger, J. Bonse, and T. E. Itina. Spontaneous periodic ordering on the surface and in the bulk of dielectrics irradiated by ultrafast laser: a shared electromagnetic origin. *Sci Rep*, 7(1):12306, 2017.
- [56] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro. Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse. *Physical Review B*, 79(3):033409–1–033409–4, 2009.
- [57] Schott. Datenblatt SCHOTT N-BK 7. Produktdatenblatt, Schott, 2014.
- [58] T. M. Schutzius, S. Jung, T. Maitra, P. Eberle, C. Antonini, C. Stamatopoulos, and D. Poulikakos. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity. *Langmuir*, 31(17):4807–21, 2015.
- [59] Sellmeier. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. *Annalen der Physik und Chemie*, 219(6):272–282, 1871.
- [60] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*, 27(2):1141–1154, 1983.
- [61] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. V. Obona, A. J. Huis V. Ocelik, and J. Th. M. De Hosson. Inhomogeneous absorption of laser radiation: Trigger of lipss formation. *Proceedings of LPM2012*, 2012.
- [62] M. Tang, M. H. Hong, and Y. S. Choo. Hydrophobic surface fabrication by laser micropatterning. *2008 IEEE Photonics Global@Singapore (Ipgc), Vols 1 and 2*, pages 779–+, 2008.
- [63] P.A. Temple and M.J. Soileau. Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials. *IEEE Journal of quantum electronics*, QE-17(10), 1981.
- [64] G. D. Tsibidis, M. Barberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, and C. Fotakis. Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions. *Physical Review B*, 86(11), 2012.
- [65] G. D. Tsibidis and E. Stratakis. Ripple formation on silver after irradiation with radially polarised ultrashort-pulsed lasers. *Journal of Applied Physics*, 121(16):163106–1 – 163106–12, 2017.
- [66] T. Wagner, C. Neinhuis, and W. Barthlott. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica*, 77(3):213–225, 1996.

B. Literaturverzeichnis

- [67] M. Wollenhaupt, A. Assion, and T. Baumert. *Femtosecond Laser Pulses: Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement*, pages 937–983. Springer New York, New York, NY, 2007.
- [68] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, and L. Cai. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 256(1):61–66, 2009.
- [69] J. Yao, C. Zhang, H. Liu, Q. Dai, L. Wu, S. Lan, A.V. Gopal, V.A. Trofimov, and T.M. Lysak. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses. *Applied Surface Science*, 258(19):7625–7632, 2012.
- [70] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi. Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of tin and dlc. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76(6):983–985, 2003.
- [71] J.F. Young, J. E. Sipe, J. S. Preston, and H. M. van Driel. Laser-induced periodic surface damage and radiation remnants. *Applied Physics Letters*, 41(3):261–264, 1982.
- [72] T. E. Zavecz, M. A. Saifi, and M. Notis. Metal reflectivity under high-intensity optical radiation. *Applied Physics Letters*, 26(4):165–168, 1975.