

**Selektive Herstellung multifunktionaler Oberflächen mittels  
laser-induzierter periodischer Oberflächenstrukturen  
(LIPSS)**

**Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)



**FRIEDRICH-SCHILLER-  
UNIVERSITÄT  
JENA**

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M.Sc. Clemens Kunz  
geboren am 31.03.1990 in Lauchhammer

### **Gutachter**

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Frank A. Müller (FSU Jena)
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Tünnermann (FSU Jena)
3. Prof. Dr.-Ing. Andrés F. Lasagni (TU Dresden)

**Tag der Disputation: 03.06.2021**

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt einen laserbasierten Ansatz auf, bei dem laser-induzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS) gezielt auf der Materialoberfläche erzeugt werden, um multifunktionale Oberflächeneigenschaften zu erzielen. Hierbei werden zwei Strategien vorgestellt, wie die Selektivität erreicht werden kann. In der ersten vorgestellten Prozessstrategie werden Glasoberflächen selektiv in definierten Bereichen, je nach Scanprozess des Laserstrahls, durch eine sehr feine LIPSS-Nanostruktur mit einer Periode von  $\lambda = 360$  nm und einer Modulationshöhe von  $H = 160$  nm strukturiert. Ebenso wird durch einen Scanprozess eine multiskalige Oberfläche hergestellt, die sich durch eine  $15\ \mu\text{m}$  äquidistante große und  $H = 5\ \mu\text{m}$  tiefe Mikrostruktur, überlagert von LIPSS-artigen Nanostrukturen  $\lambda = 650$  nm und  $H = 300$  nm, präsentiert. Beide Oberflächen zeichnen sich durch ein besonderes Benetzungsverhalten aus und es können mit einer zusätzlichen chemischen Silanisierung Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $150^\circ$  erreicht werden. Ebenfalls besitzen die Gläser nach der Laserbearbeitung einen hohen Grad an Transparenz sowie Antireflexionseigenschaften. Die zweite Prozessstrategie bezieht sich auf die selektive LIPSS-Bildung auf einer Komponente eines Komposits. Es werden ein Metall-Keramik-Komposit und ein Metall-Halbleiter-Komposit vorgestellt. Im Falle des Metall-Keramik-Komposits wird nur die Metallphase mit LIPSS strukturiert. Dabei konnten periodische Nanostrukturen mit einer Periode  $\lambda = 780$  nm und  $H = 260$  nm generiert werden. Die so selektiv bearbeitete Kompositoberfläche zeichnet sich sowohl durch eine Reduzierung des Benetzungsverhaltens um einen Faktor  $\sim 1,9$  von  $\theta = 62^\circ$  auf  $\theta = 32^\circ$  sowie durch eine Reduzierung des Reibungskoeffizienten  $\mu$  um einen Faktor  $\sim 3$  aus. Im Falle des Metall-Halbleiter-Komposits wurde die Halbleiterphase mit LIPSS ( $\lambda = 950$  nm,  $H = 220$  nm) selektiv strukturiert. Die Kompositoberfläche zeichnet sich durch ein spezielles Benetzungsverhalten mit einer Verzerrung der Tropfenkontur aus. Diese wurde über globale und lokale Kontaktwinkelanalysen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Tropfenkonturverzerrung durch das bevorzugte Benetzungsverhalten der Halbleiterphase mit LIPSS ( $\theta < 5^\circ$ ) im Vergleich zur Metallmatrix ( $\theta = 74^\circ$ ) hervorgerufen wird und zur gezielten Tropfenbewegung genutzt werden kann.

## Abstract

The present work demonstrates a laser-based approach in which laser-induced periodic surface structures (LIPSS) are selectively generated on the material surface to achieve multifunctional surface properties. Two strategies are presented to achieve this selectivity. In the first presented processing approach, glass surfaces are selectively structured in defined areas, depending on the scanning process of the laser beam, by a very fine LIPSS nanostructure with a period of  $\lambda = 360$  nm and a modulation height of  $H = 160$  nm. A multiscale surface is also produced by a multistep scanning process, which is presented by a  $15\ \mu\text{m}$  equidistant and  $H = 5\ \mu\text{m}$  deep microstructure, which is superimposed by LIPSS-like nanostructures ( $\lambda = 650$  nm and  $H = 300$  nm). Both surfaces are characterized by a special wetting behaviour and contact angles  $\theta$  between  $0^\circ$  and  $150^\circ$ , which can be achieved by laser processing and an additional chemical silanization. After laser processing, the glasses also have a high degree of transparency and anti-reflection properties. The second process strategy refers to the selective LIPSS formation on a component of a multi-component composite material. A metal-ceramic composite and a metal-semiconductor composite are presented in this thesis. In the case of the metal-ceramic composite, only the metal phase is structured with LIPSS. Periodic nanostructures with a period  $\lambda = 780$  nm and  $H = 260$  nm could be generated. The selectively processed composite surface is characterized by a reduction of the wetting behaviour by a factor  $\sim 1.9$  from  $\theta = 62^\circ$  to  $\theta = 32^\circ$ , as well as a reduction of the friction coefficient  $\mu$  by a factor  $\sim 3$ . In the case of the metal-semiconductor composite, only the semiconductor phase was selectively structured with LIPSS ( $\lambda = 950$  nm,  $H = 220$  nm). The composite surface is characterized by a special wetting behaviour with a distortion of the drop contour. This was investigated using global and local contact angle analyses. It could be determined that the drop shape distortion is due to the preferred wetting behaviour of the semiconductor phase with LIPSS ( $\theta < 5^\circ$ ) compared to metal matrix ( $\theta = 74^\circ$ ), which was used for controlled drop movement.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Laserbasierte Oberflächenmodifizierung</b> .....	<b>7</b>
2.1	Laser-Material-Wechselwirkung .....	7
2.2	Laser-induzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS).....	13
2.2.1	Arten und Entstehungstheorien von LIPSS .....	14
2.2.2	Beeinflussung von LIPSS .....	17
2.3	LIPSS-basierte Oberflächeneigenschaften.....	19
2.3.1	Optische Eigenschaften.....	20
2.3.2	Benetzungseigenschaften .....	23
2.3.3	Tribologische Eigenschaften.....	27
2.4	Selektive Modifizierung von Materialoberflächen .....	30
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b> .....	<b>34</b>
3.1	Probenübersicht und Präparation .....	34
3.2	Lasermaterialbearbeitungsanlage.....	36
3.3	Charakterisierung der Oberflächentopographie .....	40
3.4	Charakterisierung der Oberflächenchemie.....	41
3.5	Silanisierung der Glasoberflächen .....	42
3.6	Analyse der funktionellen Oberflächeneigenschaften .....	42
3.6.1	Optische Eigenschaften.....	42
3.6.2	Benetzungseigenschaften .....	44
3.6.3	Tribologische Eigenschaften.....	45

<b>4</b>	<b>Selektive Funktionalisierung von Glasoberflächen .....</b>	<b>47</b>
4.1	Oberflächentopographien.....	49
4.1.1	Flächen-Funktionalisierung .....	49
4.1.2	Hierarchische Funktionalisierung .....	56
4.2	Oberflächenchemie .....	60
4.3	Funktionelle Oberflächeneigenschaften.....	62
4.3.1	Benetzungseigenschaften .....	62
4.3.2	Optische Eigenschaften.....	65
<b>5</b>	<b>Selektive Funktionalisierung von Kompositen.....</b>	<b>68</b>
5.1	Zweiphasige Metall-Halbleiter-Komposite (Ag-Si) .....	68
5.1.1	Oberflächentopographie.....	69
5.1.2	Oberflächenchemie .....	72
5.1.3	Funktionelle Oberflächeneigenschaften.....	73
5.2	Mehrphasige Metall-Keramik-Komposite (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Nb) .....	78
5.2.1	Oberflächentopographie.....	78
5.2.2	Oberflächenchemie .....	84
5.2.3	Funktionelle Oberflächeneigenschaften.....	87
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>99</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>130</b>
	<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>132</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>135</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>142</b>

<b>Danksagung .....</b>	<b>143</b>
<b>Ehrenwörtliche Erklärung.....</b>	<b>145</b>
<b>Veröffentlichungen in Peer-Review Journals.....</b>	<b>147</b>
<b>Konferenzbeiträge .....</b>	<b>150</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>153</b>

# 1 Einleitung

Die Funktion einer Werkstoffoberfläche wird maßgeblich durch ihre topographischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. So lassen sich mit Hilfe einer definierten Mikro- und/oder Nanostrukturierung der Oberfläche einzigartige funktionelle Eigenschaften realisieren. Hierzu zählen unter anderem spezifische Benetzungszustände (Hydrophobie, Hydrophilie), eine erhöhte Verschleißfestigkeit und ein modifiziertes optisches Verhalten (Absorption, Reflexion, etc.). In der Natur finden sich viele Beispiele, in denen funktionelle Eigenschaften auf Basis strukturierter Oberflächen eine zentrale Rolle spielen, beispielsweise das Lotusblatt mit seiner selbstreinigenden, wasserabweisenden Oberfläche. Diese natürlichen Vorbilder dienen in der Oberflächentechnologie oftmals als Inspirationsquelle [1-5]. Im Fokus der aktuellen Forschung steht dabei zum einen die Entwicklung moderner, möglichst kostengünstiger und effizienter Herstellungsprozesse. Zum anderen werden basierend auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Oberflächen mit maßgeschneiderten funktionellen Eigenschaften entwickelt, um den langlebigen, ressourcenschonenden und effizienten Einsatz von Werkstoffen zu ermöglichen. Neben zahlreichen Verfahren, wie der Lithographie oder nasschemischen Prozessen, haben sich laserbasierte Strukturierungsverfahren auf Grund ihrer hohen Flexibilität zunehmend etabliert [6-9]. Diese Entwicklung resultiert vor allem auch aus der großen Vielzahl unterschiedlichster Laserstrahlungsquellen, die einen breiten Parameterbereich (Pulsdauer, Laserwellenlänge, Leistung) abdecken. Insbesondere mit den Ultrakurzpulslasern (UKP-Laser) und ihren sehr kurzen Pulsdauern im Piko- bis Femtosekundenbereich ( $10^{-12}$  -  $10^{-15}$  s) steht ein vielseitiges Werkzeug zur Verfügung, mit dem sich Mikro- und Nanostrukturen auf Materialoberflächen präzise ohne merkliche Wärmeeinflusszonen herstellen lassen [10,11]. Im Fokus der aktuellen Forschung stehen in diesem Zusammenhang laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (*engl.: laser-induced periodic surface structures*, kurz: LIPSS oder auch *Ripples*) [12-17], die durch selektive Ablation der Oberfläche zu einer spezifischen Oberflächentopographie führen. Die Besonderheiten dieser Strukturen liegen in der Möglichkeit der Erzeugung auf nahezu allen Materialtypen



(z.B. Metalle, Halbleiter, Dielektrika), der resultierenden Strukturperiode  $\Lambda$  in der Größenordnung der verwendeten Laserwellenlänge  $\lambda$  und der festen Orientierung der Strukturen, die sich über den Polarisationszustand der Laserstrahlung einstellen lässt [16,18]. Die LIPSS entstehen im Spot der beugungsbegrenzt fokussierten Laserstrahlung, weshalb sich die Materialoberfläche definiert vom  $\mu\text{m}^2$ -Bereich (räumlich selektiv) bis zu großen Oberflächenbereichen ( $\text{cm}^2 - \text{m}^2$ ) durch eine Relativbewegung zwischen Laserstrahlung und Werkstück strukturieren lässt. Dabei existieren neben der Strahlungspolarisation und der Laserwellenlänge weitere Parameter (z.B. Fluenz, Pulsanzahl, Atmosphäre), um die LIPSS gezielt zu manipulieren [10,16,18,19]. Die bisherigen Arbeiten demonstrieren das große Anwendungspotenzial der LIPSS-basierten Strukturierungen zur Erzeugung funktioneller Materialoberflächen [5,16,20,21].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, multifunktionale Oberflächen mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch eine räumlich selektive Strukturierung der Materialoberfläche mit LIPSS herzustellen. Dabei werden zwei grundlegende Konzepte untersucht: Im ersten Konzept, werden auf Quarzglas räumlich selektive, LIPSS-basierte Nanostrukturen auf unterschiedlichen hierarchischen Ebenen durch verschiedene Scanstrategien aufgebracht. Während die Erzeugung von LIPSS auf Gläsern in einzelnen Ablationsspots [22-28] sowie in Form von linienhaften Strukturierungen [29-34] in der Literatur beschrieben ist, wurden für die homogene Erzeugung von LIPSS auf großen Oberflächenbereichen nur wenige Arbeiten publiziert. Dies ist vor allem im stark nichtlinearen Absorptionsverhalten der Gläser begründet, was ein sehr enges Prozessfenster zur Folge hat. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll deshalb untersucht werden, inwieweit sich eine räumlich selektive, homogene und großflächige Strukturierung von Quarzglasoberflächen mit LIPSS durch zuvor aufgebrachte nm-dünne Metallschichten sowie die Verwendung kürzerer Wellenlängen (512 nm, 2. Harmonische der Grundwellenlänge) reproduzierbar und zuverlässig realisieren lässt. Das modifizierte Verhalten der Oberflächen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und der Benetzung eröffnen dem Werkstoff Glas neue Anwendungsfelder für die LIPSS-basierte Strukturierung beispielsweise in der Sensorik und Optik.

Während die Strukturierung und Funktionalisierung von Oberflächen homogener Werkstoffe (z.B. Metalle) durch die Optimierung der Laser- und Prozessparameter bereits aus der Literatur bekannt sind, wurde die LIPSS-Bildung auf heterogenen, mehrphasigen Materialien bisher nicht untersucht. Oberflächen mit heterogenen, also lokal abhängigen Eigenschaften verhalten sich prinzipiell ganz anders als homogene Oberflächen. Sie bieten beispielsweise die Möglichkeit eines gerichteten Flüssigkeitstransports, was für Anwendungen in der Mikrofluidik von prinzipiellem Interesse ist. Das zweite Konzept beschäftigt sich deshalb mit der grundlegenden Fragestellung, ob sich die spezifischen Materialeigenschaften von Kompositen (Ag-Si Komposit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Nb Komposit) für eine selektive Funktionalisierung nutzen lassen. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens der beteiligten Komponenten wird die Materialoberfläche hierzu mit dem fokussierten Laserstrahl unter Verwendung geeigneter Parameter abgescannt, wobei LIPSS nur dort entstehen, wo die lokale, komponentenspezifische Ablationsschwelle überschritten wird. In Abhängigkeit des Komposits wäre es somit möglich, Oberflächenbereiche selektiv zu strukturieren, die kleiner als die Fokusspotfläche der Laserstrahlung sind. Im Hinblick auf potenzielle Anwendungen werden die modifizierten Oberflächen bezüglich ihres Benetzungsverhaltens und der tribologischen Eigenschaften charakterisiert.

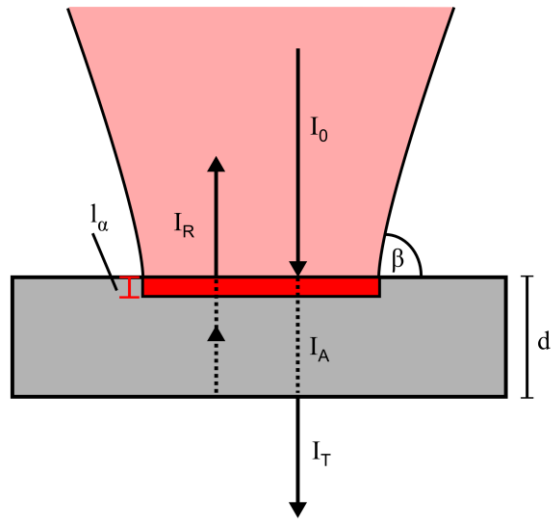
## 2 Laserbasierte Oberflächenmodifizierung

Nach der Einwirkung von Laserstrahlung auf Materialoberflächen treten verschiedenste grundlegende Laser-Material-Wechselwirkungen auf. Diese werden im Folgenden kurz dargestellt und LIPSS im Allgemeinen vorgestellt. Dabei werden die unterschiedlichen Arten, Bildungstheorien und Manipulationsfaktoren beleuchtet. Mögliche Funktionalisierung und Anwendungen von LIPSS-veränderten Oberflächen werden gezeigt, wobei die drei wesentliche Haupteigenschaften Benetzung, optische Eigenschaften und Tribologie grundlegend in der Theorie dargestellt werden.

### 2.1 Laser-Material-Wechselwirkung

Die Laserbearbeitung aller Materialklassen beruht auf deren Fähigkeit, die Energie der Laserstrahlung zu absorbieren [35,36]. Hierbei spielt eine Vielzahl an Einflussfaktoren eine Rolle. Dazu gehören einerseits materialbasierte, wie die optischen Konstanten des Materials und die Oberflächenrauigkeit, und andererseits laserspezifische, wie die Polarisation, die Pulsdauer  $\tau$ , die Laserwellenlänge  $\lambda$  und die genutzte Laserfluenz. Die Lasertechnologie bietet mit ihrer breiten Palette an unterschiedlichen Lasersystemen und damit verbundenen verschiedenen Laserwellenlängen (UV-, VIS-, IR-Bereich), Pulsdauern ( $\mu\text{s}$  - fs) und Strahlungsintensitäten eine Vielzahl an Möglichkeiten, gezielt Materialien zu bearbeiten. Somit eignen sich Laser als ein universelles Werkzeug zur Bearbeitung nahezu aller Materialien unabhängig ihrer Härte, Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur sowie Reflektivität [35,36].

Physikalisch betrachtet wird die Interaktion der Laserstrahlung mit der Materialoberfläche makroskopisch wie folgt beschrieben (Abbildung 1). Der Laserstrahl mit einer Intensität  $I_0$  trifft unter einem Winkel  $\beta$  auf die Materialoberfläche, an der er in einen reflektierten, transmittierten und absorbierten Teil mit den jeweiligen Intensitäten  $I_R$ ,  $I_T$  und  $I_A$  aufgeteilt wird.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der makroskopischen Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Materialoberfläche.

Eine wesentliche Rolle spielen dabei mit der Brechzahl  $n$  und dem Absorptionsindex  $\kappa$  die optischen Konstanten des entsprechenden Materials. Die resultierenden Anteile der Reflexion  $R$ , der Transmission  $T$  und der Absorption  $A$  können hierbei wie folgt berechnet werden.

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (3)$$

Die Reflexion lässt sich in Abhängigkeit von der Polarisation mittels der Fresnelschen Formeln berechnen [37]. Der Transmissionsanteil nimmt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell mit der Materialdicke  $d$  des durchstrahlten Mediums ab. Dies wird durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{Fr}$

$$\alpha_{Fr} = \frac{4\pi n \kappa}{\lambda} \quad (4)$$

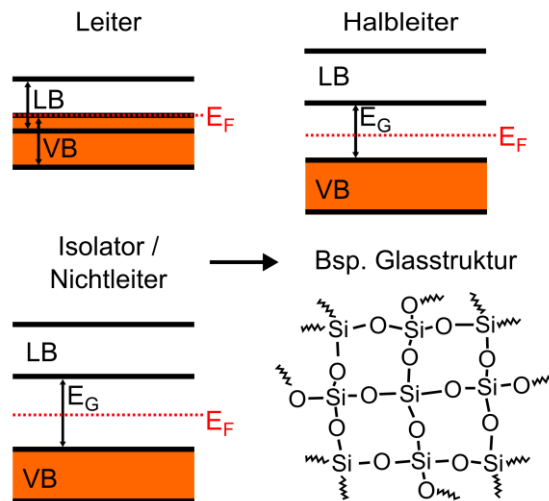
bestimmt, der zum einen die optischen Materialeigenschaften ( $n$ ,  $\kappa$ ) und zum anderen die genutzte Laserwellenlänge  $\lambda$  verknüpft. Beim Anteil der Absorption, der im Material zur

Erwärmung, Aufschmelzung und Verdampfung führt, muss in diesem Zusammenhang die optische Eindringtiefe  $l_\alpha$  berücksichtigt werden. Diese ist als die Tiefe definiert, bei der die Ausgangsintensität der Strahlung auf den  $1/e$ -ten Teil abgefallen ist. Typische Größenordnungen liegen hierbei je nach Material und Laserwellenlänge im nm- bis  $\mu$ m-Bereich [38-40].

$$l_\alpha = \frac{1}{\alpha_{Fr}} \quad (5)$$

In der Lasermaterialbearbeitung ist die Probendicke  $d$  typischerweise um ein Vielfaches größer als die optische Eindringtiefe  $l_\alpha$ . Somit kann die Transmission vernachlässigt werden und die Absorption lässt sich direkt aus den Fresnelschen Formeln berechnen.

Im Hinblick auf die elektronische Struktur der Materialien interagiert die Laserstrahlung mit den Ladungsträgern des jeweiligen Werkstoffes. Die Elektronen nehmen aus dem einstrahlenden elektromagnetischen Feld der Laserstrahlung Energie auf und werden zur Bewegung angeregt. Je nach Materialklasse gibt es unterschiedliche elektronische Systeme, die bei der Interaktion mit der Laserstrahlung berücksichtigt werden müssen (Abbildung 2) [41].



**Abbildung 2:** Darstellung der Bändermodelle der elektronischen Systeme von verschiedenen Materialien mit Leiter, Halbleiter und Isolator/Nichtleiter (am Beispiel einer SiO<sub>2</sub>-Glasstruktur).

Metalle zeichnen sich dadurch aus, dass das Valenzband (VB) mit dem Leitungsband (LB) überlappt oder partiell gefüllt ist (Abbildung 2) [41]. Daraus resultierend bieten Metalle eine hohe Dichte an freien Elektronen im Leitungsband, was wiederum eine starke Interaktion mit allen Laserwellenlängen bedeutet. Durch die hohe Wechselwirkungsrate liegen die Werte der optischen Eindringtiefe  $l_a$  im nm-Bereich. Die Reflexion ist für Laserwellenlängen  $\lambda$  im VIS- und IR-Bereich sehr hoch. Dagegen sind bei Dielektrika die Bänder des Valenz- und des Leitungsbandes durch eine Bandlücke mit der Bandlückenenergie  $E_G$  getrennt (Abbildung 2) [41]. Bei Energiewerten von  $E_G \geq 4$  eV spricht man von Isolatoren bzw. Nichtleitern. Typische Vertreter hierfür lassen sich in der Materialklasse der Gläser und Keramiken finden. Eine direkte optische Anregung mit VIS- und IR-Photonen kann bei Isolatoren (Gläser und Keramiken) nicht erfolgen. Das bedeutet, dass diese Materialien oberhalb einer spezifischen Wellenlänge

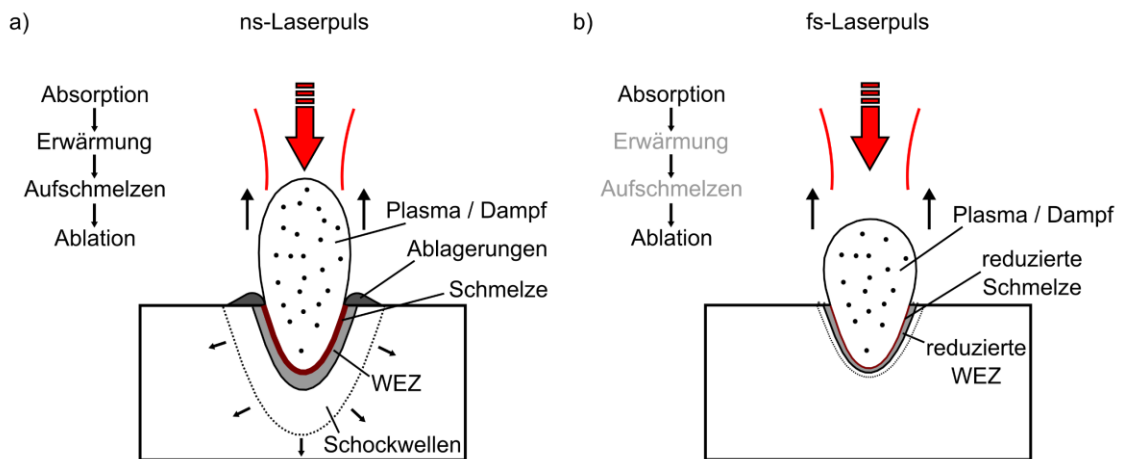
$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (6)$$

transparent sind. Hierbei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Dennoch können Gläser mit IR-Laserstrahlung über eine Schwingungsanregung bearbeitet werden. Sowohl typische technische als auch optische Gläser besitzen einen starken Anstieg der Absorption  $A$  bei Wellenlängen über  $\lambda \geq 5 \mu\text{m}$ . Dieser Anstieg ist auf resonante Si-O-Si Schwingungen im Glassystem zurückzuführen (Abbildung 2). Ein weiteres Bändermodell kann zwischen den jeweiligen Extremfällen von Leiter (Metall) und Isolator (Glas, Keramik) gefunden werden. Diese werden als Halbleiter bezeichnet, besitzen ebenfalls eine Bandlücke und weisen nur eine geringe Anzahl an freien Elektronen auf (Abbildung 2) [41]. Die Bandlückenenergien sind im Fall der Halbleiter mit  $0,1 \text{ eV} < E_G < 4 \text{ eV}$  relativ klein, weshalb Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband über Strahlungsprozesse angehoben werden können. Diese sind im Leitungsband frei beweglich und hinterlassen im Valenzband jeweils eine Lücke, die durch benachbarte Elektronen aufgefüllt werden. Des Weiteren kann bei Halbleitern über eine gezielte Dotierung (p-, n-Dotierung) das Absorptionsverhalten verändert und das Niveau der Fermi-Energie  $E_F$  jeweils in die Richtung des Valenz- oder des Leitungsbandes verschoben werden [41].

Die Absorption ist bei der Laser-Material-Wechselwirkung der maßgebliche, primäre Effekt, der von verschiedenen Sekundäreffekten begleitet wird. Unter diese Sekundäreffekte kann die Umwandlung und Abführungen der erzeugten Wärme durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung eingeordnet werden. Chronologisch betrachtet lassen sich folgende Schritte beschreiben: Erwärmung, Aufschmelzen, Entstehung eines laser-induzierten Plasmas und Ablation sowie Bildung von Wärmeeinflusszonen (WEZ) [35]. Diese Grundschrte sind typisch für die thermische Lasermaterialbearbeitung (z.B.: ns-Laserpulse) [42]. Als ein entscheidender Faktor für die Wärmeleitung spielt die Wechselwirkungszeit, d.h. die Dauer des Energieeintrages, eine große Rolle. Bei ns-Laserpulses ist die Wechselwirkungszeit wesentlich größer als die Zeit, die für die Anregung bzw. Thermalisierung des elektronischen Subsystems ( $\tau \sim 100$  fs) und für den Übertrag der elektronischen Energie an das Gitter ( $\tau \sim 1$  ps) durch Elektron-Phonon-Streuung benötigt wird [43]. In der Folge wird das Material schon während der Pulsdauer erhitzt, aufgeschmolzen, verdampft und es findet Wärmeleitung statt. Diese kann über die thermische Diffusionslänge  $l_{th}$  charakterisiert werden und wird gemäß Gleichung 7 berechnet:

$$l_{th} = \sqrt{2k_w\tau} \quad (7)$$

Sie gibt die Wegstrecke innerhalb eines Materials mit der Temperaturleitfähigkeit  $k_w$  an, die eine Isotherme während der Wechselwirkungszeit, d.h. während der Pulsdauer  $\tau$ , zurücklegt. Die durch Wärmeleitung abgeführten Energie ist bei der Lasermaterialbearbeitung ein grundsätzliches Problem, da sie zur unerwünschten Bildung von Schmelz- und Wärmeeinflusszonen führt und somit die Qualität und Präzision der Bearbeitung reduzieren kann. Bei spröden Materialien, wie zum Beispiel Gläser, kann es zusätzlich zu thermischen Spannungen und zur Bildung von Mikrorissen kommen. Die genannten Probleme lassen sich gemäß Gleichung 7 durch kürzere Pulsdauern  $\tau$  reduzieren. In Abbildung 3 ist der Unterschied einer Bearbeitung mit ns- und fs-Laserpuls schematisch dargestellt.



**Abbildung 3:** Vergleich des Ablationsprozesses mit a) ns- und b) fs-Laserpuls.

Die Dauer ultrakurzer Laserpulse (fs - ps) ist im Vergleich zur Zeitskala, auf der thermische und strukturelle Ereignisse (Diffusion und Ablation, ns -  $\mu$ s) während der Lasermaterialbearbeitung ablaufen, um einige Größenordnungen kleiner [43]. Bei ultrakurzen Laserpulswechselwirkung die einfallende elektromagnetische Welle mit den Elektronen des Materials, wobei mit den jeweiligen optischen Eigenschaften die optische Eindringtiefe  $l_a$  bestimmt wird. Bei diesen Pulsdauern wird die Energie vollständig ins elektronische System eingebracht, noch bevor sie auf das Gitter übertragen wird. Die Betrachtungsweise des Ablationsprozesses muss für ultrakurze Laserpulse folglich modifiziert werden, da die Energieeinkopplung zeitlich vom Ablationsprozess und der benötigten Zeit für die Sekundärprozesse entkoppelt ist. Durch die zeitliche Verzögerung zwischen Ursache und Wirkung können Probleme, zum Beispiel durch das laserinduzierte Plasma (Polarisationsänderungen, Abschirmungseffekte, etc.), vermieden werden. Darüber hinaus führt die sehr kurze Zeit der Strahlungseinwirkung zu einer vernachlässigbaren, wärmeleitungsinduzierten Energiedissipation und somit zu minimalen Wärmeeinflusszonen. Dies führt zu der extrem hohen Präzision bei der Mikrofertigung mit ultrakurzen Laserpuls [12,13,44]. Eine besondere Situation ergibt sich bei der Bearbeitung von Dielektrika (Isolator/Nichtleiter) mittels UKP-Laser. Diese zeichnen sich auf Grund ihrer definierten Bandlücke  $E_G$  durch eine geringe Anzahl an Seed-Elektronen im Leitungsband aus. Seed-Elektronen sind die Elektronen, die im Leitungsband für die Energieabsorption verantwortlich sind und dadurch als Initiator für eine mögliche Materialablation wirken. Die



Photonenenergie  $E_{ph}$  von VIS- und IR-Ultrakurzpulslasern ist kleiner als  $E_G$ , weshalb die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren durch einzelne Photonen für Dielektrika nicht möglich ist und somit ein linearer Absorptionsprozess nicht stattfinden kann. Aufgrund der hohen Photonenflussdichte aufgrund der ultrakurzen Laserpulse von UKP-Lasern [45], ist die Wahrscheinlichkeit einer Multiphotonenabsorption deutlich erhöht. Hierunter versteht man die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares durch die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen. Folglich wird die Energie der Laserstrahlung über nichtlineare Absorptionsprozesse in das Material eingekoppelt. Die entsprechende Anzahl der benötigten Photonen hängt von der jeweiligen Bandlücke des Materials und der Photonenenergie der Laserstrahlung ab. Während des nichtlinearen Absorptionsprozesses erhöht sich die Gesamtanzahl der angeregten Ladungsträger durch die weitere Anregung von Elektronen in das Leitungsband. Dies erfolgt über Elektronenstöße im Strahlungsfeld der Laserpulse, was auch als Avalanche-Ionisation bezeichnet wird. Die nachfolgenden Prozesse des Energieübertrages und der Ablation erfolgen analog zu dem von Metallen bzw. Leitern. Die Bedeutung der Avalanche-Ionisation wird durch die experimentell abgeleitete Tatsache verstärkt, dass die zur irreversiblen Schädigung bzw. zum Abtrag des Materials erforderliche Schwellintensität kaum von der Energielücke des Dielektrikums abhängt [43]. Somit eignen sich UKP-Laser hervorragend, um nahezu alle Materialklassen präzise und mit minimalen Störfaktoren (Wärmeeinflusszonen, Oxidation und Schmelzbildung) bearbeiten zu können [10,12,42,44]. Sie spielen deshalb sowohl in industrielle Anwendung als auch in der Forschung der Lasermaterialbearbeitung eine immer größere Rolle [10,44].

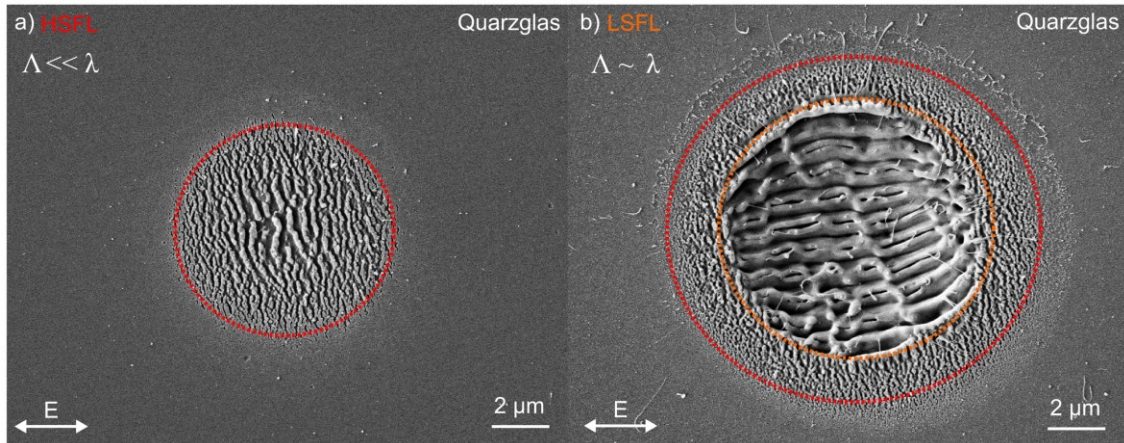
## 2.2 Laser-induzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS)

Nach der Bestrahlung von Materialoberflächen mittels UKP-Laserstrahlung werden sogenannten laser-induzierten periodischen Oberflächenstrukturen (LIPSS) beobachtet. Diese werden im folgenden Abschnitt genauer vorgestellt, wobei der Fokus sowohl auf den unterschiedlichen LIPSS-Arten und deren Entstehung als auch auf der Beeinflussung liegt. Des Weiteren werden mögliche Eigenschaftsänderungen und potenzielle Anwendungen durch LIPSS veränderter Oberflächen gezeigt.

## 2.2.1 Arten und Entstehungstheorien von LIPSS

Nach der ersten Beobachtung laser-induzierter periodischer Oberflächenstrukturen [17], wurden diese hinsichtlich ihrer Arten, Herstellung, Entstehung, Beeinflussung und möglichen Anwendungen in einer Vielzahl von Studien untersucht [5,10,16,42,46-49]. Prinzipiell können diese Strukturen auf allen Materialklassen generiert werden, wenn diese mit linear polarisierter Laserstrahlung beleuchtet werden [18]. Phänomenologisch werden LIPSS hinsichtlich ihrer räumlichen Periode  $A$  klassifiziert. Dabei unterscheidet man LIPSS mit hoher räumlicher Ortsfrequenz (high-spatial frequency LIPSS, kurz: HSFL) und LIPSS mit niedriger räumlicher Ortsfrequenz (low-spatial frequency LIPSS, kurz: LSFL) (Abbildung 4) [5,16]. HSFL werden hauptsächlich nach UKP-Laserbestrahlung nahe der Ablationsschwelle  $F_{th}$  des jeweiligen Materials gebildet. Sie besitzen eine Periode, die deutlich kleiner als die einstrahlende Laserwellenlänge  $\lambda$  ist (Abbildung 4a). LSFL hingegen werden oberhalb der Ablationsschwelle  $F_{th}$  gebildet und besitzen eine räumliche Periode  $A$  nahe der einstrahlenden Laserwellenlänge ( $A \sim \lambda$ ) (Abbildung 4b) [16,23]. Für Dielektrika kann die Periode der LSFL unter Berücksichtigung der Brechzahl  $n$  über  $A \sim \lambda/n$  angenähert werden [5]. LIPSS mit Perioden deutlich größer als die einstrahlende Laserwellenlänge ( $A > \lambda$ ) wurden beispielsweise für Quarzglas und Zink nachgewiesen und werden als supra-wavelength LIPSS (SWLIPSS) bezeichnet [24,50-54]. Ein weiteres typisches Merkmal der LIPSS ist ihre feste Orientierung zur Richtung des E-Feldvektors der einfallenden Laserstrahlung [19,55]. Dabei zeigen LSFL auf stark absorbierenden Materialien (Metalle, Halbleiter) häufig eine senkrechte Ausrichtung zur linearen Polarisation während sie auf Dielektrika in der Regel durch eine parallele Ausrichtung charakterisiert sind [18,25]. Für HSFL wurde in Abhängigkeit des Materials eine parallele oder senkrechte Ausrichtung zum E-Feldvektor experimentell gezeigt (Abbildung 4) [18,25]. Weitere laser-induzierte Strukturen sind die sogenannten *Grooves* und *Spikes* [16,21,56-58]. Diese wurden vor allem auf metallischen Materialien beobachtet und entstehen bei hohen Laserfluenzen  $F$  und einer hohen Anzahl an Laserpulsen  $N$ . Sie zeichnen sich durch eine sehr stark modulierte Oberflächentopographie aus [58]. Diese

Strukturtypen sind allerdings nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, weshalb sie nicht weiter beschrieben werden sollen.



**Abbildung 4:** REM-Aufnahmen beider Haupttypen der LIPSS auf Quarzglas: a) High-spatial frequency LIPSS (HSFL) senkrecht und b) Low-spatial frequency LIPSS (LSFL) parallel zum E-Feldvektor. In den Randbereichen des Gaußprofils mit geringerer Laserintensität sind weiterhin HSFL zu sehen.

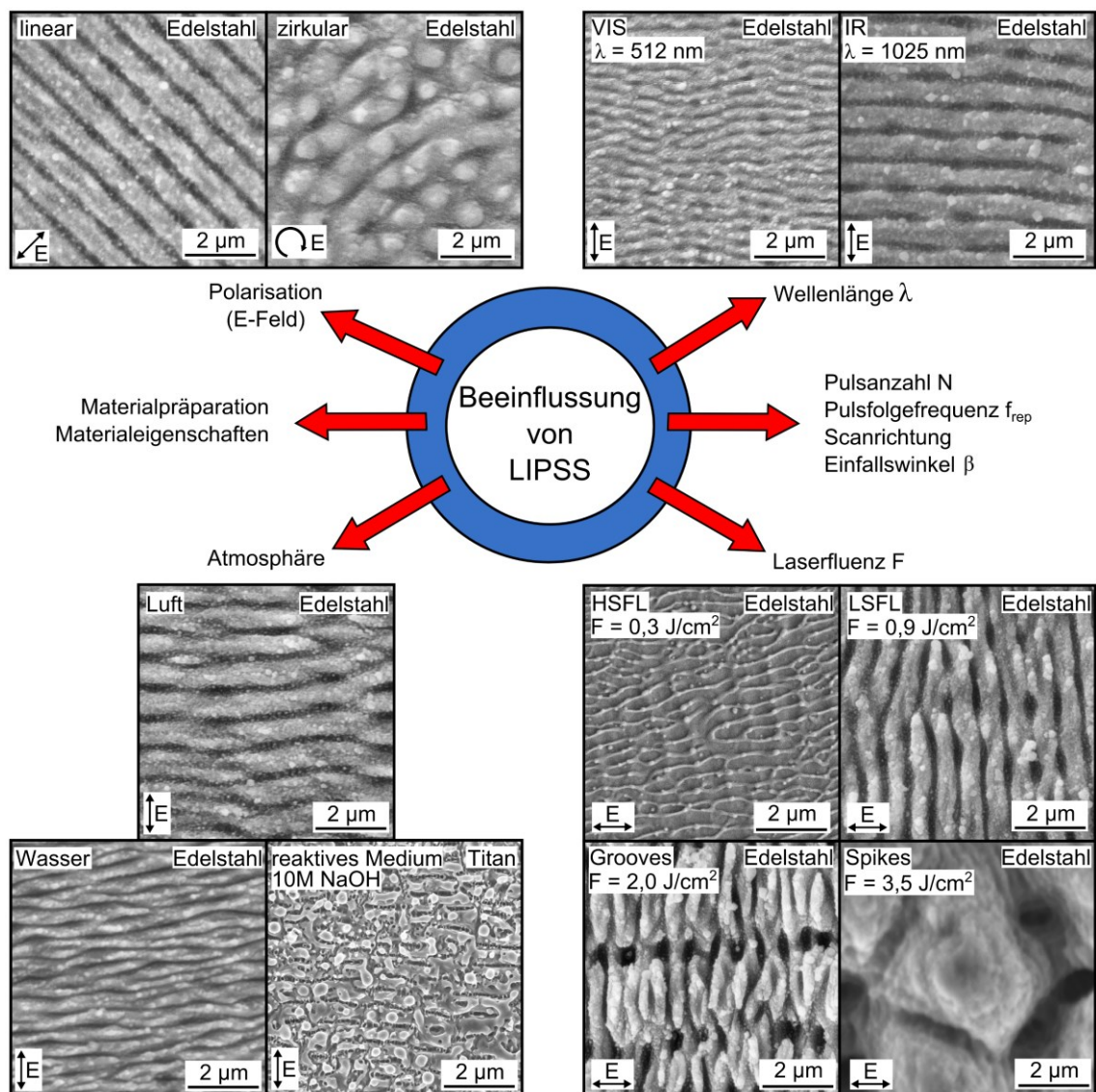
Die vorhandenen Theorien zur Entstehung der LIPSS reichen mehrere Jahre zurück und beziehen sich in der Mehrzahl auf die LSFL. Auf Grund der engen Korrelation der resultierenden räumlichen Periode  $\Lambda$  mit der einfallenden Laserwellenlänge  $\lambda$  und der festen Ausrichtung der LIPSS relativ zum E-Feldvektor werden hier häufig elektromagnetische Erklärungsansätze genutzt. Emmony *et al.* [59] beschrieben in einem ersten Ansatz die Bildung der LSFL durch die Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit elektromagnetischen Oberflächenwellen (*engl.: surface electromagnetic wave, SEW*), die durch Streuung der Laserstrahlung an Oberflächendefekten entstehen. Basierend auf diesem Konzept wurden weitere Anpassungen vorgenommen, so zum Beispiel durch die Berücksichtigung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (*engl.: surface plasmon polariton, SPP*). Die einfallende Laserstrahlung interferiert mit den erzeugten Oberflächenwellen, wodurch es zu einem modulierten Energieeintrag in das Material und somit zur LSFL-Bildung führt [60-64]. Sipe *et al.* [60] lieferten 1983 den auch heute noch am weitesten akzeptierten theoretischen Ansatz zur LSFL-Bildung. Dieser basiert auf der Interferenz der einfallenden Strahlung mit den durch Streuung an der rauen Oberfläche erzeugten

SEW. Die Sipe-Theorie führt den sogenannten Effektivitätsfaktor  $\eta$  ein, der das Absorptionsvermögen einer rauhen Oberfläche bei einem bestimmten Wellenvektor  $k$  beschreibt. Dadurch können räumliche Perioden und die Orientierung der LIPSS in Abhängigkeit von verschiedenen Laserparametern (z.B. Einfallswinkel, Polarisation, Laserwellenlänge) und den optischen Konstanten des Materials berechnet werden. Das vorgeschlagene Modell hat jedoch verschiedene Einschränkungen. So werden unterschiedliche Inter- und Intrapulseffekte nicht berücksichtigt und die HSFL-Bildung kann mit dieser Theorie nicht beschrieben werden. Deshalb wurde der Ansatz von Sipe erweitert und mit dem Drude-Modell kombiniert, das die Beschreibung der LSFL als Funktion der transienten Änderung der optischen Eigenschaften in Folge der Anregung von Elektronen-Loch-Paaren (hauptsächlich für Halbleiter und Dielektrika) erlaubt [65,66]. Ein weiterer möglicher Ansatz zur Erklärung der LIPSS-Bildung basiert auf der Selbstorganisation des Materials während und nach der Laserbestrahlung [67,68]. Hierbei werden als mögliche Einflussfaktoren hydrodynamischer Aspekte, thermodynamische Instabilitäten, Oberflächenrelaxation, Marangoni-Konvektion, Rückstoßkräfte beim Laserabtrag sowie erosions- und diffusionsgetriebene Reorganisation des Materials diskutiert [68-72]. In diesem Zusammenhang wird bei einigen Ansätzen der Selbstorganisation ein elektromagnetischer Ursprung angenommen, der die Ausrichtung der LIPSS zum E-Feldvektor vorgibt [70,73,74]. Im Fall des Entstehungsmechanismus von HSFL werden häufig Konzepte diskutiert, die in elektromagnetischen Wechselwirkungen den Ursprung sehen, wie z.B. die Änderung der optischen Konstanten zwischen den eintreffenden Laserpulsen [75], nichtlineare Kerr-Effekte [66] oder die oberflächliche Oxidation an Metallen [76,77]. Weitere Theorien befassen sich mit der Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung an der Materialoberfläche [66,78], der Bildung von Kavitäten im Volumen des Materials [79] und der Anregung von SPP [80]. Darüber hinaus wurde durch Rudenko *et al.* [81] gezeigt, dass die Entstehungsmechanismen von Nanogratings [82] im Festkörper denen von HSFL auf Quarzglas ähnlich sind. Die Studien zeigten, dass beide Strukturtypen das Vorhandensein von anfänglichen Inhomogenitäten, Elektronendefekten oder Streuzentren erfordern und dass die HSFL-Bildung durch Interferenz zwischen dem einfallenden

den elektromagnetischen Feld und dem gestreuten Nahfeld unter der Oberfläche angetrieben wird. Des Weiteren dokumentierten sie zum ersten Mal einen Übergang von HSFL zu LSFL, indem sie eine simultane Bildung beider Strukturtypen im Nah- und Fernfeld modellierten. Je nach verwendeter Laserfluenz sind entweder nur die HSFL oberflächlich sichtbar oder diese werden abgetragen und die darunterliegenden LSFL freigelegt [81].

### 2.2.2 Beeinflussung von LIPSS

LIPSS können über unterschiedliche Laser- und Bearbeitungsparameter gezielt beeinflusst werden. Einen entscheidenden Einfluss haben zudem die Probenpräparation und die jeweiligen Materialeigenschaften. Abbildung 5 fasst diese Einflussfaktoren mit den REM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächentopographien zusammen. Einen der wichtigsten Manipulationsparameter stellt dabei, wie vorstehend bereits beschrieben, die Polarisierung der Laserstrahlung dar [19,55,83]. Neben der definierten Ausrichtung bei linearer Polarisierung, lassen sich unter Verwendung zirkularer bzw. elliptischer Polarisierung auch punkartige bzw. ungeordnete Strukturen erzeugen (Abbildung 5) [84-86]. Der beschriebene Einfluss der Laserwellenlänge  $\lambda$  auf die resultierende Periode der LIPSS ermöglicht durch die Vielzahl verschiedenen Lasersysteme einen breiten Strukturgrößenbereich von wenigen Mikrometern bis hin zu Nanometern [87,88]. In Abbildung 5 sind hierzu die resultierenden Oberflächen nach deren Bestrahlung mit  $\lambda = 512$  nm (VIS) und  $\lambda = 1025$  nm (IR) dargestellt. Der konkrete Typ der laser-induzierten Strukturen lässt sich schließlich durch die genutzte Laserfluenz  $F$  beeinflussen. Hierbei können mit ansteigender Laserfluenz  $F$  HSFL, LSFL, *Grooves* bzw. *Spikes* erzeugt werden (Abbildung 5) [5,16,56,57,89]. Weitere Stellschrauben zur gezielten Beeinflussung der LIPSS sind die Anzahl an Laserpulsen  $N$  [90], die Pulsfolgefrequenz  $f_{\text{rep}}$  [91] sowie die Scanrichtung im Verhältnis zur Polarisationsrichtung [29,31].



**Abbildung 5:** Überblick der verschiedenen möglichen Einflussfaktoren auf die laser-induzierten periodischen Oberflächenstrukturen und dazugehörige REM-Aufnahmen.

Neben der Wellenlänge lässt sich die Periode der LIPSS sehr flexibel über den Einfallswinkel  $\beta$  der Laserstrahlung verändern. Je nach Polarisationsrichtung senkrecht (s) oder parallel (p) zur Einfallsebene folgt für  $\Lambda$  [16,60]:

$$\Lambda_s \approx \frac{\lambda}{\cos\beta} \quad (8)$$

$$\Lambda_p \approx \frac{\lambda}{1 \pm \sin\beta} \quad (9)$$

In Ergänzung zu den laserbasierten Parametern können LIPSS auch über die umgebende Bearbeitungsatmosphäre beeinflusst werden. Hierbei kann zum Beispiel die Strukturierung der Materialoberfläche im Vakuum, in Flüssigkeiten oder in reaktiven Medien stattfinden (Abbildung 5). Bei der Bearbeitung in Flüssigkeiten wird häufig beobachtet, dass die Perioden kleiner werden [92,93]. Im Falle einer Bearbeitung im Vakuum kann unter anderem die Oberflächenoxidation minimiert und dadurch eine glattere Oberfläche geschaffen werden [94-96].

Weiterhin hat die Probenpräparation maßgeblichen Einfluss auf Periodizität, Orientierung und Homogenität der gebildeten LIPSS. Defekte an der Oberfläche erhöhen lokal die Absorption der Laserstrahlung und bewirken einen stärkeren Energieeintrag der Laserstrahlung ins Material. Auch bilden sich LIPSS bevorzugt an Oberflächendefekten und richten sich trotz linearer Polarisierung gemäß deren Orientierung bzw. bei Punktdefekten in kreisrunder Ausrichtung aus [97,98]. Auch haben die spezifischen optischen Eigenschaften der Materialien einen Einfluss auf die Homogenität der LIPSS-Perioden. Gnilitzki *et al.* [99] zeigte, dass verschiedene Metalle wie Edelstahl, Titan oder Molybdän sich besser für homogene und gut ausgeprägte LIPSS eignen, als andere Metalle wie Gold, Aluminium oder Kupfer. Dies wird begründet mit den spezifischen Materialeigenschaften und die freie Weglänge von Oberflächenwellen im Verhältnis zur einstrahlenden Spotgröße des Laserstrahls.

### 2.3 LIPSS-basierte Oberflächeneigenschaften

Allgemein können mit LIPSS eine Vielzahl an Oberflächeneigenschaften verändert werden [58,100]. Dabei spielen tierische und pflanzliche Vertreter der Natur eine wesentliche Rolle zur Inspiration und Ideenfindung [5,56,85,86,101]. Natürliche Oberflächen Vorbilder zeigen ebenso multifunktionale Veränderungen von Eigenschaften. In der Biomimetik wird dabei versucht, diese natürlichen Oberflächen über geeignete Verfahren zu replizieren und weiter zu optimieren. Beim Nachbau solcher Oberflächen können LIPSS mit ihren Perioden im nm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich, aber auch weitere UKP-Laserbearbeitungsverfahren eine wichtige Rolle spielen [10]. Die nachfolgenden beschriebenen Veränderungen

der Oberfläche mittels LIPSS und/oder hierarchischen Strukturierungen und die daraus resultierenden Eigenschaftsmodifizierungen wurden hauptsächlich im Labormaßstab gezeigt, evaluiert und beschrieben. Für eine industrielle Umsetzung ist eine großflächige, kontrollierte und vor allem kostengünstige Strukturierung erforderlich. Hier ergeben sich aus der stetigen Entwicklung der Laser-, Optik- und Scan-Technologien neue Möglichkeiten der Realisierung [102]. Erste industrielle Anwendungen finden sich insbesondere in der Benetzung bzw. im Antifouling [103].

LIPSS können unter anderem die optischen Eigenschaften, das Benetzungsverhalten sowie die Tribologie von Materialoberflächen beeinflussen. Diese drei Eigenschaften stellen die Hauptfunktionalisierungen auf dem LIPSS-Gebiet dar und werden im Folgenden grundlegend vorgestellt. Weitere Anwendungsbereiche solcher nanostrukturierten Oberflächen finden sich auf dem Gebiet der Biologie und Medizin. Hier werden die Orientierung und die Periode der Strukturen gezielt verwendet, um das Wachstum lebender Zellen definiert zu steuern [16,104]. Auch sind antibakterielle Oberflächen im Blickpunkt der LIPSS-Forschung [103]. Die LIPSS-Erzeugung erlaubt auch eine Bioaktivierung von Materialoberflächen, was zur Optimierung von Biomaterialien bzw. Implantaten eingesetzt werden kann [105,106].

### 2.3.1 Optische Eigenschaften

Eine Haupteigenschaftsänderung von Materialoberflächen durch LIPSS findet sich im Bereich der Optik bzw. Energietechnik [5,16,21,107]. Am Beispiel der Effizienzsteigerung von Solarzellen wurde gezeigt, dass das Reflexions- bzw. Absorptionsverhalten durch Mikro- und Nanostrukturierungen der Oberfläche gezielt verändert werden kann [108]. Mit dieser Technik lassen sich zudem antireflektierende Oberflächen erzeugen, ähnlich der des aus dem Tierreich bekannten Glasflügelalters (*Greta oto*) oder dem Mottenauge [5,85,109]. In der Natur finden sich eine Vielzahl unterschiedlicher Farben, die über Pigmente, photonische Kristalle oder Strukturfarben erzeugt werden [5]. Ein Beispiel für Letztere bilden Tulpen (*Tulipa linifolia*), wobei je nach Periodizität der Oberflä-



chenstruktur definierte Farbe vom Betrachter wahrgenommen werden [110]. Auf Beugung basierende Strukturfarben können sehr gut über die homogene und großflächige Aufbringung von LIPSS nachgebildet werden [111]. Des Weiteren können die Strukturfarben von LIPSS sowohl für verschiedenste Design-Aspekte als auch zum Fälschungsschutz angewandt werden [112]. Durch die Erzeugung der Gitterstrukturen an der Oberfläche und die ebenfalls mögliche Erzeugung im Material selbst, können diese auch für Datenspeicherzwecke genutzt werden [113,114].

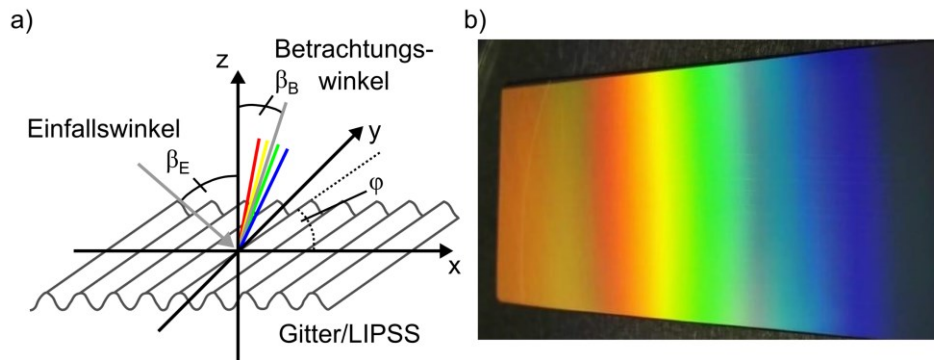
Auf metallischen sowie Halbleiteroberflächen werden hauptsächlich die Reflexion und Absorption verändert. Beispiele gibt es in der Farbgebung oder in Oberflächen mit gesteigerter Absorption [108,111]. Transmissionsveränderungen spielen vor allem bei Glaswerkstoffen eine wichtige Rolle, wobei hier das Ziel für viele Anwendungen darin besteht, eine möglichst vollständige Transmission zu erreichen indem die Reflexion an den Grenzflächen reduziert wird [115-117]. Physikalisch betrachtet ist die Reflexion einer idealen Materialoberfläche abhängig von der dem Einfallswinkel  $\beta_E$ , der Polarisation des Lichtes und den optischen Konstanten des Mediums (Brechzahl  $n_m$ , Absorptionsindex  $\kappa_m$ ). Für senkrechte Inzidenz und ein nicht absorbierendes Medium 1 (z.B. Luft mit  $n_0 = 1$ ) kann die Reflexion  $R$  gemäß Gleichung 10 berechnet werden:

$$R = \frac{(n_m - 1)^2 + n_m^2 \kappa_m^2}{(n_m + 1)^2 + n_m^2 \kappa_m^2} \quad (10)$$

Eine Änderung der Reflexion kann zum Beispiel über Beschichtungen bzw. Multilayer erfolgen [118], wobei eine Schicht eine Dicke von möglichst  $\lambda/4$  und eine Brechzahl zwischen  $n_m$  und  $n_0$  haben sollte. Das Reflexionsverhalten kann ebenfalls über die Einbringung von optischen Gitterstrukturen gezielt verändert werden [119]. Wie Abbildung 6a illustriert, wird die Beugung an einem Reflexionsgitter durch den Einfallswinkel  $\beta_E$ , den Betrachtungswinkel  $\beta_B$ , die Wellenlänge  $\lambda$ , die Orientierung des Gitters  $\varphi$  zum einfallenden Licht (xz-Ebene in Abbildung 6a), die Beugungsordnung  $m$  und die Periode  $\Lambda$  der LIPSS gemäß Gleichung 11 beschrieben [120].

$$m\lambda = \Lambda(\sin\beta_E \cos\varphi + \sin\beta_B) \quad (11)$$

Die Geometrie der Gitterstruktur (rechteckförmig, abgerundet usw.) die Modulationshöhe  $H$  und die Periode  $\Lambda$  haben einen entscheidenden Einfluss darauf, wie das einfallende Licht gebeugt und wieder reflektiert wird [5,121].



**Abbildung 6:** a) Schematische Darstellung des Beugungsverhaltens an gitterartigen Oberflächenstrukturen beim Auftreffen von Strahlung. b) Resultierende Strukturfarben auf LIPSS-modifiziertem Edelstahl ( $\Lambda \approx 950$  nm,  $H \approx 250$  nm).

Abhängig vom Verhältnis  $\Lambda/\lambda$  kann eine Reduzierung von  $R$  theoretisch beschrieben werden [119]. Ist die Wellenlänge des einfallenden Lichtes größer als die Nanostrukturen ( $\Lambda/\lambda < 1$ ), so wird das Licht nicht gebeugt und die Oberfläche wirkt als Gradientenindexfilm. Das resultierende  $R$  lässt sich hier über die Effektiv-Medium-Theorie beschreiben [122]. Wenn die einstrahlende Wellenlänge in die Größenordnung der Nanostrukturen liegt ( $\Lambda/\lambda \sim 1$ ), tritt Beugung an den Gitterstrukturen auf. Sind die Nanostrukturen größer als die eingestrahlte Wellenlänge ( $\Lambda/\lambda > 1$ ), muss zusätzlich die Tiefe der Gitterstrukturen im Hinblick auf Mehrfachreflexion genauer berücksichtigt werden. Omnidirektionale, breitbandige und polarisationsunabhängige Oberflächen können durch hierarchische höherdimensionale Strukturen erzeugt werden [108,123,124].

Neben der reinen Modifizierung des Reflexionsverhaltens führt die Beugung an den Gitterstrukturen/LIPSS auch zu Strukturfarben (Abbildung 6b). Diese wurde erstmals von Vorobyev und Guo im Jahre 2008 für fs-Laser erzeugte LIPSS beschrieben. In Abhängigkeit von der LIPSS-Periode, dem Spektrum der einfallenden Strahlung sowie dem Einfallswinkel lassen sich je nach Betrachtungswinkel verschiedene Farben wahrnehmen [107,111].

### 2.3.2 Benetzungseigenschaften

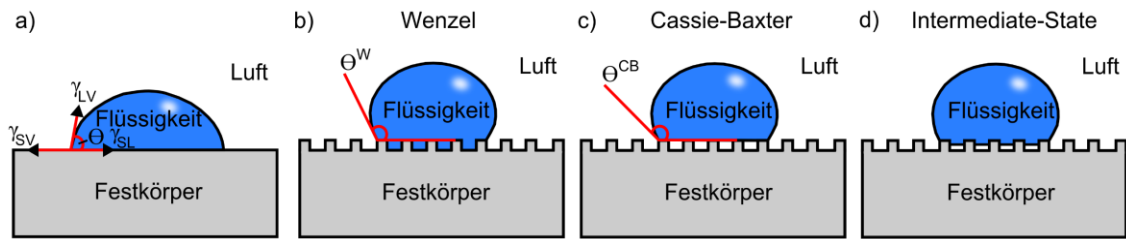
Eines der prominentesten Beispiele in der Natur für Benetzungseigenschaften ist das Lotus-Blatt (*Nelumbo nucifera*), das aufgrund seines hierarchischen Aufbaus und einer oberflächlichen Wachsschicht superhydrophobe (wasserabweisende) Eigenschaften besitzt. Wasser kann die Blattoberfläche nicht benetzen, perlt ab und entfernt dabei Verunreinigungen [125,126]. Sowohl das superhydrophobe Benetzungsverhalten als auch das Gegenteil, die Superhydrophilie (wasseranziehend), können mit Hilfe von LIPSS auf Materialoberflächen erzeugt werden [5,21,56,127]. Daraus resultieren mögliche Anwendungen wie selbstreinigende Oberflächen [128,129], Anti-Fouling- [103], Anti-Fogging- [117] oder Anti-Icing-Oberflächen [130]. Diese Benetzungszustandsänderungen sind auch interessant für die Mikrofluidik und einen gerichteten Flüssigkeitstransport [56,101,131]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass LIPSS-strukturierte Oberflächen auch zur Wassergenerierung über Nebelkondensation (Fog-Harvesting) [115,116] sowie für die Wasseraufbereitung durch Trennung von Öl und Wasser genutzt werden können [132].

Das Benetzungsverhalten homogener Materialoberflächen mit Flüssigkeiten wird maßgeblich durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{LV}$ , die freie spezifische Oberflächenspannung des Materials  $\gamma_{SV}$  und die Grenzflächenspannung zwischen dem Tropfen und der Materialoberfläche  $\gamma_{SL}$  bestimmt (Abbildung 7a). Dabei kann die Gesamtenergie des Benetzungssystem über die Gibbs-Energie  $G$  gemäß Gleichung 12 ausgedrückt werden [133]:

$$G = \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{SV}A_{SV} + \gamma_{SL}A_{SL} \quad (12)$$

$A_{LV}$ ,  $A_{SL}$  und  $A_{SV}$  stehen hierbei für die jeweiligen Flächenanteile der Phasengrenzen. Als charakteristischer Wert der Benetzungsanalyse wird der Kontaktwinkel  $\Theta$  über die Young'sche Gleichung 13 beschrieben:

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (13)$$



**Abbildung 7:** Schematische Darstellungen a) des Gleichgewichtes zwischen den drei Grenzflächenspannungen an einem Tropfen auf einer homogenen Oberfläche. Benetzung einer rauhen Oberfläche nach dem b) Wenzel-, c) Cassie-Baxter-Modell und d) zeitabhängigen Intermediate-State zwischen Wenzel und Cassie-Baxter.

Diese Beschreibung des Kontaktwinkels gilt für ideale (glatt, chemisch homogen, nicht reaktiv und unlöslich) Oberflächen unter der Annahme, dass die jeweiligen Grenzflächenenergien über die gesamte Phasengrenze einen konstanten Wert aufweisen. Somit kann Gleichung 13 auch als Kräftegleichgewicht an der Dreiphasengrenze fest/flüssig/gasförmig angesehen werden [134]. In dieser Betrachtung wird allerdings der energetische Beitrag einer möglichen Krümmung der Dreiphasenlinie vernachlässigt. Diese Krümmung kommt beispielsweise bei geringem Tropfenvolumen oder inhomogenen Materialoberflächen vor. Boruvka und Neumann [135] berücksichtigten dieses Phänomen und erweiterten die klassische Young-Gleichung um die Krümmung  $K$  und die Linienspannung  $\gamma_{SLV}$  der Dreiphasenlinie (Gleichung 14).

$$0 = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SLV} K \quad (14)$$

$\gamma_{SLV}$  wird in der Literatur sowohl über theoretische Simulationen als auch über experimentelle Verfahren bestimmt. Dabei liegen gängige Werte im Bereich zwischen  $10^{-12}$  J/m bis  $10^{-5}$  J/m [136,137]. Klassisch werden Paarungen mit Kontaktwinkeln  $\theta < 90^\circ$  als benetzend und mit  $\theta > 90^\circ$  als nicht benetzend bezeichnet. Wenn es sich bei der zu benetzenden Flüssigkeit um Wasser handelt, spricht man von hydrophil bzw. hydrophob. Bei einem Kontaktwinkel über  $150^\circ$  werden die Oberflächen als superhydrophob und bei  $\theta$  unter  $5^\circ$  als superhydrophil beschrieben [5]. Für raue Oberflächen, die beispielsweise durch Funktionalisierung mit LIPSS entstehen, wurde von Wenzel [138] im Jahr 1936 ein Modell entwickelt. Bei diesem wird die Rauigkeit der Materialoberfläche über den Rauigkeitsfaktor  $r$  berücksichtigt und angenommen, dass die Flüssigkeit homogen in alle

Vertiefungen des rauen Materials eindringt und dieses somit vollständig benetzt (Abbildung 7b).

Der Rauigkeitsfaktor  $r$  beschreibt das Verhältnis der tatsächlich benetzten Oberfläche zur geometrischen Projektion der glatten Oberfläche. Der resultierende Kontaktwinkel  $\theta^W$  kann gemäß Gleichung 15 berechnet werden [138]:

$$\cos\theta^W = r \cos\theta \quad (15)$$

Der Rauigkeitsfaktor  $r$  ist stets größer 1, was für die Berechnung des Kontaktwinkels eine jeweilige Verstärkung des initialen Verhaltens bedeutet. Eine hydrophile Ausgangsoberfläche wird folglich durch eine Rauigkeitssteigerung hydrophiler, eine hydrophobe Oberfläche hydrophober [138]. Mit dem Wenzel-Modell lassen sich keine Kontaktwinkel über  $150^\circ$  erklären [139]. Hierzu wurde von Cassie und Baxter im Jahr 1944 ein weiteres Modell veröffentlicht, bei dem die Flüssigkeit die Oberfläche heterogen nur auf deren Spitzen benetzt während sich in den Zwischenbereichen Luftpolster bilden (Abbildung 7c). [140]. Der resultierende Kontaktwinkel  $\theta^{CB}$  kann über Gleichung 16 bestimmt werden [140]:

$$\cos\theta^{CB} = f \cos\theta + f - 1 \quad (16)$$

Der Füllfaktor  $f$  bezeichnet hierbei den Anteil der Kontaktfläche flüssig/fest an der Gesamtfläche, die der Tropfen und die Oberfläche bilden. Durch eine Erhöhung des Anteils  $(1 - f)$  der Kontaktfläche flüssig/gasförmig (Anteil Luftpolster) an der Gesamtfläche erhöht sich gemäß Gleichung 16 der Kontaktwinkel. Neben diesen klassischen Benetzungsmodellen existieren weitere Modelle wie zum Beispiel die Intermediate-State Benetzung, die eine partielle Benetzung der Oberfläche und damit einen Zwischenzustand zwischen Wenzel und Cassie-Baxter beschreibt (Abbildung 7d). Diese kann auf externe Kräfte wie den Laplace-Druck und chemische Oberflächenänderungen zurückgeführt werden [141,142]. Durch das Cassie-Modell können zusätzlich auch heterogene Oberflächen beschrieben werden. Hierunter werden Materialoberflächen mit unterschiedlichen Phasenanteilen und zugehörigen Kontaktwinkeln unterschieden, wie dies unter anderem bei

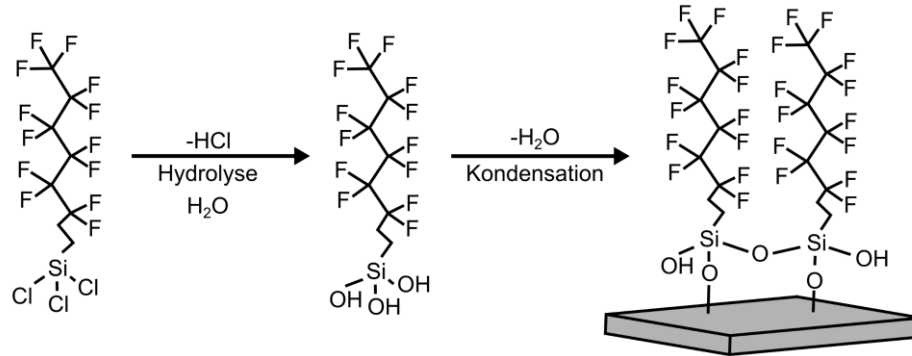
Kompositen der Fall ist. Gleichung 16 wird verallgemeinert und durch den initialen Kontaktwinkel der zweiten Phase erweitert [143]:

$$\cos\theta^C = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (17)$$

Häufig stellen die vorgestellten Modelle jedoch nur Richtwerte und Orientierungsmöglichkeiten dar. Reale Oberflächen zeichnen sich durch eine gewisse Rauigkeit und chemischen Heterogenität aus [144]. Insbesondere für Gleichung 17 ist deren Gültigkeit bzw. ihre Grenzen noch nicht abschließend geklärt [145-154]. Experimentelle sowie simulierte Ergebnisse zeigen, dass der Kontaktwinkel maßgeblich durch die Phasenanteile an der Dreiphasenlinie bestimmt wird. In diesem Zusammenhang werden auch einige Limitationen aufgezeigt. Hierzu zählt beispielweise der minimale Tropfenradius, der um ein Vielfaches größer als die Inhomogenitäten sein muss sowie die erschwerte Anwendbarkeit, wenn eine Phase superhydrophiles Verhalten zeigt [145-154]. In den vorgestellten Gleichungen wird darüber hinaus nur die Topographie der Phasenanteile betrachtet. Die chemischen Eigenschaften der Oberflächenanteile, die den Kontaktwinkel ebenfalls beeinflussen, werden nicht berücksichtigt.

Bei zahlreichen lasergestützten Oberflächenmodifizierungsverfahren wird versucht, die Materialoberfläche superhydrophob zu gestalten [5]. Eine von zahlreichen Möglichkeiten besteht darin, initial hydrophobe Materialien zu strukturieren und durch die laser-induzierte Rauigkeitssteigerung den Kontaktwinkel gemäß Wenzel zu steigern oder hierarchische Strukturen zu generieren, um das Cassie-Baxter Modell zu bedienen [5]. Weiterhin können indirekte Abformprozesse genutzt werden, um ein Negativ der Oberfläche als Replika abzubilden [155]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, strukturierte Oberflächen zusätzlich chemisch zu modifizieren. Hierbei hat sich insbesondere die Silanisierung (Abbildung 8) als vielversprechend erwiesen [5,156]. Je nach funktioneller Gruppe des Silans kann das Benetzungsverhalten gezielt verändert werden. Fluor- oder Chlorhaltige Silane werden beispielsweise benutzt, um Oberflächen hydrophob zu gestalten [157]. Dabei wird das Silan häufig über chemische Gasphasenabscheidung (CVD) als Monolagen auf das hydroxylierte Material aufgebracht (Abbildung 8) [158]. Die vorgestellten Verfahren wurden bereits erfolgreich mit und an LIPSS angewendet, wodurch verschiedenste

Oberflächen mit spezifischen Benetzungseigenschaften realisiert werden konnten [5,16,58].



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung einer Oberflächen-silanisierung mit Tri-chloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan [158].

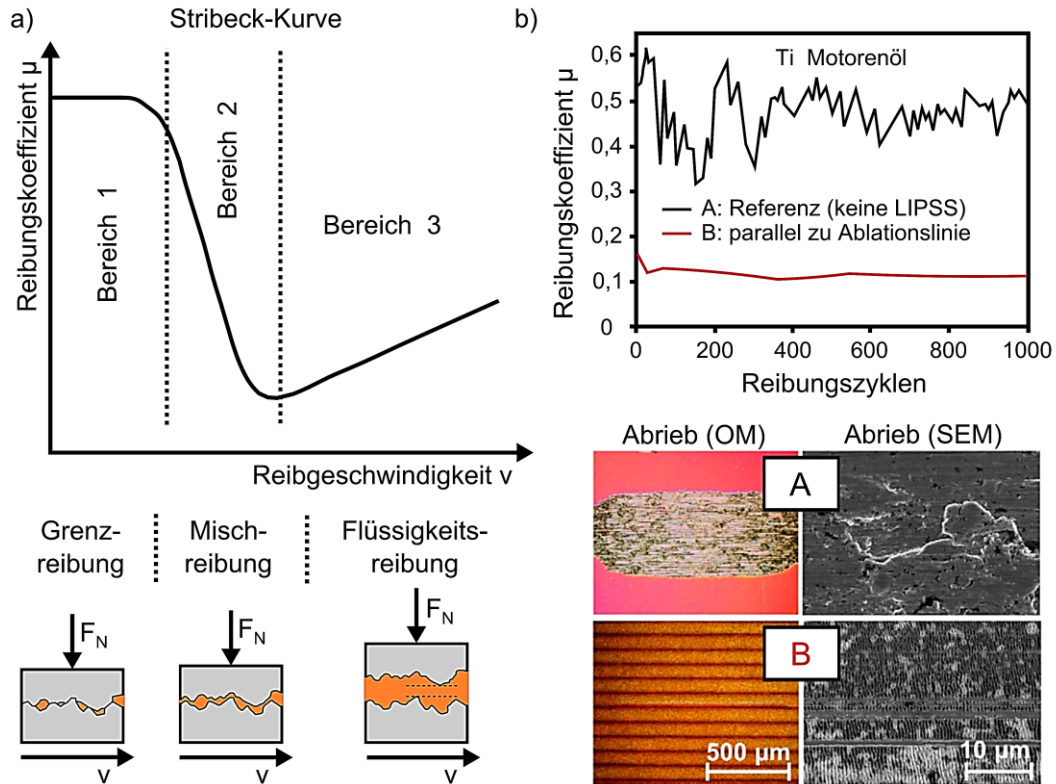
### 2.3.3 Tribologische Eigenschaften

Die Reibungslehre oder auch Tribologie beschreibt die Phänomene, die zwei in Kontakt zueinander stehende Körper bei einer Relativbewegung erfahren [159]. Ziel einer Modifizierung tribologischer Eigenschaften ist es, die Reibung zu minimieren, um so Materialoberflächen verschleißärmer, langlebiger und abriebfester zu gestalten [5,20]. Die Tribologie wird durch den dimensionslosen Wert des Reibungskoeffizienten  $\mu$  charakterisiert und stellt gemäß Gleichung 18 das Verhältnis zwischen der Reibungskraft  $F_R$  und der Normalkraft  $F_N$  dar [160]:

$$F_R = \mu F_N \quad (18)$$

Der Reibungskoeffizient  $\mu$  wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. So spielen zum Beispiel mögliche Schmiermittel, Materialhärte, Kontaktfläche, Oberflächentopographie und chemische Eigenschaften der beteiligten Materialien eine große Rolle [160]. Beim Schmiermittel kommt es darauf an, wie es mit der chemischen Oberflächenbeschaffenheit des Werkstoffes wechselwirkt [20]. Im Motor- und Maschinenbau werden beispielsweise häufig Öle unterschiedlicher Viskosität und Additive genutzt, um den Reibungskoeffizient zu reduzieren [5,161,162]. Dadurch müssen geringere Kräfte aufgebracht werden, um die beiden Körper relativ zueinander zu bewegen [20]. 1902 stellte

Stribeck erstmals die Reibkraft in Abhängigkeit von der Reibgeschwindigkeit dar [163].  
Abbildung 9a zeigt die 3 Bereiche der sogenannten Stribeck-Kurve.



**Abbildung 9:** a) Darstellung der Stribeck-Kurve mit den charakteristischen Bereichen der Reibung [163]. b) Einfluss der Oberflächentopographie (LIPSS) auf den Reibungskoeffizienten am Beispiel von Titan (Ti) mit dazugehörigen Mikroskopaufnahmen des Abriebs [162].

Befinden sich die jeweiligen Körper in Ruhe, liegt Haftreibung vor. Mit zunehmender Reibgeschwindigkeit  $v$  beginnt der Bereich 1 der Grenzreibung. Hier werden erste Kontaktpunkte bzw. Verzahnungen aufgebrochen und die Körper bewegen sich relativ zueinander. In diesem Bereich ist der Abrieb am höchsten. Bei weiterer Geschwindigkeitserhöhung wird der Bereich 2 der Mischreibung erreicht. Hier trennen sich die beiden Körper leicht voneinander und im geschaffenen Zwischenraum kann sich ein Schmierfilm bilden. Dadurch sinkt die Reibungskraft drastisch ab. Viele Untersuchungen der tribologischen Eigenschaften finden genau in diesem Bereich statt, da dies den Anforderungen für eine Anwendung am nächsten kommt [20]. Bereich 3 kennzeichnet den hydrodynamischen



Reibungsbereich auch Flüssigkeitsreibung genannt. Hier haben sich die Körper vollständig getrennt und es finden nur noch Reibungsphänomene innerhalb des Schmierfilms statt. Die Reibungskraft nimmt in Bereich 3 linear mit der Reibungsgeschwindigkeit zu. Bei der Flüssigkeitsreibung findet der geringste Abrieb und Materialverschleiß statt [163].

Die Oberflächenchemie der Materialien hat Einfluss auf das Benetzungsverhalten mit dem Schmiermittel und kann somit die Tribologie sekundär verändern. Zu nennen sind hier Oxidschichten oder auch zusätzliche Beschichtungen. Diese besitzen häufig eine höhere Härte, wodurch der tribologische Verschleiß reduziert werden kann [5,20,164-168]. Auch verändern Oxidationsschichten das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten und potenziellen Schmiermitteln [169]. Einer der Hauptfaktoren zur Beeinflussung der Tribologie liegt in der Oberflächentopographie (Abbildung 9b). Durch diese kann die Kontaktfläche der beiden Körper an sich reduziert werden. Weiterhin können beispielsweise durch eine Laserstrukturierung (z.B. Linien, Näpfe, LIPSS) Pfade und Reservoirs für den Schmierfilm geschaffen werden, wodurch sich dieser besser ausbreiten kann und sich Abriebpartikel aus der Kontaktzone abtransportieren lassen [5,20,161,162,170-174].

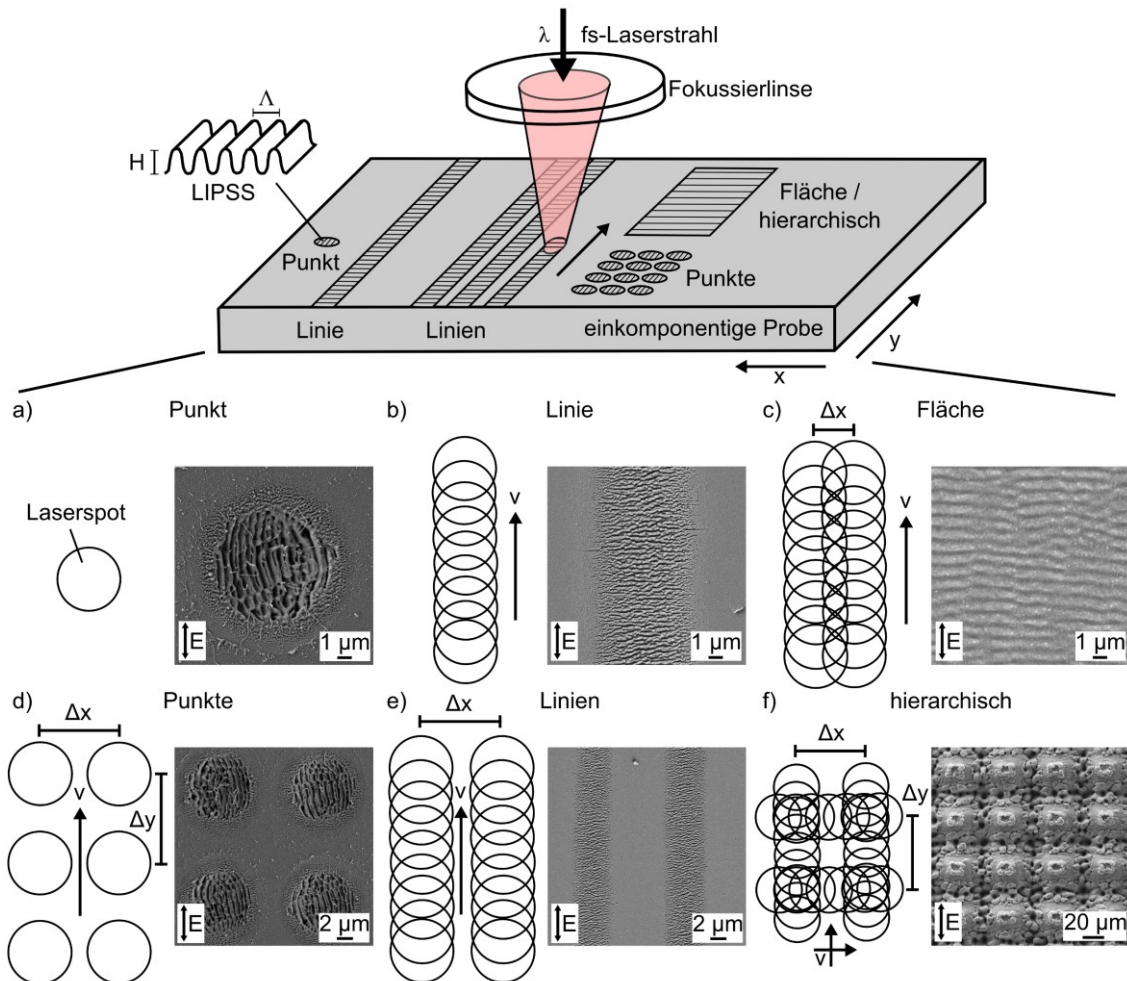
Für LIPSS wurde von Yu und Lu erstmals 1999 [175] gezeigt, dass der Reibungskoeffizient  $\mu$  erfolgreich gesenkt werden kann. So zeigen LIPSS-Oberflächen im Vergleich zu nichtfunktionalisierten Oberflächen eine höhere Beständigkeit gegenüber Abrieb und Verschleiß [20]. Ein großer Vorteil laserbasierter Funktionalisierungen liegt darin, dass sowohl die Oberflächentopographie als auch die Oberflächenchemie in einem einstufigen Prozess verändert werden kann [20]. Die Tiefe der generierten Strukturen spielt dabei eine entscheidende Rolle. So zeigte sich, dass durch LSFL die Reibung und damit der Verschleiß drastisch reduziert werden kann (Abbildung 9b) [162], während die deutlich flacheren und in der Strukturperiode kleineren HSFL keinen Effekt auf die Tribologie haben, sondern nahezu vollständig abgerieben werden [176].

## 2.4 Selektive Modifizierung von Materialoberflächen

Der Begriff „selektiv“ geht auf das lateinische *selectus* zurück und wird sowohl im Deutschen als auch im Englischen (*selective*) mit der Bedeutung „auswählend“, „auslesend“ oder „zielführend“ beschrieben. Bezogen auf Materialoberflächen bedeutet dies, dass nur bestimmte bzw. ausgewählte Bereiche der Oberfläche gezielt verändert werden sollen. Hierfür stehen verschiedenste Verfahren zur Verfügung. Zu diesen zählen beispielsweise Maskenverfahren, bei denen eine im Vorfeld hergestellte, strukturierte Maske auf das Material abgeleuchtet wird. Als bekanntestes Verfahren ist dabei die Lithografie zu nennen [8]. Außerdem kommen auch nasschemische Maskenverfahren zum Einsatz, wobei die Materialoberfläche in den jeweiligen Bereichen chemisch durch Ätzen oder Oxidation verändert wird [8]. Auch physikalische oder chemische Abscheidungsverfahren (PVD, CVD) werden genutzt, um selektive Oberflächenänderungen zu generieren [177,178].

Die Bearbeitung mit Laserstrahlung kann als solche als selektiv angenommen werden, da hauptsächlich die Oberflächenanteile verändert werden, in denen der Laserstrahl einwirkt. Durch Variation der Scanbedingungen kann die Selektivität deutlich erweitert und Werkstoffoberflächen je nach Scanstrategie lokal verändert werden (Abbildung 10). Einzelne Punkt- und Linienstrukturierungen (Abbildung 10a, b) werden vorrangig für Grundlagenuntersuchungen zum Entstehungsmechanismus der LIPSS genutzt [18,19,23-26,179]. Eine Oberflächenfunktionalisierung setzt eine gewisse großflächige, globale Modifizierung der Oberfläche voraus. Hierzu kann zwischen flächiger, linienartiger und einer punktaktigen Aufbringung von LIPSS unterschieden werden (Abbildung 10c-e). Diese selektiven Strukturierungen sind der Ausgangspunkt vieler Forschungsprojekte auf unterschiedlichsten Materialien, um somit funktionelle Eigenschaftsveränderungen zu generieren [10,16,21,58]. Eine Besonderheit stellt hierbei die hierarchische Strukturierung (Mikro- und Nanostruktur) dar, die extreme Veränderungen der Oberflächeneigenschaften ermöglicht (Abbildung 10f) [5,116,180]. Diese Art der Strukturierung erfordert häufig eine zweistufige Prozessführung, wobei die Oberfläche zuerst in x- und anschließend in y-Richtung abgefahren wird. Über das Verfahren des Laser-Interferenzschreibens in Kombination mit einem UKP-Laser können mehrstufige hierarchische Flächen auch in

einem einstufigen Prozess generiert werden. Dabei werden zwei Laserstrahlen so überlagert, dass diese interferieren und so ein räumlich modulierter Energieeintrag ins Material stattfindet [130,181,182].

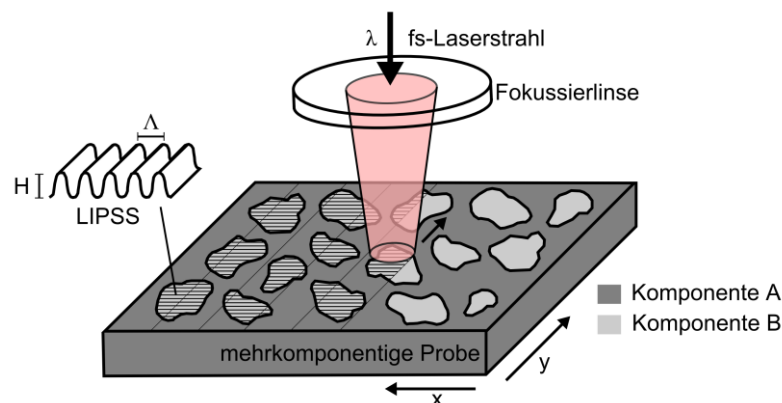


**Abbildung 10:** Schematische Darstellung möglicher, selektiver Strukturierungsmethoden mit LIPSS über verschiedene Scanstrategien des Lasers und dazugehörige REM-Aufnahmen der resultierenden, selektiv veränderten Oberflächentopographie.

Die zuvor genannten Scanstrategien sind für die Werkstoffgruppen der Metalle, Halbleiter, Polymere und Keramiken sehr gut beschrieben und durch eine Vielzahl an Publikationen untersucht [5,10,12,13,16,21,44,58,183]. Auf Glasoberflächen hingegen sind Flächen und hierarchische Strukturierungen kaum erforscht [115,116] Experimentell gezeigt wurden stattdessen Einzelpunktmatrizen, flächige punktartige Strukturen und flächige

Strukturierungen mit deutlichen Oberflächendefekten [50,85,117,184,185]. Schwierigkeiten bei der homogenen LIPSS-Strukturierung großer Oberflächenbereiche auf Glas werden hauptsächlich durch die stark nichtlinearen Absorptionsprozessen und der damit verbundenen unkontrollierten Ablation der Oberfläche während der Laserbearbeitung verursacht. Abhilfe könnte hierbei einerseits die Wahl der genutzten Laserwellenlänge schaffen, um die Wahrscheinlichkeit der Multiphotonenabsorption zu erhöhen und somit einen besseren Energieeintrag in das Glasmaterial bewirken zu können. Eine weitere Möglichkeit stellt das Aufbringen eines dünnen Metallfilms auf die Oberfläche dar. Auf diese Weise kann die Ablationsschwelle deutlich reduziert und durch Effekte wie Schutzschichtwirkung, Prägeeffekte und Elektronen-Phononen-Übertrag homogenere LIPSS erzeugt werden [32,33,186-190].

Eine weitere Möglichkeit, Materialoberflächen selektiv mit LIPSS zu strukturieren, besteht darin, das Ausgangsmaterial so zu gestalten, dass eine mehrkomponentige Kompositoberfläche entsteht und diese materialbasiert verändert werden kann. Abbildung 11 zeigt schematisch solch einen selektiven Strukturierungsprozess, bei dem die Oberfläche mit einem Linienversatz  $\Delta x$  zeilenweise abgefahren wird und nur auf der Komponente B LIPSS erzeugt werden.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses eines mehrkomponentigen Komposits bei dem die Komponente B selektiv mit LIPSS modifiziert wird.

Für die Anwendung der Methode müssen sich die Phasen makroskopisch klar voneinander abtrennen, sodass keine Mischphasen entstehen. Besitzen die jeweiligen Phasen des

Komposites unterschiedliche Ablationsschwellen, beispielsweise durch eine unterschiedliche elektronische Struktur (Leiter, Halbleiter, Dielektrika), kann dieser Komposit selektiv modifiziert werden. In der Folge wird nur eine Komponente mittels LIPSS strukturiert. Somit sind neuartige funktionelle Materialoberflächen mit herausragenden Eigenschaften möglich. Im Sinne der Selektivität erlaubt die Methode, Komponentenbestandteile zu modifizieren, die deutlich kleiner sind als der eigentliche Fokusbereich des Laserstrahls.

## 3 Experimentelle Durchführung

### 3.1 Probenübersicht und Präparation

Für die Laserstrukturierung wurden sowohl einkomponentige als auch mehrkomponentige Proben selektiv modifiziert. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind alle genutzten Proben, Zusammensetzungen, die jeweiligen selektiven Strukturierungsarten und die resultierenden modifizierten Oberflächeneigenschaften zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Probenübersicht mit der Zusammensetzung, der selektiven Strukturierungsart und den resultierenden Eigenschaftsänderungen nach fs-Laserbestrahlung.

Proben	Zusammensetzung	selektive Strukturierungsart	resultierende Eigenschaftsänderung
Quarzglas	SiO <sub>2</sub> ≥ 99,98%	Scanprozess: Fläche, hierarchisch	Benetzung optische Eigenschaften
Metall-Keramik-Komposit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Nb 78,3-1,7-20 vol.%	Materialbasiert: Metallphase (Nb)	Benetzung Tribologie
Metall-Halbleiter-Komposit	Ag-Si 66,7-33,3 vol.%	Materialbasiert: Halbleiterphase (Si)	Benetzung

Als einkomponentiges Probenmaterial wurde kommerziell erhältliches Quarzglas (GVB, Deutschland) bestehend aus natürlichem Quarz mit einer Reinheit von  $\geq 99,98\%$  genutzt. Dieses wurde vom Hersteller beidseitig geschliffen und mechanisch auf Schauglasqualität poliert. Sowohl vor der Laserstrukturierung als auch vor jeder Charakterisierung wurden die Glasproben im Ultraschallbad für 15 min zunächst mit Aceton anschließend mit Isopropanol gereinigt und abschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die Probenaufbewahrung erfolgte unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur. Glasproben, auf denen selektiv Flächen mit LIPSS aufgebracht wurden, erfuhren vor der Laserstrukturierung eine PVD-Beschichtung (Physical Vapour Deposition) (Sputter Coater S150B, Edwards,

Großbritannien) mit einer Goldschicht. Hierfür wurden die Proben in der Beschichtungskammer platziert, diese mittels Vakuumpumpen evakuiert und mit Argon kontrolliert auf  $10^{-2}$  mbar befüllt. Die Goldschichtdicke wurde über verschiedene Beschichtungszeiten zwischen 30 s und 540 s definiert eingestellt.

Als mehrkomponentige Materialien wurde ein Metall-Keramik- und ein Metall-Halbleiter-Komposit verwendet. Der Metall-Keramik-Komposit besteht aus einer Aluminiumoxid-Zirkonoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) Keramikmatrix und einer metallischen Verstärkungsphase aus Niob (Nb). Er wurde aus einem Mischungsverhältnis von 78,3 vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,7 vol.%  $\text{ZrO}_2$  und 20 vol.% Nb von einem Kooperationspartner hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Charakterisierung des Komposits kann in Bartolomé *et al.* [191] gefunden werden und wird im Folgenden nur kurz zusammengefasst. Die Bestandteile des Komposits wurden mit Hilfe von destilliertem Wasser und alkalifreiem Polyelektrolyt als Tensid gemischt. Anschließend erfolgte eine Homogenisierung unter Verwendung von Zirkonoxidkugeln in einem Polyethylenbehälter bei 150 U/min für 24 h. Nach der Trocknung bei  $90^\circ\text{C}$  für 12 h wurden die Pulver im Achatmörser gemahlen und durch ein  $75\ \mu\text{m}$  Sieb getrieben. Abschließend wurden die Pulver bei  $1500^\circ\text{C}$  für 1 h unter Argon-Atmosphäre heißgepresst.

Die detaillierte Herstellung und Gefügeanalyse des Metall-Halbleiter-Komposits, der aus einer Silbermatrix (Ag) mit einzelnen Siliziumphasen (Si) besteht, ist in Weber *et al.* [192] zu finden. Der Komposit wurde aus einer induktiv geschmolzenen Ag-Si Legierung mit einer Zusammensetzung von 33,3 vol.% Si und 66,7 vol.% Ag hergestellt. Diese eutektische Legierung zeichnet sich durch mikroskalige Si-Phasen und ein sehr fein verteiltes, irregulär geformtes eutektisches Gefüge aus. Durch eine Wärmebehandlung bei  $1010^\circ\text{C}$  und Abkühlen in zwei Schritten konnte ein finales Gefüge, bestehend aus einer reinen Ag-Matrix mit Si-Ausscheidungen, hergestellt werden. Beim ersten Abkühlschritt wurde die Probe mit 50 K/h bis knapp oberhalb der eutektischen Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  abgekühlt und für 84 h gehalten. Der zweite Abkühlschritt erfolgte mit einer Abkühlrate von 0,1 K/h bis auf Raumtemperatur. Die Wärmebehandlung erfolgte unter Argon-Atmosphäre und unter permanenter Rotation um Aggregation, Gravitationstrennung und

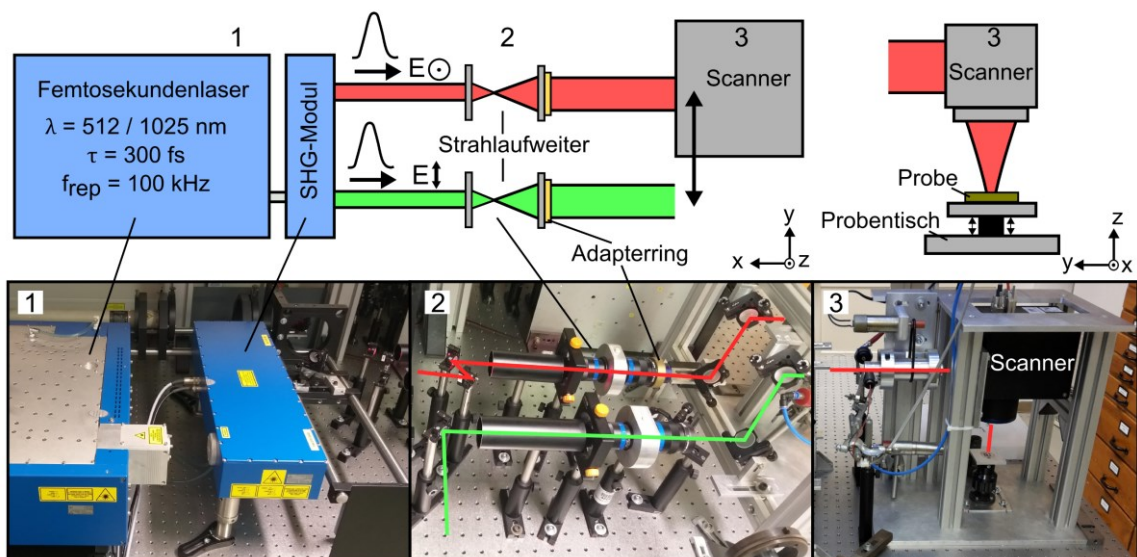
Oxidationsprozesse zu unterdrücken. Des Weiteren wurde eine Probe mit einer makroskopischen, mehrere Millimeter großen Ag-Si-Grenzfläche hergestellt. Hierfür wurde ein polierter Si-Kubus bei 1050°C in induktiv geschmolzenes Ag getaucht. Alle Proben wurden hinsichtlich des Schleifens, des Polierens, der Reinigung und der Lagerung analog zu den Glasproben behandelt und bearbeitet.

### 3.2 Lasermaterialbearbeitungsanlage

Für die Oberflächenstrukturierung der zu bearbeitenden Materialien wurde die linear polarisierte Laserstrahlung (Abbildung 13a) eines dioden-gepumpten, scheibenbasierten UKP-Lasers (JenLas D2.fs, Jenoptik, Deutschland) mit einer Pulsdauer von  $\tau = 300$  fs (Halbwertsbreite) genutzt (Abbildung 12). Als aktives Medium diente dabei ein Ytterbium-dotierter Yttrium-Kalium-Wolframatkristall (Yb:YKW), der eine fundamentale Laserwellenlänge  $\lambda = 1025$  nm im IR-Bereich emittiert. Diese Wellenlänge konnte zusätzlich über eine Frequenzverdoppelung (second harmonic generation, SHG) mittels SHG-Kristall auf  $\lambda = 512$  nm (VIS-Bereich) verändert werden. Neben dem kontinuierlichen Impulsbetrieb konnten mittels eines integrierten akusto-optischen Modulators Einzelpulse oder definierte Pulszüge (Bursts) selektiert werden. Die Pulsfolgefrequenz  $f_{\text{rep}}$  wurde auf 100 kHz festgelegt. Über einen zusätzlichen externen Pulsverzögerungsgenerator (PDG 204, Scientific Instruments, Deutschland) konnte für bestimmte Experimente die Pulsfolgefrequenz auf 1 kHz reduziert werden, ohne dass Leistungsänderungen auftraten. Hierfür wurden Pulse selektiv aus dem Pulszug entnommen. Mittels Spiegel wurde der Laserstrahl vom Laserausgang zur Bearbeitungsstation geführt. Zur Strahlformung wurde ein Teleskop (BEX 2x-10x, Jenoptik, Deutschland) genutzt. Hiermit wurde der Ausgangsstrahl auf den 5-fachen Durchmesser aufgeweitet, um die Apertur des Scanners mit Fokussieroptik optimal auszunutzen und dadurch kleinere Fokusbereiche zu erreichen (Abbildung 12). Nach der Strahlaufweitung konnten verschiedene optische Bauelemente eingebracht werden, um so beispielsweise die lineare Polarisation über Verzögerungsplatten ( $\lambda/2$ -Plättchen) zu verändern. Im weiteren Verlauf wurde der Laserstrahl in einen Galvanoscanner (IntelliScan14, Scanlab, Deutschland) eingekoppelt und durch ein F-Theta Objektiv (JENar, Jenoptik, Deutschland) mit einer Brennweite



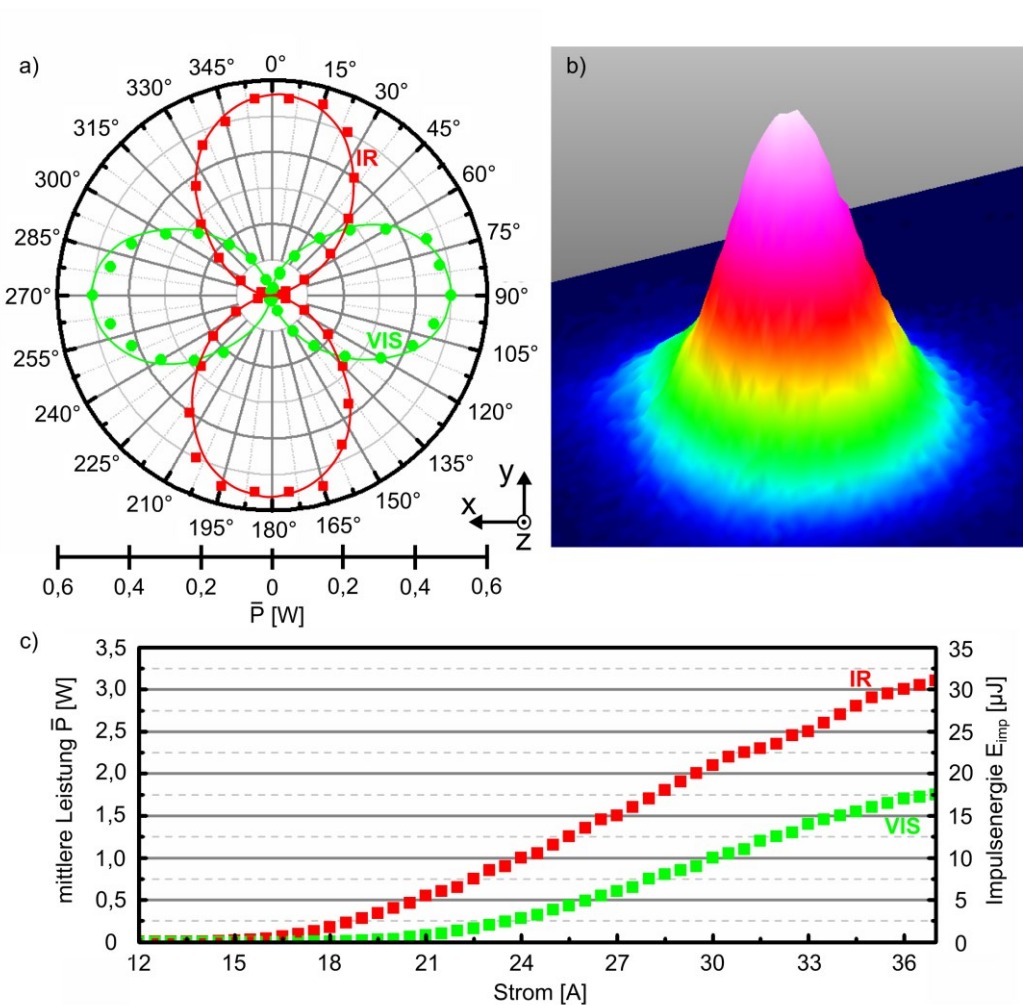
$f_{L,IR} = 100 \text{ mm}$  bzw.  $f_{L,VIS} = 90 \text{ mm}$  auf das zu bearbeitende Probenmaterial fokussiert. Mittels des Scansystems war es möglich, ein Bearbeitungsfeld von  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  in x- und y-Richtung abzufahren. Der Einfallswinkel der Laserstrahlung auf das Probenmaterial konnte dabei zu  $\sim 90^\circ$  angenommen werden. Über die zugehörige Scansoftware wurde die Scangeschwindigkeit  $v$  bis maximal  $5 \text{ m/s}$  und die Linienversätze  $\Delta x$  und  $\Delta y$  beim unidirektionalen Abfahren der Probenoberfläche auf minimal  $1 \mu\text{m}$  eingestellt. Die Fokusslage auf der Materialoberfläche wurde mit Hilfe einer  $\mu\text{m}$ -präzisen manuellen z-Achse eingestellt. Zusätzlich wurden die Proben über Abstandshalter frei gelagert, um so Kontaminationen und mögliche Rückreflexe der Laserstrahlung vom metallischen Bearbeitungstisch zu verhindern.



**Abbildung 12:** Experimenteller Versuchsaufbau zur Strukturierung von Materialoberflächen. Bereich 1: Lasersystem, Bereich 2: Strahlführung und -formung, Bereich 3: Bearbeitungszone mit Hilfe eines Scanners.

Der emittierte Laserstrahl des UKP-Lasers zeichnete sich durch ein gaußförmiges Strahlprofil ( $M^2 \sim 1,08$ ) aus, das mittels einer Strahlprofilkamera (BC106N-VIS/M, Thorlabs, USA) verifiziert werden konnte (Abbildung 13b). Der Strahldurchmesser  $2w_f$  liegt in Abhängigkeit der genutzten Wellenlänge im Bereich von  $13 - 30 \mu\text{m}$  ( $1/e^2$ -Intensität) und wurde über das Verfahren nach Liu ermittelt [193]. Hierbei werden durch Punkt-Struktu-

rierungen mit unterschiedlichen Laserfluenzen die resultierenden Durchmesser der Ablationssspots vermessen. Anschließend werden die quadratischen Durchmesser als Funktion der genutzten Impulsenergie aufgetragen und über eine lineare Regression  $2w_f$  und die Ablationsschwelle des Materials errechnet. Zur Leistungscharakterisierung der Laserstrahlung am Bearbeitungsort wurde ein kalorimetrischer Leistungsdetektor (Laser Power Meter, Ophir, Israel) genutzt und unter der Scaneinheit platziert (Abbildung 13c).



**Abbildung 13:** Charakterisierung der Laserstrahlung a) lineare Polarisation der IR- (rot) und VIS- (grün) Laserstrahlung. b) Gaußförmiges Strahlprofil. c) Mittlere Leistung und Impulsenergie in Abhängigkeit des Pumpstroms für die beiden verfügbaren Laserwellenlängen ( $\lambda_{IR} = 1025$  nm,  $\lambda_{VIS} = 512$  nm) bei einer Pulsfolgefrequenz von 100 kHz.

Die Impulsenergie wird in Zusammenhang mit dem jeweils ermittelten Strahldurchmesser  $2w_f$  gesetzt und die resultierende Laserfluenz  $F$  gemäß Gleichung 19 errechnet [101]:

$$F = \frac{2E_{\text{imp}}}{\pi w_f^2} \quad (19)$$

Die Bestimmung und Kontrolle der verwendeten Pulsanzahl  $N$  erfolgt im Fall einzelner Punkte über die Scan- bzw. Lasersoftware. Bei Linien-Strukturierungen [101], Flächen-Strukturierungen [101] und hierarchischen Strukturierungen können die effektiven Pulsanzahlen wie folgt berechnet werden:

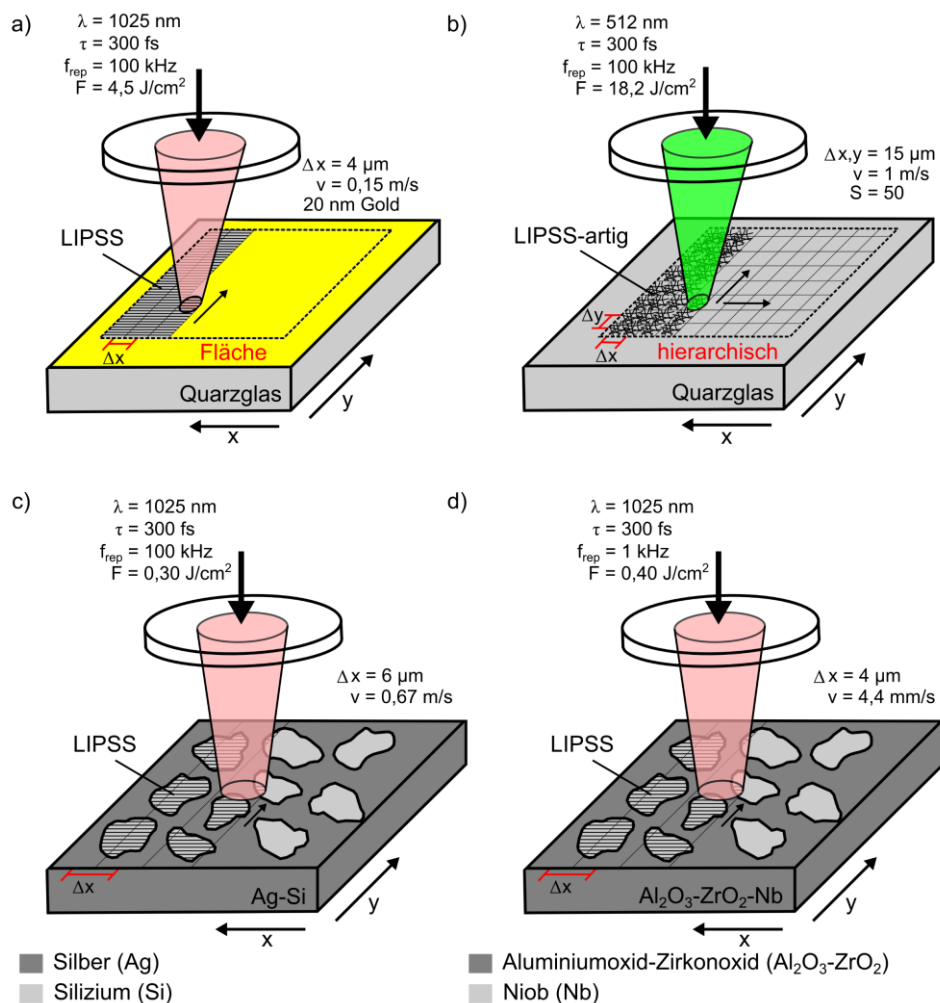
$$N_{\text{Linie}} = \frac{2w_f f_{\text{rep}}}{v} \quad (20)$$

$$N_{\text{Fläche}} = \frac{\pi w_f^2 f_{\text{rep}}}{v \Delta x} \quad (21)$$

$$N_{\text{Hier.}} = \frac{\pi w_f^2 f_{\text{rep}} 2S}{vb} \quad (22)$$

Bei der Flächen-Strukturierung muss der unidirektionale Linienversatz  $\Delta x$  einbezogen werden und im Falle der hierarchischen-Strukturierung ist zusätzlich der Linienversatz  $\Delta y$  zu berücksichtigen. Der bei der rasterförmigen Scanmethode häufig verwendete äquidistante Versatz ( $\Delta x = \Delta y$ ) wird als Rasterparameter  $b$  zusammengefasst.  $S$  gibt die Anzahl der Überläufe bzw. Wiederholungen des Scanprozesses an und geht mit einem Faktor 2 für die jeweiligen Scanrichtungen ein. Die hier aufgeführten Berechnungen der Pulsanzahl und der Laserfluenz besitzen Gültigkeit für gaußförmige Strahlprofile.

Eine Übersicht der Strukturierungsmethoden, Laserparameter und der verschiedenen Probenmaterialien sind in Abbildung 14 zusammengefasst.



**Abbildung 14:** Schemata der Strategien zur selektiven Funktionalisierung verschiedener Proben mit LIPSS. a) Flächen-Modifizierung und b) hierarchische-Funktionalisierung auf Quarzglas. Materialbasierte selektive LIPSS-Strukturierung auf c) Ag-Si Komposit und d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$  Komposit.

### 3.3 Charakterisierung der Oberflächentopographie

Zur Untersuchung der Materialoberflächen vor und nach der Laserstrukturierung wurden verschiedene Bildgebungs- und Oberflächenanalysemethoden verwendet. Hierbei wurde für makroskopische Untersuchungen ein hochauflösendes Lichtmikroskop (LM) (Eclipse L200, Nikon, Japan) mit verschiedenen Objektiven (100x - 1000x) genutzt. Übersichtsaufnahmen der Oberfläche konnten mittels eines Stereomikroskops (SM) (MZ 8, Leica,

Deutschland) angefertigt werden. Für die Auswertung der Oberfläche im Mikrometerbereich wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) (Sigma VP, Zeiss, Deutschland; EVO 40, Zeiss, Deutschland) angewendet. Hierbei wurde je nach Leitfähigkeit des Probenmaterials mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen im Bereich von 5 kV bis 20 kV und mit einem Sekundärelektronen-Detektor gearbeitet. Rauigkeitsuntersuchungen, Schichtdickenanalysen sowie dreidimensionale Bildgebung wurden über Weißlichtinterferenzmikroskopie (WLIM) (CCI, Taylor Hobson, England) und taktile Profilometrie (Form Taylsurf 2, Taylor Hobson, England) angefertigt. Zusätzlich konnten die Rauigkeitsparameter wie arithmetischer Mittenrauwert  $R_a$ , Rauigkeitsfaktor  $r$ , Periode  $\lambda$  und Modulationshöhe  $H$  der generierten Nanostrukturen auf der Materialoberfläche über Rasterelektronenmikroskopie (AFM) (NanoWizard 4, JPK Instruments, Deutschland) charakterisiert werden. Bei den AFM-Messungen wurde mit einer Silizium-Messspitze mit einem Radius von  $\sim 2$  nm (SNL-A/B, Bruker, USA) im Kontaktmodus (QI-Mode) gemessen. Dabei wurde mit Federkonstanten im Bereich von 0,12 - 0,35 N/m und Resonanzfrequenzen von 20 - 60 kHz gearbeitet. Die Periode  $\lambda$  der LIPSS wurde zusätzlich über "ImageJ" sowie über eine 2D-Fast Fourier Transformation (2D-FFT) mit Hilfe der Software "Gwyddion" [194] aus den REM-Aufnahmen bestimmt. Mittels dieser Methoden konnten auch die für die Berechnung des Kontaktwinkels  $\Theta^W$  nach Wenzel (Gleichung 15) erforderlichen Größen  $R_a$  und  $r$  ermittelt werden.

### 3.4 Charakterisierung der Oberflächenchemie

Zur chemischen Oberflächencharakterisierung wurden verschiedene qualitative und quantitative Analysemethoden eingesetzt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) (Oxford EDX System) in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV wurde genutzt, um qualitative Aussagen über die Oberflächenchemie treffen zu können. Dabei wurde mit einer Aperturblende von 60  $\mu\text{m}$  und einem Arbeitsabstand von 10 mm gearbeitet. Zur weiteren Analyse der Oberflächenchemie wurde Raman-Spektroskopie (Senterra, Bruker, USA) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 785$  nm und einer Leistung von 100 mW eingesetzt. Dabei wurde ein 100x

Objektiv und ein thermoelektrisch gekühlter CCD Detektor verwendet. Die Auflösungsrate wurde auf  $2 - 3 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Quantitative chemische Oberflächenanalysen wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in einem Multiproben UHV-System (Scienta Omicron, Deutschland) mit monochromatischer Röntgenquelle (Aluminium (Al)  $K_{\alpha}$ ) und einem Elektronenanalysator (Argus CU) mit einer Energieauflösung von 0,6 eV angefertigt. Um Aufladungseffekte zu unterdrücken, wurde während der Messung eine Ladungskompensation mittels einer Elektronenstrahlkanone (NEK150, Staib, Deutschland) durchgeführt.

### 3.5 Silanisierung der Glasoberflächen

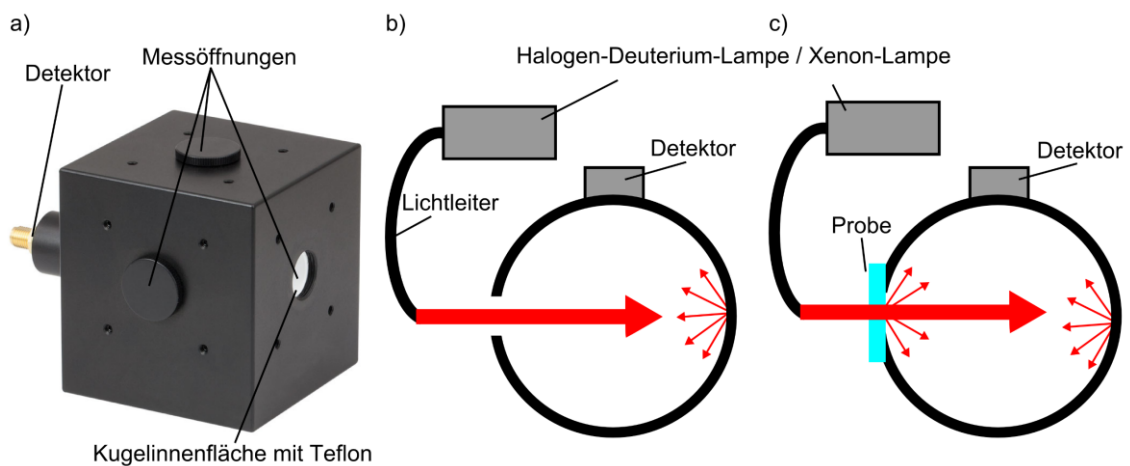
Um die Oberflächeneigenschaften im Anschluss an die Laserstrukturierung weiter zu modifizieren, wurde ein Silanisierungsverfahren mittels Gasphasenabscheidung verwendet. Als Silan wurde ein Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (Carl Roth, Karlsruhe, Germany) genutzt. Hierfür wurde die zu modifizierende Probe in einem Exsikkator gelagert. Anschließend wurde mit einer Eppendorf Pipette ein 100  $\mu\text{l}$  Tropfen Silan neben die Probe gebracht. Über eine Vakuumpumpe wurde für 15 bis 30 min, je nach erzeugter Oberflächentopographie der Probe, Vakuum erzeugt und das Silan über die Gasphase abgeschieden. Die Proben verblieben dann für weitere 15 min im geschlossenen Exsikkator. Im Anschluss wurden die Proben zur besseren Vernetzung und Oberflächenbindung des Silans in einem Ofen (LM-312.27, Linn High Therm, Deutschland) bei  $75^{\circ}\text{C}$  bzw.  $100^{\circ}\text{C}$  für 2 h bzw. 5 h behandelt.

### 3.6 Analyse der funktionellen Oberflächeneigenschaften

#### 3.6.1 Optische Eigenschaften

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften wurde eine Ulbrichtkugel (IS236A-4, Thorlabs, USA) genutzt (Abbildung 15). Mit dieser kann je nach Positionierung der Probe in bzw. an der Ulbrichtkugel die Messung präzise durchgeführt werden. Im Fall der mo-

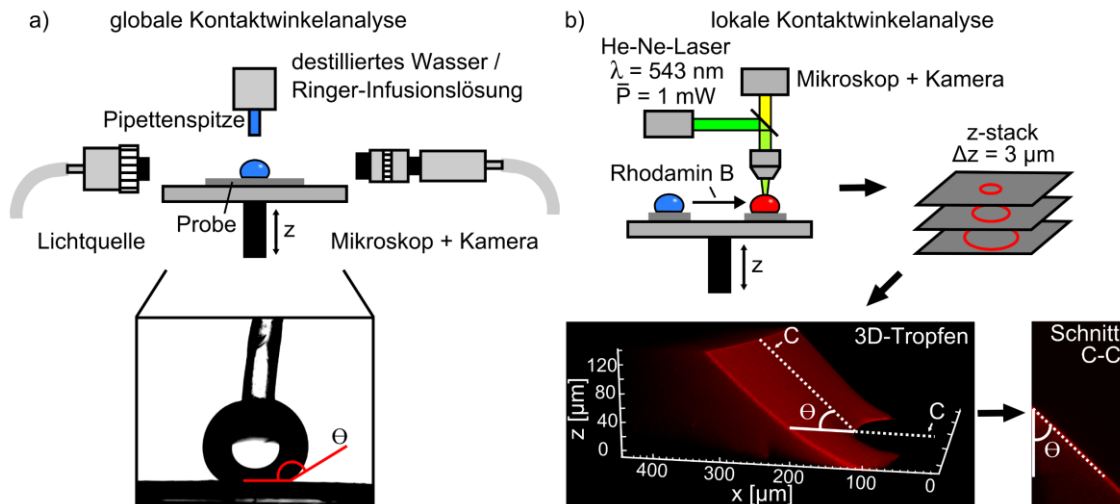
difizierten Glasproben wurde die Transmission als wichtigste optische Eigenschaft charakterisiert. Als Strahlungsquelle diente weißes unpolarisiertes Licht einer Halogen-Deuterium Lampe (Tidas, J&M Analytik, Deutschland) bzw. einer Xenon Lampe (Tunable PowerArc Illuminator, Optical Building Blocks, USA). Letztere liefert eine deutlich höhere Strahlungsintensität, weshalb das Messsignal ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis liefert. Mit Hilfe eines Detektors (Maya2000 Pro, Ocean Optics, USA) wurden im Wellenlängenbereich von 400 - 1000 nm die jeweiligen Glasproben vermessen. Hierzu wurde zuerst eine Referenzmessung der mit Teflon beschichteten Ulbrichtkugel ohne Probe durchgeführt (Abbildung 15b). Anschließend erfolgte die eigentliche Transmissionsmessung, indem die Probe am Eingang der Kugel platziert wurde (Abbildung 15c). Dabei wurden 30 - 1000 Messwiederholungen und Integrationszeiten von 10 bis 1000 ms verwendet. Zusätzlich wurden Photographien zur Veranschaulichung der resultierenden Transparenz angefertigt.



**Abbildung 15:** a) Darstellung der verwendeten Ulbrichtkugel zur Messung der optischen Eigenschaften. Schematische Darstellung der b) Referenzmessung und c) Transmissionsmessung mit Hilfe der Ulbrichtkugel.

### 3.6.2 Benetzungseigenschaften

Die globalen Benetzungseigenschaften wurden mit Hilfe eines Kontaktwinkelanalysegerätes (Drop-Shape-Analyzer 10 Mk2, Krüss, Deutschland) im Modus des aufliegenden Tropfens (sessile drop) analysiert (Abbildung 16a). Hierfür wurden über die Pipettenspitze verschiedene Tropfenvolumina im Bereich von 2,4  $\mu\text{l}$  bis 10  $\mu\text{l}$  eingestellt und der Tropfen im Profil vermessen. Als Messflüssigkeit diente destilliertes Wasser sowie für potentielle biologische Anwendungen eine Ringer-Infusionslösung (Ecoflac Plus, B. Braun Melsungen, Deutschland) mit einer Elektrolytzusammensetzung von 147  $\text{Na}^+$  mmol/l, 4  $\text{K}^+$  mmol/l, 2,2  $\text{Ca}^{2+}$  mmol/l und 156  $\text{Cl}^-$  mmol/l. Bei mehrphasigen Proben mit unterschiedlichen Benetzungszuständen der einzelnen Phasen, ist die klassische globale Analyseverfahren fehlerbehaftet, weshalb eine lokale Kontaktwinkelanalyse mit Hilfe eines konfokalen Laserscanning-Mikroskops (CLSM) (510 Meta, Zeiss, Deutschland) gemäß Wu *et al.* [195] durchgeführt wurde (Abbildung 16b).



**Abbildung 16:** Darstellung der Messprinzipien zur a) klassischen globalen und b) lokalen Kontaktwinkelbestimmung gemäß Wu *et al.* [195].

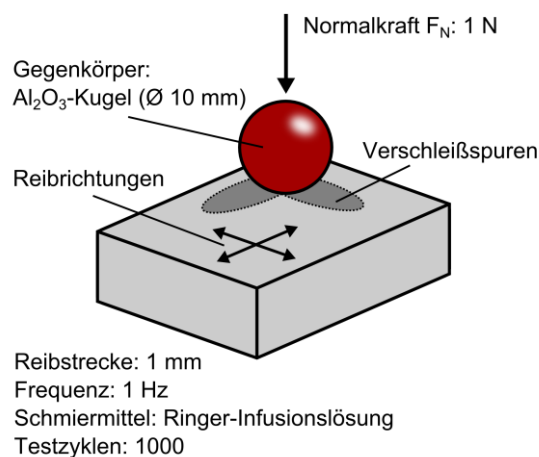
Hierbei wurde destilliertes Wasser mit dem Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B (81-88-9, Carl Roth, Deutschland) mit einer Konzentration von 0,84  $\mu\text{mol/l}$  angefärbt. Unter Anregung des Fluoreszenzfarbstoffs mit einem He-Ne-Laser bei einer Wellenlänge  $\lambda = 543 \text{ nm}$  und einer mittleren Leistung  $\bar{P} = 1 \text{ mW}$  wurden mittels des CLSM z-Stacks



im Abstand von  $\Delta z = 3 \mu\text{m}$  aufgenommen und daraus dreidimensionale Tropfenaufnahmen mit einer Höhe von bis zu  $155 \mu\text{m}$  angefertigt. Um eine ausreichende laterale wie vertikale Auflösung zu ermöglichen, wurde mit einem 20x Objektiv gearbeitet und Messfelder von  $450 \times 450 \mu\text{m}^2$  generiert. Über Querschnitte am Tropfenprofil parallel zur  $zx$ -Ebene konnten die lokalen Kontaktwinkel je nach Komponentenphase ermittelt werden. Beide Benetzungsanalysen fanden jeweils unmittelbar im Anschluss an die Laserstrukturierung statt. Tropfenbewegungen auf der modifizierten Probenoberfläche wurden mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera (Phantom V7.3, Vision Research, USA) dokumentiert.

### 3.6.3 Tribologische Eigenschaften

Die Analyse von tribologischen Eigenschaften, wie der Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $\mu$ , unterliegt einer Vielzahl von verschiedenster Testbedingungen am Tribometer [20]. Je nach Geometrie der jeweiligen Prüfkörper werden verschiedene Kontaktflächen und -drücke erreicht. Zur Analyse des Reibungskoeffizienten  $\mu$  der selektiv strukturierten Kompositoberflächen wurde ein tribologischer Test mit reziprokem Gleiten (reciprocating sliding tribological test, RSTT) an einem Tribometer mit einer Kugel-Scheiben Konfiguration [196] im Mischreibungsregime durchgeführt (Abbildung 17).



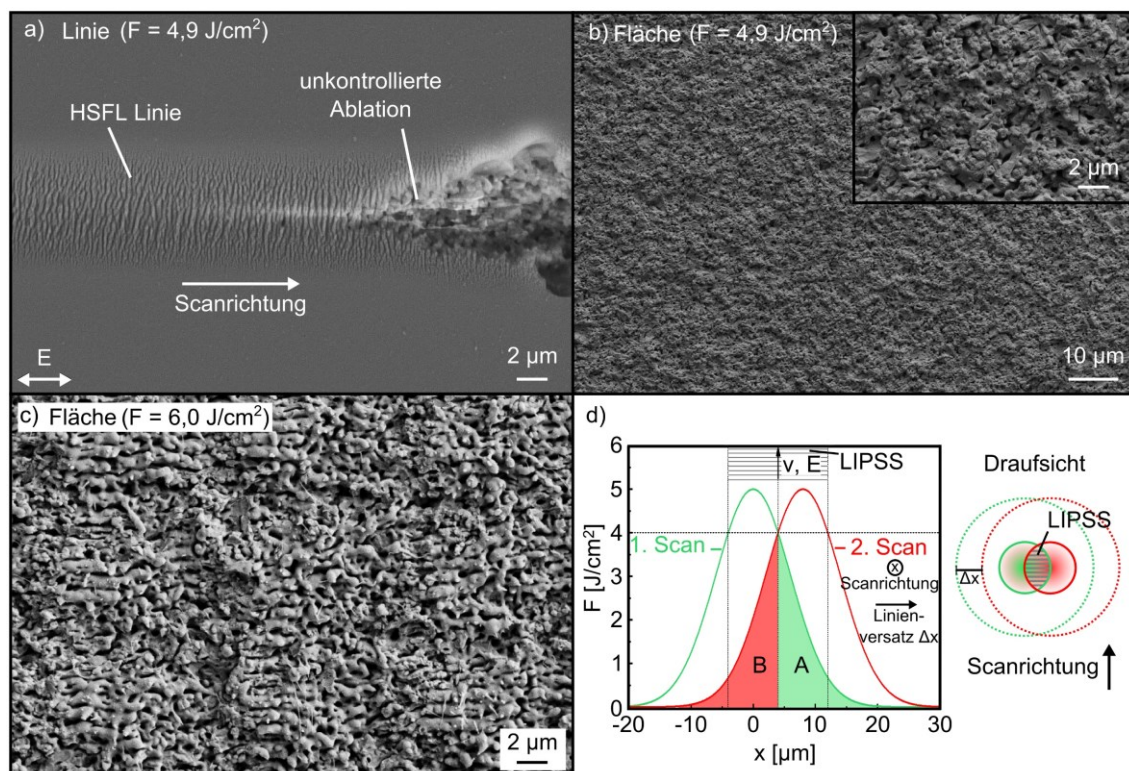
**Abbildung 17:** Schematische Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $\mu$ .

Als Scheibe diente hierbei die zu analysierende Probe, als Kugel wurde eine polierte Aluminiumoxidkugel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer arithmetischen Mittenrauigkeit  $R_a = 10$  nm verwendet. Die Proben wurden unter einer Normalkraft  $F_N = 1$  N mit einer linearen Reibstrecke von 1 mm und einer Frequenz von 1 Hz geprüft. Um das Reibungsverhalten im Hinblick auf potenzielle medizinische Anwendung zu simulieren/analysieren, wurde als Schmiermittel eine Ringer-Infusionslösung verwendet. Um eine Vergleichbarkeit mit der Literatur herzustellen, wurden pro Probe jeweils 1000 Zyklen gemessen. Die Analyse erfolgte dabei in unterschiedlichen Richtungen in Bezug zur Ausrichtung der LIPSS und zur Orientierung der Probe bei Raumtemperatur unter normaler Luftatmosphäre und -feuchtigkeit. Nach den Reibversuchen wurden die Proben im Ultraschallbad mit Waschbenzin gereinigt und die Reibspuren mikroskopisch analysiert.

## 4 Selektive Funktionalisierung von Glasoberflächen

In diesem Kapitel wird die selektive LIPSS-basierte Flächen- und hierarchische Funktionalisierung von Quarzglasoberflächen diskutiert. Durch die Wahl der Laserparameter und Scanstrategien werden verschiedene selektive Oberflächentopographien mit multifunktionalen Eigenschaften demonstriert.

Abbildung 18 fasst am Beispiel von Quarzglasoberflächen die Ergebnisse der Bestrahlung mit der IR-Wellenlänge  $\lambda = 1025$  nm unter Verwendung des Scanregimes der Linien bzw. Flächen.



**Abbildung 18:** REM-Aufnahmen strukturierter Quarzglasoberflächen ohne Verwendung einer zusätzlichen Goldschicht. a) Linie mit  $F = 4,9 \text{ J/cm}^2$  und  $v = 0,15 \text{ m/s}$ . b) Fläche mit  $F = 4,9 \text{ J/cm}^2$ ,  $v = 0,15 \text{ m/s}$  und  $\Delta x = 4 \mu\text{m}$  und c) Fläche mit  $F = 6,0 \text{ J/cm}^2$ ,  $v = 0,15 \text{ m/s}$  und  $\Delta x = 12 \mu\text{m}$ . Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt. d) Schematische Darstellung der Energieverteilung beim linearen Scanprozess mit einem Linienversatz  $\Delta x$  unter Verwendung eines Gauß'schen Strahlprofils.

Aus Abbildung 18a wird deutlich, dass es zwar prinzipiell möglich ist, eine einzelne Linie mit HSFL bei einer Scangeschwindigkeit von  $v = 0,15 \text{ m/s}$  und einer Laserfluenz von  $F = 4,9 \text{ J/cm}^2$  zu erzeugen. Der Ablationsprozess geht jedoch von der angestrebten, geordneten HSFL-Erzeugung in eine unkontrollierte Ablation über, wodurch die Materialoberfläche deutlich abgetragen wird und periodischen Strukturen nicht mehr sichtbar sind. Dieser unkontrollierte Abtrag wird ebenfalls bei einer flächigen Strukturierung mit gleichen Parametern sichtbar, wobei der Laserstrahl mit einem Linienversatz  $\Delta x$  und gleichbleibender Laserfluenz über die Oberfläche geführt wird (Abbildung 18b). Die bereits strukturierten Oberflächenbereiche werden erneut bestrahlt, der Laserstrahl wird stärker absorbiert und die Glasoberfläche wird abgetragen. Das Resultat ist eine unregelmäßig raue Oberfläche ohne periodische Strukturen. Bei einer Erhöhung der Laserfluenz und einem größeren Linienversatz (Abbildung 18c) werden nur stellenweise periodische Strukturen gebildet. Darüber hinaus sind Abplatzungen oder Aufschmelzungen anstelle großflächiger, periodischer Nanostrukturen sichtbar. Einer der Hauptfaktoren bei der großflächigen gezielten Aufbringung von LIPSS auf Glasoberflächen ist das stark nicht-lineare Absorptionsverhalten, das merklich von der genutzten Laserwellenlänge abhängt. Materialinhomogenitäten und -defekte, eine Kontamination der Oberfläche sowie Schwankungen der Pulsenergie führen folglich zu einem sehr engen Prozessfenster, in dem eine erfolgreiche Bearbeitung möglich ist. Das Strahlprofil des Lasers spielt bei der flächigen-Funktionalisierung ebenfalls eine wesentliche Rolle (Abbildung 18d). So entstehen LIPSS nur im hochintensiven Bereich des Gaußstrahls. Im dargestellten Fall beträgt die Ablationsbreite etwa  $8 \text{ }\mu\text{m}$ , obwohl der eigentliche Gaußstrahl einen Strahldurchmesser von  $2w_f = 22 \text{ }\mu\text{m}$  besitzt. Die Laserfluenz in den äußeren Bereichen des Gaußprofils ist nicht ausreichend für die Bildung der LIPSS, aber sie ist groß genug, um die Absorptionseigenschaften durch Inkubationseffekte zu verändern. Hierbei ist die Bildung von "self-trapped excitons" und Farbzentren zu berücksichtigen [179,197-199]. Die Laserenergie einer nachfolgenden Scanlinie (2. Scan (B)) koppelt durch die für eine homogene, flächige LIPSS-Bildung notwendige Überlappung der Strahlprofile dann stärker in die modifizierten Oberflächenbereiche des 1. Scans (A) ein, was folglich zu einer unkontrollierten Ablation führt (Abbildung 18d).

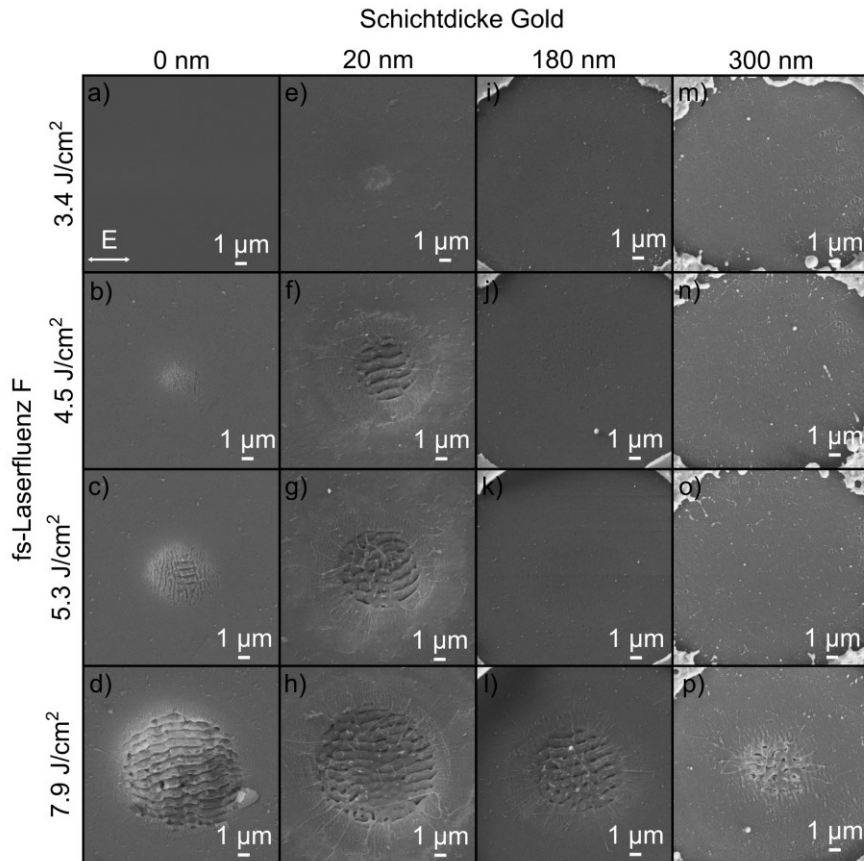
## 4.1 Oberflächentopographien

Die Problematik der unkontrollierten Ablation der Quarzglasoberfläche bei der Erzeugung von LIPSS im folgenden Kapitel unter Zuhilfenahme einer zuvor aufgetragenen, dünnen Goldschicht gelöst. Es wird eine sehr feine, homogene und großflächige Nanostrukturierung der Glasoberfläche mit LIPSS vorgestellt [200]. Weiterhin wird eine hierarchische Strukturierung bestehend aus einer mit LIPSS-artigen Nanostrukturen überlagerten Mikrostruktur vorgestellt, die mittels der VIS-Laserwellenlänge erzeugt wurde [201].

### 4.1.1 Flächen-Funktionalisierung

Für eine erfolgreiche selektive Flächen-Modifizierung in definierten Bereichen auf der Glasoberfläche mit homogenen LIPSS wurde eine zusätzliche dünne Goldschicht vor der Laserbearbeitung aufgebracht. Die Bearbeitung erfolgte mit der IR-Strahlung mit  $\lambda = 1025 \text{ nm}$  ( $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ). Um den Einfluss der Goldschicht auf den Bearbeitungsprozess beurteilen zu können, wurden zunächst einzelne Punkt-Strukturierung auf Quarzglas mit unterschiedlichen Laserfluenzen bei konstanter Pulszahl ( $N = 5$ ) und verschiedenen Goldschichtdicken zwischen 20 und 300 nm durchgeführt (Abbildung 19). In der ersten Spalte der REM-Aufnahmen ist die Quarzglasoberfläche ohne zusätzliche Goldschicht (Referenz) dargestellt. Bis zu einer Fluenz von  $3,4 \text{ J/cm}^2$  können keine sichtbaren Materialmodifikationen festgestellt werden. Bei sukzessiver Erhöhung der Fluenz bis  $7,9 \text{ J/cm}^2$  ist eine LIPSS-Bildung über HSFL mit einer Orientierung senkrecht zum E-Feldvektor bis hin zu LSFL mit einer parallelen Orientierung zum E-Feldvektor zu beobachten. Im Falle der  $\sim 20 \text{ nm}$  dünnen Goldschicht kann schon bei Fluenzen von  $F = 3,4 \text{ J/cm}^2$  eine Materialmodifikation des Quarzglases gezeigt werden. Bei einer Fluenz von  $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$  können LSFL beobachtet werden. Bei weiterer Erhöhung bis auf  $F = 7,9 \text{ J/cm}^2$  nimmt der mit LSFL strukturierte Flächenbereich zu. Simultan ist eine Zunahme der Schmelzbildung in Form von Schmelzfäden und glatten, unstrukturierten Bereichen in den intensitätsstarken Regionen erkennbar. Bei der Erhöhung der Goldschichtdicke auf 180 nm bzw. 300 nm wird deutlich, dass erst mit höheren Fluenzen eine

Bildung von LSFL erreicht wird und die strukturierten Flächenbereiche deutlich reduziert sind.

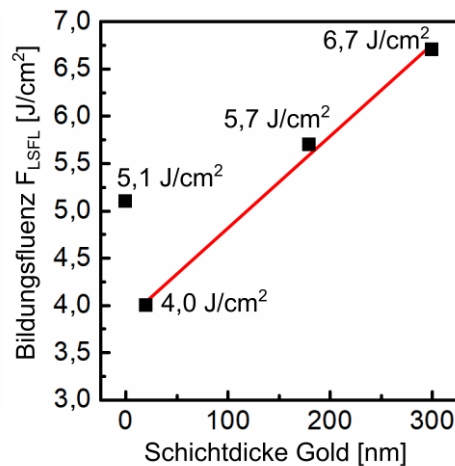


**Abbildung 19:** REM-Aufnahmen einzelner Ablationspunkte ( $N = 5$ ,  $\lambda = 1025$  nm,  $f_{\text{rep}} = 100$  kHz,  $\tau = 300$  fs) auf Quarzglas in Abhängigkeit von Laserfluenz und Goldschichtdicke. Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt.

Insgesamt bleiben sowohl die Orientierung der LIPSS zum E-Feldvektor als auch die resultierenden Perioden von HSFL ( $\Lambda \approx 200 - 500$  nm) und LSFL ( $\Lambda \approx 600 - 1000$  nm) durch die Goldschicht unverändert. Sie stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein (Abbildung 19) [23,25]. Insgesamt korrelieren die experimentellen Beobachtungen sehr gut mit den numerischen Studien zur LIPSS-Bildung an Quarzglas, die von Rudenko *et al.* durchgeführt wurden [81]. Die Autoren zeigten, dass die Interferenz unter der Oberfläche zwischen dem einfallenden Laserfeld und dem gestreuten Nahfeld (HSFL) bzw. Fernfeld (LSFL) der grundlegende Bildungsmechanismus ist. Beide LIPSS-Typen wer-

den daher in unterschiedlichen Regionen unterhalb der Oberfläche erzeugt. Folglich benötigen LSFL höhere Fluenzen, um die Strukturen durch einen erhöhten Abtrag der Materialoberfläche „freilegen“ zu können.

Abbildung 20 zeigt die Bildungsfluenz  $F_{LSFL}$  oberhalb derer in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke eine LSFL Bildung stattfindet. Die Daten wurden nach der Methode von Liu [193] aus einer repräsentativen Anzahl an Ablationspunkte ermittelt und bestätigen den Trend der REM-Aufnahmen. Die ermittelte Bildungsfluenz der LIPSS-Art der LSFL auf der Referenz Glasoberfläche von  $F_{LSFL} = 5,1 \text{ J/cm}^2$  stimmt mit Werten aus der Literatur überein [23]. Durch die Abnahme der Bildungsfluenz um 20 %  $F_{LSFL}$  von  $5,1 \text{ J/cm}^2$  auf  $4,0 \text{ J/cm}^2$  wird deutlich, dass die LIPSS-Erzeugung bei sehr dünnen Goldschichten (20 nm) bei niedrigeren Laserfluenzen im Vergleich zur ursprünglich Quarzglasoberfläche stattfindet (Abbildung 20). Bei Zunahme der Goldschichtdicke auf 180 nm erhöht sich die Bildungsfluenz auf  $5,7 \text{ J/cm}^2$ , was über der Schwelle der Referenz Quarzglasoberfläche liegt. Bei einer 300 nm Goldschicht erhöht sich  $F_{LSFL}$  auf  $6,7 \text{ J/cm}^2$  (Abbildung 20). Somit zeigt sich, dass bei dickeren Goldschichten die LIPSS-Bildung gehemmt wird. Ebenfalls konnte aus der Messung der Spotdurchmesser des Gauß'schen Strahlprofils mit  $2w_f = (22 \pm 0,5) \mu\text{m}$  berechnet werden.



**Abbildung 20:** Bildungsfluenz  $F_{LSFL}$  für die Entstehung von LSFL in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke.

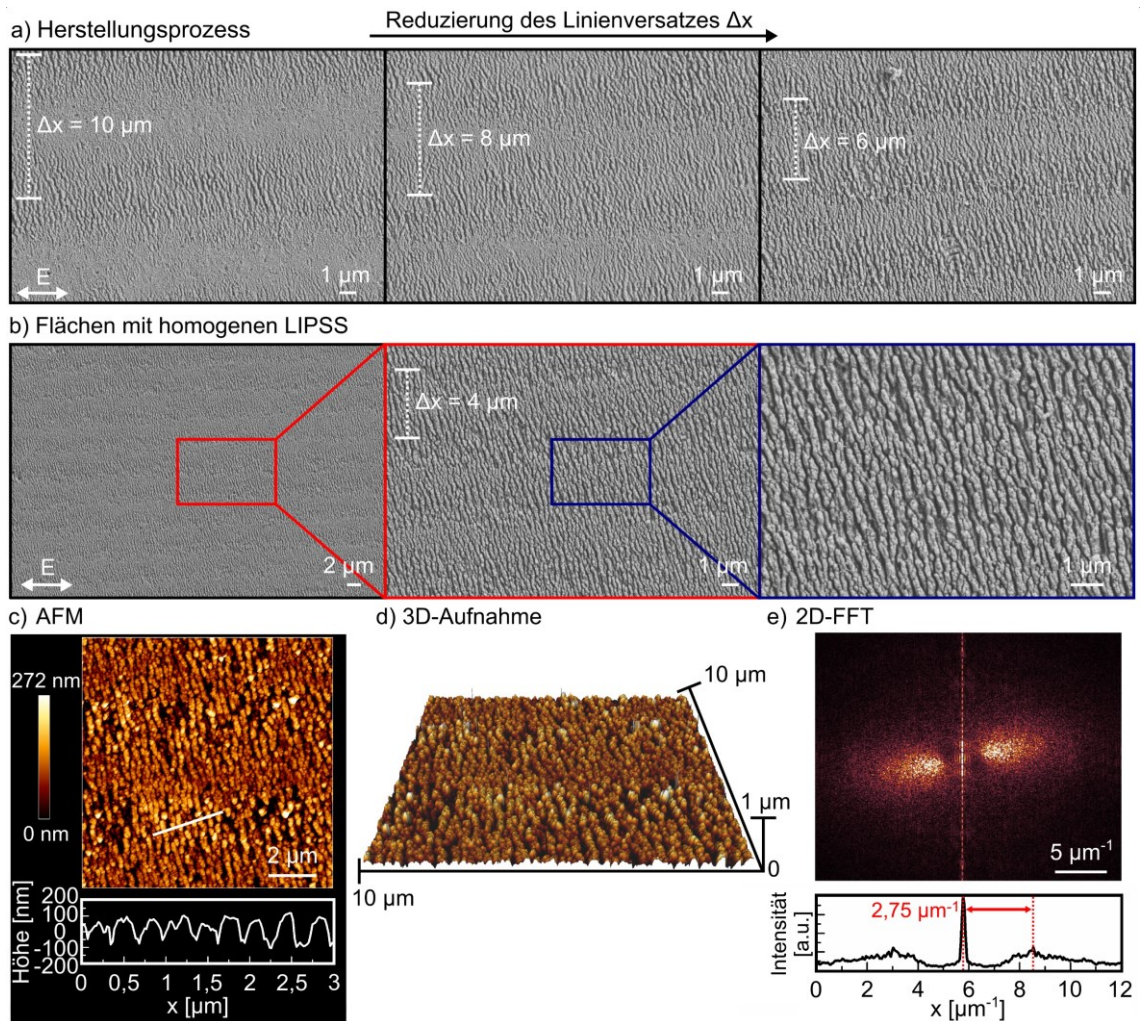
Eine Reduzierung der Bildungsfluenz bei der Lasermaterialbearbeitung mit Dünnschichten wurde ebenfalls von mehreren anderen Forschungsgruppen beschrieben [32,33,187,202]. Generell ist die Laserbearbeitung und die Laser-Materie-Wechselwirkung mit dünnen Schichten auf verschiedenen Substratmaterialien Gegenstand aktueller Forschung und es gibt viele zu berücksichtigende Einflussfaktoren [190,203-206]. Um den Einfluss dünner Metallfilme auf die LIPSS-Bildung zu erklären, müssen die optischen Eigenschaften der Goldschicht und ihr Ablationsverhalten genauer diskutiert werden. Bei  $\lambda = 1025 \text{ nm}$  beträgt der komplexe Brechungsindex von Gold  $n^* = n + i\kappa = 0,2277 + i6,4731$  [207], was einer dielektrischen Permittivität  $\varepsilon = n^{*2} = -41,85 + i2,95$  entspricht. Die optische Eindringtiefe  $l_\alpha$  kann gemäß Gleichung (5) auf  $l_\alpha \sim 12 \text{ nm}$  berechnet werden. Nach den Fresnelschen Formeln beträgt der Reflexionsgrad bei senkrechtem Einfall etwa 0,98. Der Abtrag dünner Goldschichten wurde bereits ausführlich mit verschiedenen Pulsdauern untersucht, wobei der Einfluss der Schichtdicke im Vordergrund stand [208-211]. Die entsprechenden Studien ergaben zwei verschiedene Bereiche: Für Schichtdicken unterhalb einer charakteristischen Eindringtiefe  $L_c$  der Pulsenergie in das Material steigt die Ablationsschwelle mit zunehmender Schichtdicke linear an. Bei Schichtdicken größer als  $L_c$  wird ein konstanter Wert erreicht, der dem von Gold als Bulkmaterial entspricht. Dabei wurde in der Studie von Krüger *et al.*  $L_c$  auf  $\sim 180 \text{ nm}$  bestimmt ( $\tau = 28 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 793 \text{ nm}$ , Bor-Kronglas) [209]. Im Allgemeinen hängt  $L_c$  von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung ab, die im Falle von Gold relativ gering ist [210]. Daraus folgend können sogenannte „heiße Elektronen“, die durch die eingebrachte Laserenergie angeregt werden, tief in das Material eindringen, bevor eine Wechselwirkung mit dem Gitter stattfindet, weshalb  $L_c$  deutlich über  $l_\alpha$  liegen kann. Die Diffusion der heißen Elektronen führt daher zu einer erhöhten Elektronendichte an der Grenzfläche zum Substrat und damit zu einer verstärkten Elektron-Phonon-Kopplung [186,187,202]. Im Gegensatz zur Energieeinkopplung an der unbeschichteten Glasoberfläche, die ausschließlich auf stark nichtlinearen Absorptionsprozessen beruht, führt dies zu einer stärkeren, gleichmäßigeren Einbringung der Energie und damit zu einer deutlichen Absenkung der LIPSS-Bildungsschwelle (Abbildung 20). Diese Reduktion



von  $F_{\text{LSFL}}$  ist bei kleinen Schichtdicken (20 nm) in der Größenordnung von  $l_a$  stärker ausgeprägt. Auch plasmonische Effekte können zu diesem Prozess beitragen [212]. Dieser Aspekt wird durch die Tatsache unterstrichen, dass nach dem Durchgang der Energie durch die 20 nm dicke Goldschicht noch etwa 20 % der absorbierten Energie vorhanden ist, die mit den Grenzflächenladungsträgern wechselwirken können. Weiterhin ist zu beachten, dass der verstärkte Energieeintrag des ersten Laserpulses auch nachfolgende Prozesse wie Akkumulation und Inkubation, die während der Mehrpulsbestrahlung auftreten, beeinflusst. Die beobachtete Zunahme von  $F_{\text{LSFL}}$  mit zunehmender Schichtdicke hängt mit dem berichteten linearen Anstieg der Ablationsschwelle zur Goldschichtdicke zusammen und resultiert aus der mit zunehmender Schichtdicke verringerten Kopplung und Transmission der einfallenden Laserstrahlung durch die Schicht auf das Quarzglassubstrat infolge der gegebenen optischen Eindringtiefe. Zudem werden bei dickeren Goldschichten höhere Energien benötigt, um die jeweilige Schicht abzutragen [188]. Folglich steht bei größerer Schichtdicke weniger Laserenergie auf der Quarzglasoberfläche für die LIPSS-Bildung zur Verfügung. Unter Verwendung metallischer Schichten wurde die Bildung von LIPSS mit deutlich verbesserter Homogenität von mehreren Gruppen auf verschiedenen Materialtypen berichtet [33,186,187,202]. Als Hauptgrund nehmen die Autoren das durch die Goldschicht unterstützte homogenere Kopplungsfeld an, das den Einfluss der Materialeigenschaften (z.B. Inhomogenitäten und Defekte) und von Schwankungen der Laserenergie reduziert.

Basierend auf den Ergebnissen der Punkt-Strukturierungen wurde mit den Parametern  $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $v = 0,15 \text{ m/s}$  und einer Scanrichtung parallel zum E-Feldvektor gezeigt, dass einzelne Linien mit homogenen LIPSS hergestellt werden können (Abbildung 21). Dabei wurde mit der Laserwellenlänge  $\lambda = 1025 \text{ nm}$ , einer Pulsfolgefrequenz  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$  und einer Pulsdauer  $\tau = 300 \text{ fs}$  gearbeitet. Aus den LIPSS-Linien konnte eine Ablationsbreite von  $\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$  bestimmt und Flächen-Strukturierungen durch Variation des Linienversatzes  $\Delta x$  hergestellt werden (Abbildung 21a). Es zeigt sich, dass bei einem Linienversatz von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  die generierten Spuren sich nicht überlappen und die einzelnen Linien ein Linienmuster auf Quarzglas bilden. Durch die Parameterberücksichtigung und den ermittelten Strahldurchmesser des Gaußstrahls von  $2w_f = 22 \text{ }\mu\text{m}$  kann die Pulsanzahl

gemäß Gleichung 21 auf  $N = 25$  berechnet werden. Durch Reduzierung von  $\Delta x$  auf  $8 \mu\text{m}$  bzw.  $6 \mu\text{m}$ , nähern sich die Linien an und überlappen sich mehr. Somit wird auch die Pulsanzahl, die pro Spotfläche auf die Materialoberfläche auftritt, erhöht und kann gemäß Gleichung 21 jeweils zu  $N = 32$  und  $42$  berechnet werden. Die homogenste Fläche konnte mit einem Linienversatz von  $\Delta x = 4 \mu\text{m}$  ( $N = 63$ ) erzeugt werden (Abbildung 21b). Hierbei ist die senkrechte Ausrichtung der LIPSS zur Richtung des E-Feldvektors zu erkennen. Trotz des geringen Linienversatz sind noch die einzelnen Linien aus dem unidirektionalen Scanvorgang schwach erkennbar. Die Modulationshöhe  $H$  der LIPSS konnte mittels AFM ermittelt werden und beträgt  $(163 \pm 27) \text{ nm}$  (Profilschnitt entlang der weißen Linie in Abbildung 21c). Weiterhin konnte über die AFM-Messungen eine Periode  $A$  von  $(328 \pm 58) \text{ nm}$  und ein Rauigkeitsfaktor  $r = 1,35$  bestimmt werden. Die dabei erreichten Nanostrukturen zeigen eine senkrechte Ausrichtung zum E-Feldvektor und Perioden  $A \approx 360 \text{ nm}$  ( $\sim 0,35 \cdot \lambda$ ), die deutlich kleiner sind als die einstrahlende Wellenlänge von  $\lambda = 1025 \text{ nm}$  (Abbildung 21c-e). Aus diesen Gründen können die generierten LIPSS den HSFL zugeordnet werden [16,18,23,25]. Die Modulationshöhe  $H \approx 160 \text{ nm}$  liegt ebenfalls in der typischen Größenordnung der HSFL [16,25,89]. Sowohl in der AFM-Aufnahme, als auch im 3D-Modell (Abbildung 21d) wird deutlich, dass durch den linienartigen Herstellungsprozess die LIPSS-Perioden je nach Messstelle Unterschiede aufzeigen. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Periode auf 2D-FFT Analysen zurückgegriffen und hierbei Perioden im Bereich von  $208 \text{ nm}$  bis  $592 \text{ nm}$  ermittelt (Abbildung 21e). Die häufigste Ortsfrequenz im 2D-FFT-Spektrum liegt bei etwa  $2,75 \text{ cm}^{-1}$ , was einer räumlichen Periode  $A$  von  $362 \text{ nm}$  entspricht. Die 2D-FFT-Analyse (Abbildung 21) bestätigt die Schwankungsbreite der auftretenden Perioden. Diese kann mit der Gauß'schen Energieverteilung des Laserstrahls, damit verbundenen starken Abhängigkeit der Periodengröße der HSFL von der Laserfluenz und des unidirektionalen Scanvorgang bei der Herstellung erklärt werden [89,213]. In den intensitätsreichen Regionen des Gaußstrahls entstehen größere Perioden als in den intensitätsärmeren Bereichen am Rand (Abbildung 21a, Abbildung 4a). Die Schwankungsbreite könnte durch eine Formung des Strahlprofils (z.B. Top-Hat-Profil) mittels geeigneter Optiken reduziert werden [31,213].



**Abbildung 21:** Herstellungsprozess von selektiven Flächen mit homogenen LIPSS durch eine dünne Goldschicht ( $20 \text{ nm}$ ) und die IR-Wellenlänge ( $\lambda = 1025 \text{ nm}$ ,  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ). a) REM-Aufnahmen von LIPSS-Linien mit abnehmendem Liniensatz  $\Delta x$  von  $10 \mu\text{m}$  auf  $6 \mu\text{m}$  ( $v = 0,15 \text{ m/s}$ ,  $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ ). b) REM-Aufnahmen der selektiven, homogenen und großflächigen LIPSS mit unterschiedlichen Vergrößerungen ( $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $\Delta x = 4 \mu\text{m}$  und  $v = 0,15 \text{ m/s}$ ). c) AFM-Aufnahmen der LIPSS strukturierten Oberfläche mit Höhenprofil entlang der weißen Linie. d) Aus den AFM-Daten berechnetes 3D-Modell der Oberfläche zur Visualisierung. e) 2-D FFT Analyse der periodischen Oberfläche mit zugehörigem Profilschnitt. Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) und b) dargestellt.

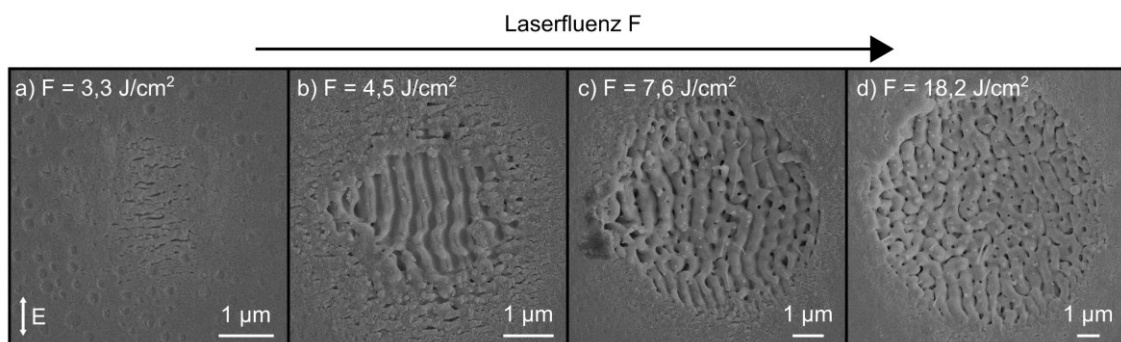
Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass eine dünne Goldschicht die zuverlässige und reproduzierbare Herstellung von HSFL auf großen Flächen ermöglicht, ohne dabei das Quarz-

glas zu beschädigen. Zunächst wird das Absorptionsverhalten der ursprünglichen Glasoberfläche durch die Goldschicht verändert, ein homogenerer und effektiverer Energieeintrag der Laserstrahlung in das Material ermöglicht und somit die Ablationsschwelle reduziert. Dadurch wird das mögliche Prozessfenster zur Bearbeitung auf dem Glas vergrößert und die Herstellung der LIPSS erleichtert. Darüber hinaus kann die Goldschicht als Schutzschicht für die bestrahlten Bereiche mit geringeren Intensitäten wirken und es treten weniger bis gar keine laser-induzierten Veränderungen auf. Die bessere Elektronen-Phononen-Kopplung führt dazu, dass der Energieeintrag in das Material effektiver stattfinden kann und sich homogenere LIPSS bei niedrigeren Fluenzen erzeugen lassen. Somit konnte eine großflächige Strukturierung der Quarzglasoberfläche mit LIPSS gezeigt werden (Abbildung 21b) [200].

#### 4.1.2 Hierarchische Funktionalisierung

Alternativ zur Aufbringung einer Goldschicht kann durch die Wahl der Laserwellenlänge das Absorptionsverhalten beeinflusst werden. Das Ergebnis der Untersuchungen von Quarzglas durch die Bearbeitung mit der SHG-Strahlung des Lasersystems ( $\lambda = 512$  nm) ist in Abbildung 22 gezeigt. Es wurde erneut mit den Laserparametern  $f_{\text{rep}} = 100$  kHz,  $\tau = 300$  fs,  $N = 5$  gearbeitet. Die REM-Charakterisierung zeigt das Ergebnis einzelner Punkt-Strukturierungen auf die Quarzglasoberfläche mit ansteigender Laserfluenz  $F$ . Bei  $F = 3,3$  J/cm<sup>2</sup> sieht man eine erste Bildung von HSFL mit einer Ausrichtung senkrecht zum E-Feldvektor (Abbildung 22a). Die Bildungsfluenz  $F_{\text{LSFL}}$  wurde mit  $F_{\text{LSFL}} = 3,6$  J/cm<sup>2</sup> und der Strahldurchmesser des Gauß'schen Laserstrahls mit  $2w_f = (13 \pm 0,5)$  µm berechnet. Die Bildungsschwelle liegt deutlich unter der Bildungsfluenz für LSFL auf Glas nach der fs-Laserbestrahlung mit  $\lambda = 1025$  nm ( $F_{\text{LSFL}} = 5,1$  J/cm<sup>2</sup>). Berücksichtigt man die Bandlückenenergie  $E_G$  des Quarzglases von etwa 9 eV [214] und die Photonenenergie  $E_{\text{ph}} \approx 2,4$  eV für  $\lambda = 512$  nm, wird eine doppelt so hohe Photonenenergie im Vergleich zur IR-Wellenlänge erreicht, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Absorption durch Multiphotonenprozesse zunimmt. Somit kann die Reduzierung der Bildungsfluenz erklärt werden [215]. Mit Anstieg der Fluenz auf

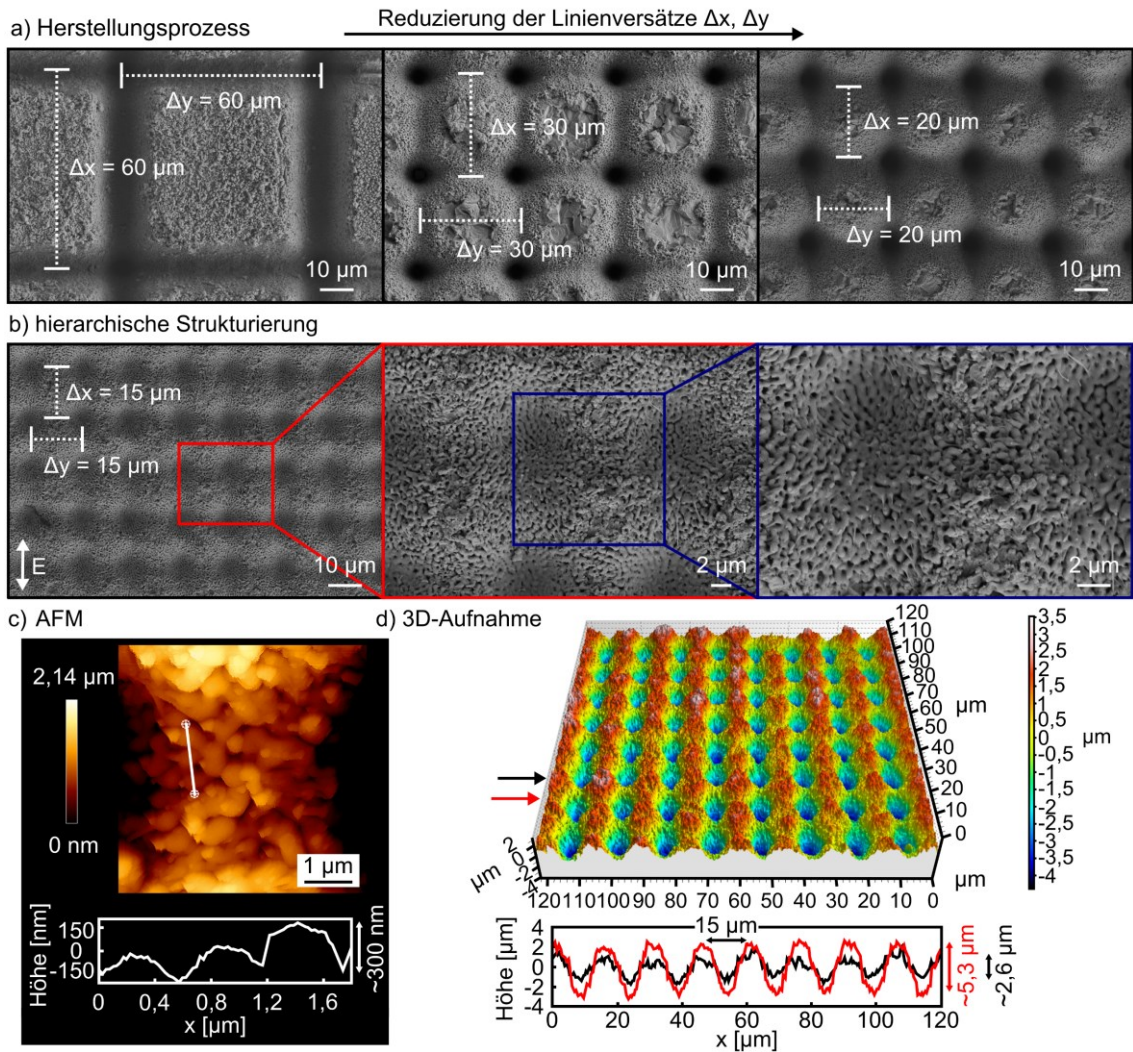
4,5 J/cm<sup>2</sup> bilden sich LSFL mit einer Ausrichtung parallel zum E-Feldvektor. In den äußeren, weniger intensiven Bereichen des Strahlprofils sind HSFL sichtbar (Abbildung 22b). Beides entspricht den zwei klassischen LIPSS-Arten der HSFL und LSFL mit ihren typischen Ausrichtungen [25] senkrecht und parallel zum E-Feldvektor. Die ermittelten Perioden  $\Lambda_{\text{HSFL}} \approx 140 - 190 \text{ nm}$  ( $0,28 \cdot \lambda - 0,36 \cdot \lambda$ ) und  $\Lambda_{\text{LSFL}} \approx 350 - 450 \text{ nm}$  ( $0,68 \cdot \lambda - 0,88 \cdot \lambda$ ) stimmen gut mit Literaturwerten überein [25,26]. Sehr hohe Fluenzen bis  $F = 18,2 \text{ J/cm}^2$  führen zur Bildung von LIPSS-ähnlichen Strukturen, die nicht ausschließlich streng parallel zum E-Feldvektor ausgerichtet sind (Abbildung 22d). Diese ungeordneten Strukturen sind durch Perioden  $\Lambda \approx 580 \text{ nm}$  ( $\sim 1,1 \cdot \lambda$ ) gekennzeichnet und damit größer als  $\lambda$ . Ein ähnliches Verhalten auf Gläsern nach fs-Laserbestrahlung ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\tau = 150 \text{ fs}$ ) wurde von Seifert *et al.* [28] berichtet. Diese führten die Bildung laser-induzierter ungeordneter Strukturen im Grund des Ablationskraters auf Selbstorganisationsprozesse zurück. In Anbetracht der relativ großen Fluenz könnte die erhöhte Unordnung und die Periode auch durch Schmelzbildung und hydrodynamische Effekte, die durch die Oberflächenspannung angetrieben werden, erklärt werden [24].



**Abbildung 22:** REM-Aufnahmen einzelner Punkt-Strukturierungen ( $N = 5$ ,  $\lambda = 512 \text{ nm}$ ,  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ) auf Quarzglas in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ : a)  $F = 3,3 \text{ J/cm}^2$ , b)  $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ , c)  $F = 7,6 \text{ J/cm}^2$  und d)  $F = 18,2 \text{ J/cm}^2$ . Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt.

Für die selektive hierarchische Strukturierung wurde mit einer Laserfluenz  $F = 18,2 \text{ J/cm}^2$  gearbeitet. Die Scangeschwindigkeit wurde auf  $v = 1 \text{ m/s}$  festgelegt und die Oberfläche mit verschiedenen Linienversätzen  $\Delta x$  und  $\Delta y$  gitterartig abgescannt. Der Vorgang wurde in x- und y-Richtung jeweils 50-mal wiederholt. Abbildung 23a zeigt die

resultierenden Oberflächen als Funktion des äquidistanten Liniensatzes. Deutlich erkennbar sind die Ablationsspuren auf der Oberfläche in den jeweiligen Richtungen. Eine Überlappung der einzelnen Laserspuren gibt es nur im Bereich der Kreuzungspunkte. Die Oberflächen ohne Lasereinwirkung erscheinen durch Ablationsrückstände sehr rau und es kommt zur Bildung von Bruchflächen. Diese entstehen aufgrund von Schockwellen, die durch die hohen Laserintensitäten eingebracht werden [216]. Ab einem äquidistanten Liniensatz von  $15\ \mu\text{m}$  bilden sich auf der gesamten Oberfläche LIPSS-artige Nanostrukturen und es kann eine hierarchische Strukturierung erkannt werden (Abbildung 23b). Die resultierende hierarchische Struktur zeichnet sich durch eine mikroskalige, periodische Gitteranordnung aus, die durch die nanoskaligen LIPSS-artigen Nanostrukturen überlagert wird. Weiterhin wird deutlich, dass die Nanostrukturen keine feste Orientierung zum elektrischen Feld aufzeigen und eher ungeordnet wirken. Über AFM-Messungen konnte die Nanostruktur genauer untersucht werden (Abbildung 23c). Hierbei wurde eine Modulationshöhe  $H = (300 \pm 85)\ \text{nm}$  und eine Periode  $A = (650 \pm 153)\ \text{nm}$  ( $\sim 1,3 \cdot \lambda$ ) aus Profilschnitten ermittelt. Eine detaillierte Analyse der Nanostruktur konnte aufgrund der großen Topographieunterschiede nur bedingt durchgeführt werden, was sich auch im großen Fehlerwert widerspiegelt (Abbildung 23c). Die ermittelten Werte der Periode  $A$  der ungeordneten LIPSS-artigen Strukturen übersteigen die Werte aus den einzelnen Punkt-Strukturierungen. Erklärungsansätze liegen wieder in der genutzten hohen Laserfluenz und daraus resultierenden hydrodynamischen Effekten [24,51]. Ebenfalls kann die sich verändernde Einstrahlgeometrie auf die Absorptions- und Polarisationsverhältnisse auswirken, was wiederum Einfluss auf die Ausrichtung und Periodengröße der LIPSS hat. Des Weiteren könnten sich auch die Strukturtypen der *Grooves* und *Spikes* gebildet haben. Die ermittelte Modulationshöhe  $H = 300\ \text{nm}$  liegt dagegen im Bereich typischer Größen von LIPSS auf Gläsern [23]. Die Mikrostruktur wurde über WLIM-Messungen und anschließende 3D-Modellbildung analysiert (Abbildung 23d).



**Abbildung 23:** Herstellungsprozess von selektiven hierarchischen Strukturen ( $\lambda = 512 \text{ nm}$ ,  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ ,  $\tau = 300 \text{ fs}$ ). a) REM-Aufnahmen der resultierenden Oberfläche mit abnehmenden äquidistanten Linienversätzen  $\Delta x$  und  $\Delta y$  von  $60 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $30 \text{ }\mu\text{m}$  und  $20 \text{ }\mu\text{m}$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $v = 1 \text{ m/s}$  und  $S = 50$  Überläufen bei einer Laserfluenz  $F = 18,2 \text{ J/cm}^2$ . b) REM-Aufnahmen der resultierenden hierarchischen Struktur mit LIPSS bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach einer Laserbestrahlung mit  $F = 18,2 \text{ J/cm}^2$ ,  $\Delta x = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 15 \text{ }\mu\text{m}$  und  $v = 1 \text{ m/s}$  ( $N = 88$ ). c) AFM-Untersuchung der hierarchischen 3-D Struktur und Höhenprofil entlang der weißen Linie im AFM-Bild. d) 3D-Modell der Oberfläche aus WLIM-Untersuchungen mit dazugehörigen Profilschnitten entlang verschiedener Oberflächentopographien, die durch den roten und schwarzen Pfeil markiert sind. Die Richtung des E-Feldvektors ist in b) dargestellt.

Die 3D-Aufnahme bestätigt die laser-generierte hierarchische Struktur. Über Profilschnitte konnten die resultierenden Höhen ermittelt werden. Je nach Lage des Profilschnittes liegt die charakteristische Höhe  $H$  zwischen  $5,3 \mu\text{m}$  (roter Profilschnitt) und  $2,6 \mu\text{m}$  (schwarzer Profilschnitt). Der Unterschied kann durch die Gauß'sche Intensitätsverteilung des fs-Laserstrahls erklärt werden. Bei einer Spotgröße von  $2w_f = (13 \pm 0,5) \mu\text{m}$  und den äquidistanten Linienversätzen von  $15 \mu\text{m}$  bezieht sich die größere Modulationshöhe auf die Scanlinie bei der die maximale Intensität des Gauß'schen Laserstrahls auf die Oberfläche trifft. Folglich ergibt sich die Modulationshöhe von  $2,6 \mu\text{m}$  aus der Überlagerung der Scanlinien bei der geringeren Intensität des Laserstrahls. Des Weiteren konnte aus den WLIM-Messungen sowie den AFM-Analysen ein Rauigkeitsfaktor  $r = 1,26$  und ein Füllfaktor  $f = 0,13$  für hierarchische Strukturen mit  $\Delta x, \Delta y = 15 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

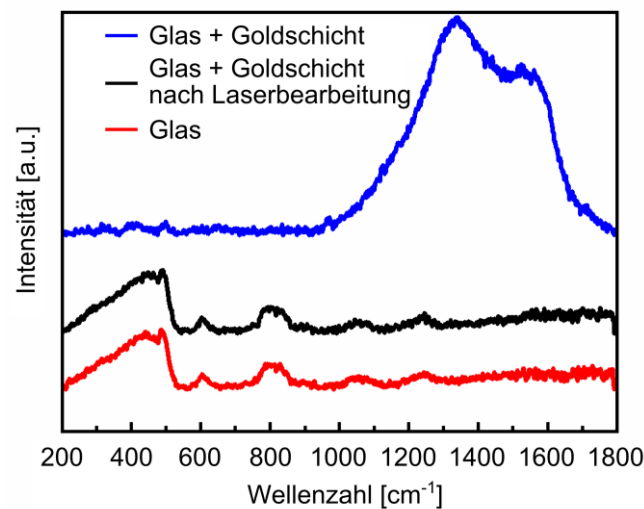
Durch die Kombination der Mikrotopographie mit LIPSS-artigen Nanostrukturen konnte eine hierarchische Strukturierung in einem selektiv abgegrenzten Bereich auf Quarzglas erzeugt werden [201]. Eine ähnliche Strukturierung von Glasoberflächen konnte bisher von Kostal *et al.* [116] auf Borosilikatgläsern gezeigt werden. Andere hierarchische Strukturierungen mit einem rasterartigen Scanprozess oder eine direkte Strukturierung über Laserinterferenzschreiben wurden bisher hauptsächlich auf metallischen Werkstoffen gezeigt [180,182,217,218].

## 4.2 Oberflächenchemie

Eine Analyse der Oberflächenchemie laserbearbeiteter Quarzglasoberflächen hinsichtlich Oxidationsprozessen ist im Allgemeinen nicht erforderlich, da sich das Quarzglas mit seiner  $\text{SiO}_2$ -Struktur im höchsten Oxidationszustand befindet und nicht weiter oxidieren kann. Dennoch wurde eine Analyse mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt, um den Einfluss der Laserbearbeitung auf die Oberflächenchemie der Quarzglasoberfläche zu analysieren (Abbildung 24). Nach der Laserbearbeitung der Glasoberfläche könnten Rückstände der Goldschicht vorhanden sein, die die resultierenden Oberflächeneigenschaften beeinflussen könnten. Die Referenzglasoberfläche ist durch ein Hauptsignal bei



435  $\text{cm}^{-1}$  ( $w_1$ ), das für Si-O-Si Bindungsschwingungen und Biegungen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders des Quarzglas steht [219-221], gekennzeichnet. Die Signale bei 488  $\text{cm}^{-1}$  und 604  $\text{cm}^{-1}$  gehören zu den vier- ( $D_1$ ) und dreigliedrigen ( $D_2$ ) Ringen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders [219]. Bei 800  $\text{cm}^{-1}$  treten symmetrische Streckschwingungen des Si-O-Si ( $w_3$ ) auf. Die weiteren Signale bei 1078  $\text{cm}^{-1}$  und 1250  $\text{cm}^{-1}$  stehen für die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen ( $w_4$ ) mit jeweils transversalen und longitudinalen optischen Moden [184]. Somit können alle Signale dem Quarzglas eindeutig zugeordnet werden.



**Abbildung 24:** Untersuchung der Oberflächenchemie des Quarzglas mittels Raman-Spektroskopie ohne und mit Goldschicht (20 nm), sowie der laserbearbeiteten Oberfläche. Die Spektren für reines Quarzglas und laserbearbeitetes Glas wurden in ihrer Intensität um den Faktor 3 vergrößert.

Nach der Beschichtung der Glasoberfläche mit einer dünnen Goldschicht (20 nm) sind die Hauptsignale des Quarzglas bei 435, 488, 604 und 800  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zur reinen Glasoberfläche nur schwach erkennbar. Das Raman-Spektrum wird nach der Beschichtung von zwei Maxima bei 1337 und 1530  $\text{cm}^{-1}$  dominiert, die auf Rückstände organischer Komponenten oder die Adsorption von Kohlenstoff mit seinen spezifischen D- und G-Signalen [222,223] hinweisen können. Bedingt durch die Reinigungsprozesse mit Aceton und Isopropanol können diese organischen C-haltigen Rückstände auf der Oberfläche anhaften. Die Proben wurden zudem an normaler Atmosphäre gelagert, wodurch Kohlenstoffverbindungen adsorbieren können. Des Weiteren ist eine deutliche Erhöhung der

Signalstärke bei der goldbeschichteten Glasprobe im Vergleich zur Referenz und der laserbearbeiteten Probe gemessen worden. Verstärkt wird das Signal durch die hohen Messintensitäten des Raman-Lasers, der Raman-Aktivität des Kohlenstoffes und dem SERS-Effekt (surface-enhanced Raman-spectroscopy), bedingt durch die Goldschicht. Dieser SERS-Effekt entsteht an nanorauen Oberflächen bzw. Partikeln, häufig bestehend aus Gold oder Silber [224]. Dabei kommt es zur Feldüberhöhung, die eine Detektion organischer Substanzen mit höheren Intensitäten erlaubt. Nach der Laserbearbeitung der Quarzglasoberfläche zeigt das Raman-Spektrum den gleichen Verlauf wie das der Referenzoberfläche. Somit konnten keine Rückstände der Goldschicht auf der Glasoberfläche und keine signifikanten Änderungen der Oberflächenchemie nachgewiesen werden [184,225]. Mögliche Rückstände in Form von Goldnanopartikeln können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

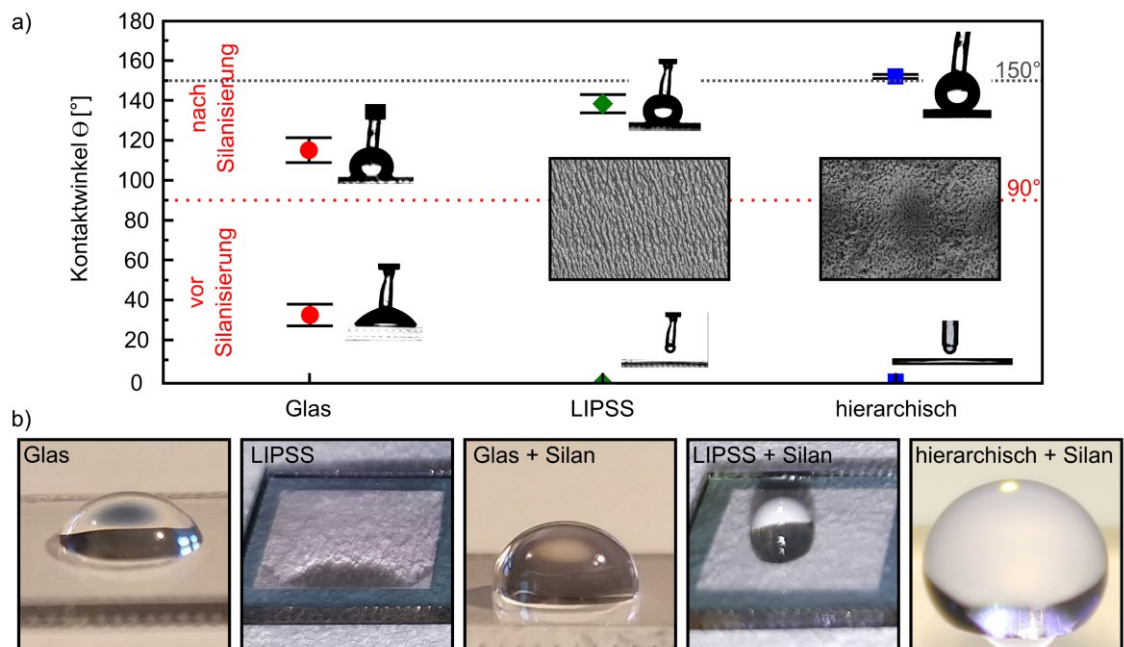
### 4.3 Funktionelle Oberflächeneigenschaften

Nach der Evaluation der Oberflächentopographie und -chemie, die beide wesentlichen Einfluss auf die resultierenden funktionellen Eigenschaften haben, werden diese im nachfolgenden analysiert. Hierbei werden insbesondere das Benetzungsverhalten und die optischen Eigenschaften in Form der Transmission der selektiv modifizierten LIPSS-Flächen und der hierarchischen Modifizierungen charakterisiert.

#### 4.3.1 Benetzungseigenschaften

Abbildung 25a zeigt die globalen Kontaktwinkel  $\theta$  von destilliertem Wasser auf den unterschiedlichen Oberflächentopographien, vor und nach der Laserbearbeitung sowie nach einer zusätzlichen chemischen Funktionalisierung mittels Silanisierung. Die unbehandelte Quarzglasoberfläche zeigt einen Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{Glas}} = (36,7 \pm 5,5)^\circ$ , der für hydrophiles Verhalten steht (Abbildung 25b). Nach der Laserstrukturierung mit LIPSS (Fläche, hierarchisch) ändert sich der Kontaktwinkel zu superhydrophiler Benetzung mit  $\theta_{\text{LIPSS}}^{\text{Laser}} \approx 0^\circ$ . Gleiches Verhalten wird für hierarchisch mit LIPSS-artigen Nanostrukturen strukturierte Quarzglasoberflächen festgestellt. Für die Benetzungsveränderungen spielt

die Oberflächentopographie und damit die Änderung der Rauigkeit eine entscheidende Rolle [5]. Über Raman-Spektroskopie (Abschnitt 4.2) konnte gezeigt werden, dass keine chemische Veränderung der Oberfläche nach der Laserbearbeitung eintritt. Somit kann nach Wenzel aus Gleichung (15) (Abschnitt 2.3.2) der resultierende Kontaktwinkel berechnet werden. Um den Referenz Kontaktwinkel auf  $0^\circ$  zu senken, müsste ein theoretischer Wert des Rauigkeitsfaktors  $r = 1,25$  erreicht werden. Die experimentell bestimmten Werte für die selektiven Strukturierungsstrategien sind mit  $r_{\text{Fläche}} = 1,35$  und  $r_{\text{hierarchisch}} = 1,26$  jeweils über dem theoretischen Wert, was die schnelle und starke Verteilung des destillierten Wassers auf den bearbeiteten Proben erklärt (Abbildung 25b).



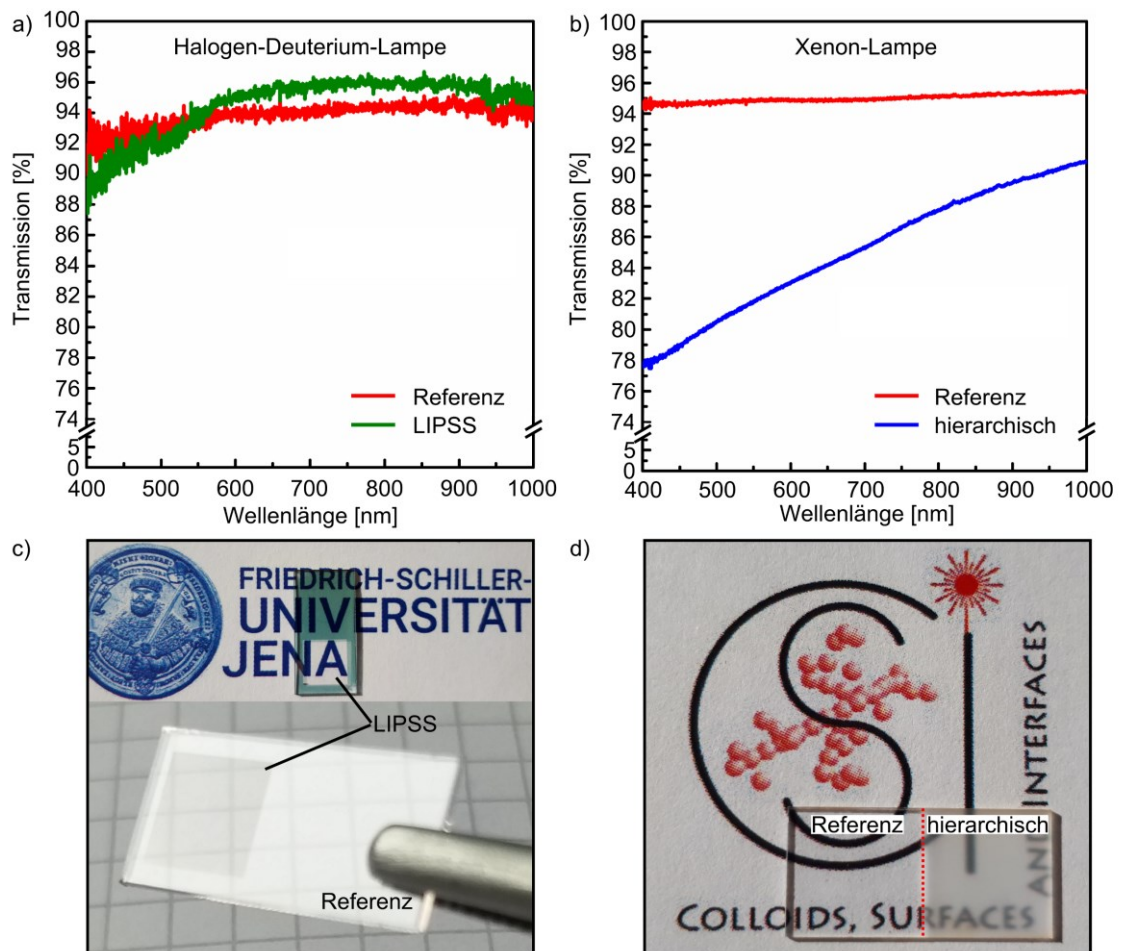
**Abbildung 25:** a) Kontaktwinkelanalyse der verschiedenen Oberflächen mit destilliertem Wasser vor und nach der Laserbearbeitung bzw. nach einer zusätzlichen Silanisierung. b) Fotografische Darstellungen der verschiedenen Benetzungszustände auf der Quarzglasoberfläche.

Nach einer zusätzlichen chemischen Silanisierung mit Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan verschieben sich die Kontaktwinkel aller Proben mit  $\theta_{\text{Glas}}^{\text{Silan}} = (118,2 \pm 6,5)^\circ$ ,  $\theta_{\text{LIPSS}}^{\text{Laser + Silan}} = (139,0 \pm 5,0)^\circ$  bzw.  $\theta_{\text{Hier.}}^{\text{Laser + Silan}} = (152,3 \pm 0,9)^\circ$  in den hydrophoben bzw. superhydrophoben Bereich. Dies lässt sich durch die hydrophoben Fluorgruppen des Silans nach der CVD erklären (Abschnitt 2.3.2, Abbildung 8)

[156,157,226]. Im letzten Fall zeigt sich eine deutliche Tropfenform mit minimierter Kontaktzone zwischen der Materialoberfläche und dem Wassertropfen. Unter Berücksichtigung des berechneten Rauigkeitsfaktors von  $r_{\text{Fläche}} = 1,35$  für die selektive Flächenfunktionalisierung mit LIPSS und Silanisierung und dem gemessenen Kontaktwinkel der silanisierten Referenzglasfläche ergibt sich nach Wenzel (Gleichung (15)) ein theoretischer Wert  $\Theta^{\text{W}} \approx 130^\circ$ . Dieser passt unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen relativ gut zum gemessenen Kontaktwinkel  $\Theta_{\text{LIPSS}}^{\text{Laser} + \text{Silan}}$ . Deshalb kann auch davon ausgegangen werden, dass eine dünne Fluor- und Chlor-haltige Silanschicht mit einer Dicke von wenigen Nanometern aufgebracht wurde. Wäre die Silanschicht deutlich dicker, würde die resultierende Rauigkeit der Oberflächentopographie überlagert und ein maximaler Kontaktwinkel des Silans von  $\sim 120^\circ$  erreicht werden [157]. Ein superhydrophobes Verhalten mit einem Kontaktwinkel von mehr als  $150^\circ$  kann mit der untersuchten Flächenfunktionalisierung aufgrund der geringen Modulationshöhe der HSFL nicht erreicht werden. Da im Fall der hierarchischen Proben die Rauigkeit und die Höhenunterschiede deutlich größer sind, wurde nach der Silanisierung ein superhydrophober Kontaktwinkel ermittelt (Abbildung 25a). Generell lassen sich solch superhydrophobe Kontaktwinkel nicht über Wenzel beschreiben, weshalb das Modell nach Cassie-Baxter genutzt werden muss. Über die Cassie-Baxter Gleichung (16) und den ermittelten Füllfaktor  $f = 0,13$  kann somit ein theoretischer Kontaktwinkel  $\Theta^{\text{CB}} \approx 158^\circ$  berechnet werden. Abweichungen vom experimentell bestimmten Wert können auf die Bestimmung des Füllfaktors und die Fehlertoleranz der Kontaktwinkelbestimmung zurückgeführt werden. Die superhydrophoben Kontaktwinkel lassen sich über die Bildung von Luftpolstern und der daraus resultierenden partiellen Benetzung der Oberfläche mit dem Tropfen begründen [5,140]. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die silanisierten Oberflächen bis zu einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  stabil bleiben und ihre superhydrophoben Eigenschaften behalten.

### 4.3.2 Optische Eigenschaften

Die optische Response wurde in Hinblick auf die Transmission der Glasproben in einer Ulbrichtkugel über einen Wellenlängenbereich von 400 - 1000 nm mit zwei verschiedenen Beleuchtungsquellen untersucht (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Optische Eigenschaften der Glasproben im Wellenlängenbereich von 400 - 1000 nm. Transmission a) der mit LIPSS strukturierten und b) der hierarchisch strukturierten Proben. c) Darstellung der resultierenden Transparenz und der Antireflexionseigenschaften der LIPSS und d) Darstellung der teilweise erhaltenen Transparenz der hierarchischen Modifizierung.

Dabei zeigt die Referenzglasoberfläche einen nahezu konstanten Wert von rund 93 % im untersuchten Wellenlängenbereich (Abbildung 26a), der mit der Halogen-Deuterium-

Lampe gemessen wurde. Die Differenz zu 100 % kann über die Reflexion an beiden Grenzflächen der Quarzglasproben begründet werden. Für eine einzelne Grenzfläche kann bei senkrechter Inzidenz der Strahlung die Reflexion nach Gleichung (10) (Abschnitt 2.3.1) berechnet werden. Dabei ändert sich der Brechungsindex  $n$  des untersuchten Quarzglases nur geringfügig mit  $n = 1,4492$  bei  $\lambda = 400$  nm und  $n = 1,4502$  bei  $\lambda = 1000$  nm [227]. Der Absorptionsindex  $\kappa$  des Glases ist im untersuchten Wellenlängenbereichen vernachlässigbar gering. Daraus ergibt sich für die Reflexion ein fast konstanter Wert von  $R \approx 3,5$  %. Berücksichtigt man beide Grenzflächen der Glasprobe, wird  $R \approx 7$  % ermittelt.

Durch die selektive Flächen-Funktionalisierung durch Aufbringung von HSFL mit  $\Lambda = 360$  nm auf der Glasoberfläche wird das Transmissionsverhalten leicht verändert. So beträgt die Transmission bei 400 nm  $\sim 88$  %, übersteigt die Transmissionskurve der Referenzglasprobe ab 540 nm um  $\sim 2$  % und endet bei 1000 nm mit  $\sim 94$  % (Abbildung 26a). Die Erhöhung der Transmission beruht auf einem verringerten Reflexionsvermögen der strukturierten Materialoberfläche (Abbildung 26c). Dies lässt sich durch Antireflexionseigenschaften von periodisch strukturierten Materialoberflächen erklären [122,228]. Neben dem spezifischen Gitterprofil und der Tiefe der erzeugten Strukturen ist ein wesentlicher Aspekt das Verhältnis von Periode zu Wellenlänge  $\Lambda/\lambda$ . Für  $\Lambda/\lambda < 1$ , d.h. für Wellenlängen, die die räumlichen Perioden der HSFL überschreiten, wird das einfallende Licht nicht gebeugt. Stattdessen nimmt die einfallende Strahlung die effektiven optischen Eigenschaften der Materialoberfläche war [122]. Unterhalb von 550 nm entspricht die Wellenlänge den für die HSFL gemessenen Perioden ( $\Lambda/\lambda \sim 1$ ). Hier verursacht die Beugung der einfallenden Strahlung Verluste, die eine Abnahme der Transmission bis  $\sim 88$  % bei 400 nm verursacht.

Die Transmission der hierarchisch strukturierten Glasproben ist in Abbildung 26b dargestellt. Hier zeigt die Referenz Quarzglasoberfläche über den gesamten untersuchten Spektralbereich (gemessen mit Xenon-Lampe) einen konstanten Wert von etwa 95 %. Der geringe Unterschied zwischen den Messungen der Referenzproben ergibt sich durch

einen messtechnisch bedingten Wechsel der Strahlungsquelle. Bei den hierarchisch strukturierten Proben beträgt die Transmission bei einer Wellenlänge von 400 nm 78 % und steigt bis zur Wellenlänge von 1000 nm konstant auf etwa 90 % an. Sie verbleibt dabei immer unterhalb der Transmissionskurven der anderen Glasproben (Abbildung 26b). Die Abnahme der Transmission in den untersuchten niedrigen Wellenlängenbereichen lässt sich durch eine Zunahme der diffusen Reflexion und Beugung durch die erhöhte Oberflächenrauheit der LIPSS an den Probenoberflächen erklären. Diese können als Lichtfalle dienen, wodurch es zur Veränderung der Anteile der Absorption und Reflexion kommen kann. Calvani *et al.* [229] zeigten, dass die erhöhte Absorption hauptsächlich mit einer verminderten Reflexion der Materialoberfläche korreliert ist. Das diffuse Reflexionsvermögen nimmt mit abnehmender Größe der Oberflächenstrukturen zu und gewinnt an Bedeutung, wenn die Wellenlänge der Messstrahlung in den Bereich der Perioden der LIPSS kommt [230,231]. Zur Verdeutlichung der resultierenden Transmission bzw. Transparenz wurden die Proben auf Ausdrucke gelegt und Fotografien angefertigt (Abbildung 26c, d). Es zeigt sich, dass die LIPSS modifizierte Probe eine hohe Transparenz aufweist. Die Schrift unter der selektiv laserstrukturierten Fläche ist deutlich zu erkennen und die Fläche wirkt in der Draufsicht ähnlich der unbehandelten Glasprobe. Zusätzlich konnten Antireflexionseigenschaften nachgewiesen werden, indem beim Verkippen der Probe das einfallende Licht weniger stark reflektiert wird und das Muster unterhalb der Probe besser erkennbar ist als bei der unbehandelten Glasprobe (Abbildung 26c). Bei der hierarchisch strukturierten Glasprobe wird die Transparenz stark herabgesetzt und die Probe wirkt im Vergleich zur unbehandelten Glasprobe matt bzw. transluzent. Dennoch kann die Schrift des Logos weiterhin erkannt werden (Abbildung 26d).

## 5 Selektive Funktionalisierung von Kompositen

Als Ausgangsmaterialien für die selektive Funktionalisierung dienten zwei Komposite, ein Metall-Halbleiter- (Ag-Si) und ein Metall-Keramik-Komposit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ ), wobei jeweils nur eine der beiden Phasen der Komposite strukturiert werden sollte. Im Fall des Metall-Halbleiter-Komposits betraf dies die Halbleiterphase und beim Metall-Keramik-Komposit die Metallphase. Die Möglichkeit dieser materialbasierten, selektiven Funktionalisierung ist in den jeweiligen Ablationsschwellen der Materialien begründet. So zeigen diese je nach Materialtyp unterschiedliches Absorptionsverhalten, was sich in den Ablationsschwellen bzw. Fluenzen zur Bearbeitung widerspiegelt. Sind die Unterschiede ausreichend groß, kann wie nachfolgend gezeigt eine selektive Modifizierung der Kompositoberfläche mit LIPSS durchgeführt werden.

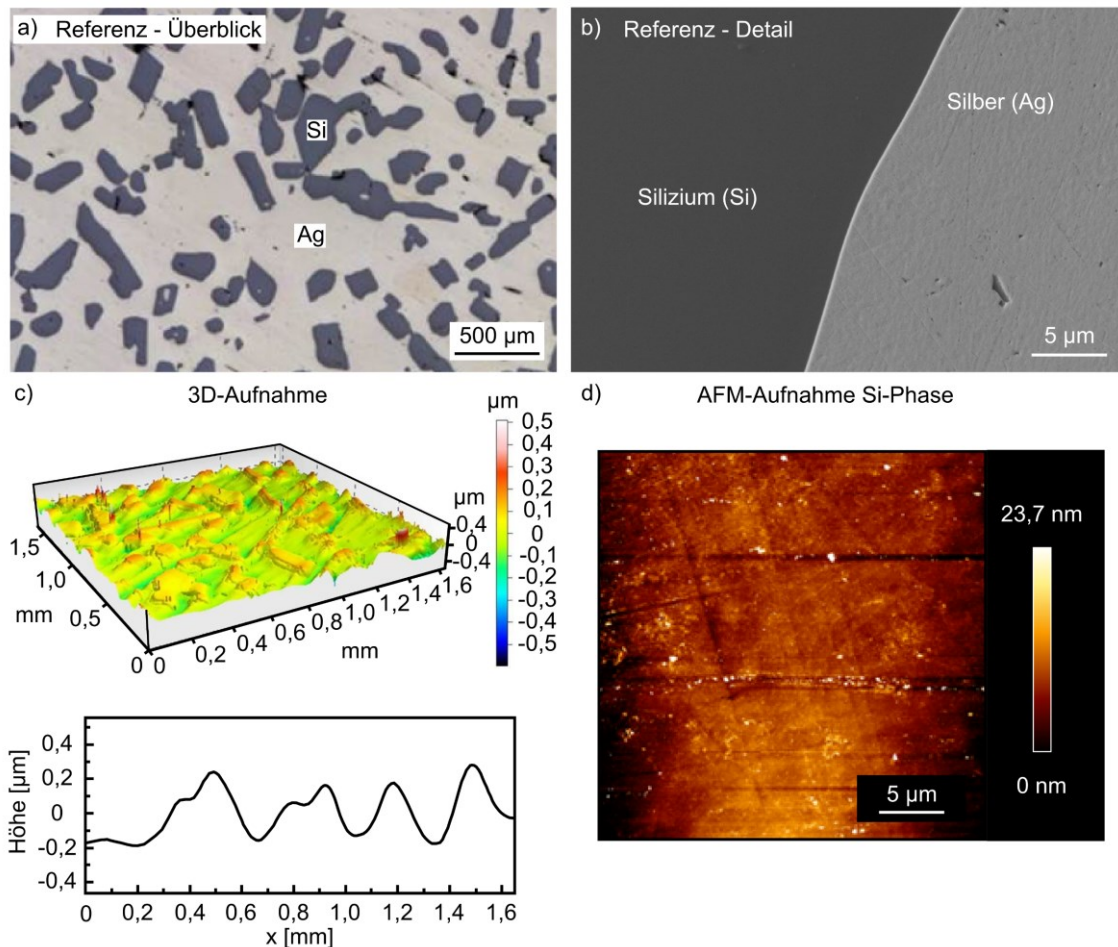
### 5.1 Zweiphasige Metall-Halbleiter-Komposite (Ag-Si)

Bei den zweiphasigen Metall-Halbleiter-Kompositen handelt es sich um eine neuartige Komposit-Zusammensetzung, die aus einer Metallmatrix (Silber) mit eingebetteter Halbleiterphase (Silizium) besteht. Letztere wurde selektiv mit LIPSS modifiziert, während die Silbermatrix unverändert blieb [192,232]. Nach der strukturellen und chemischen Analyse der Oberflächen erfolgte die Charakterisierung der funktionellen Eigenschaft hinsichtlich des Benetzungsverhaltens. Hierbei wurde die Oberfläche insbesondere im Hinblick auf das globale und auch lokale Benetzungsverhalten genauer untersucht. Basierend auf den Ergebnissen wird abschließend an einer makroskopischen Grenzfläche eine mögliche Anwendung im Bereich der gezielten Tropfenbewegung bzw. des gerichteten Flüssigkeitstransports vorgestellt. Als Testflüssigkeit diente in allen Fällen destilliertes Wasser. Um die erzielten Ergebnisse besser einordnen zu können, wurden mit den genutzten Laserparametern zusätzlich reine Si- und Ag-Werkstoffe strukturiert. Diese erfuhren vor und nach der Laserstrukturierung jeweils die gleichen Präparations-, Lagerungs- und Reinigungsbedingungen wie der Ag-Si Komposit.



### 5.1.1 Oberflächentopographie

Abbildung 27a, b zeigt LM- und REM-Aufnahmen des Gefüges des Ag-Si Metall-Halbleiter-Komposits. Die Si-Einlagerungen besitzen eine mittlere Größe von  $\sim 175 \mu\text{m}$  und eine rundliche Form [192]. Aus WLIM-Messungen konnte ein 3D-Modell der Kompositoberfläche und mittels Profilschnitt ein Höhenprofil generiert werden (Abbildung 27c).



**Abbildung 27:** Ag-Si Komposite, LM- und REM-Aufnahme der Oberfläche a) im Überblick und b) als Detailaufnahme. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messung und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der Si-Phase.

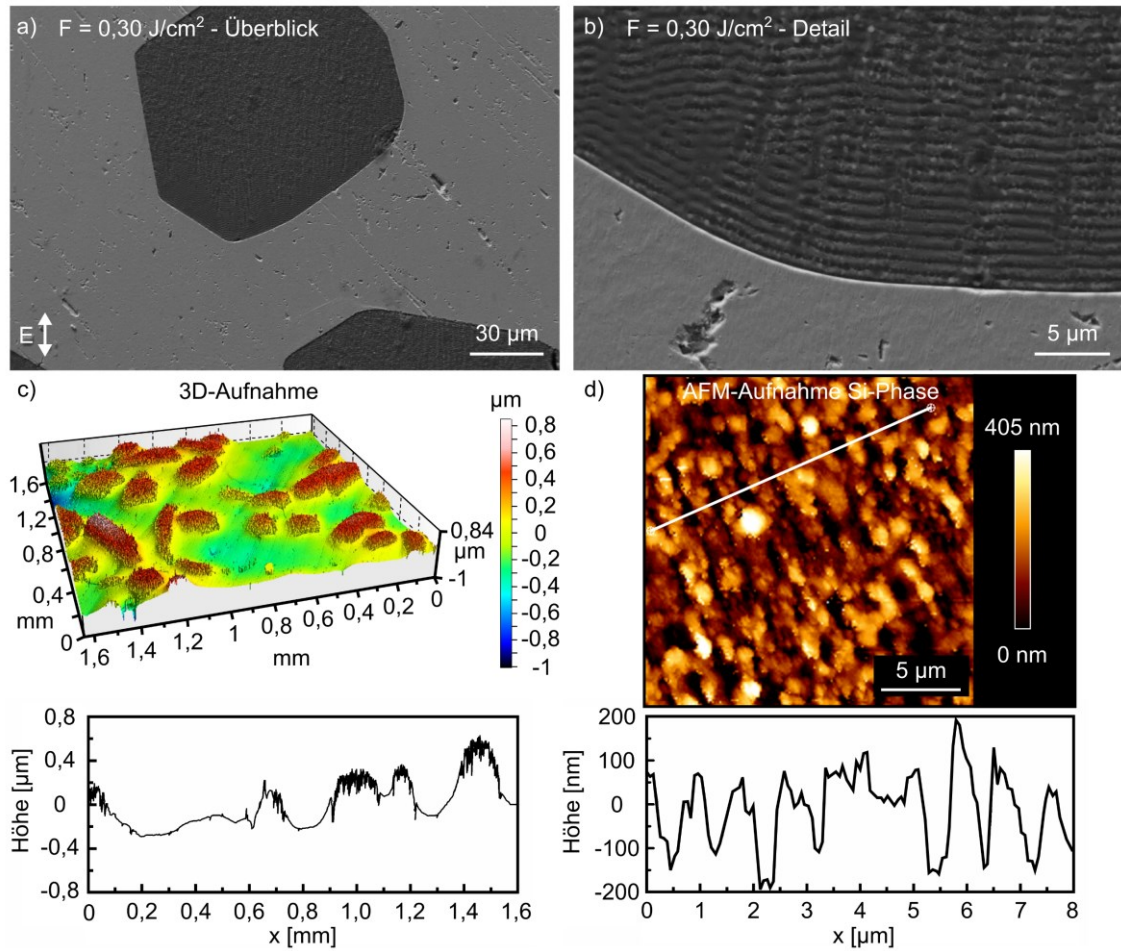
Dabei zeigt sich, dass die Si-Phase nach der Probenpräparation um  $\sim 300 \text{ nm}$  aus der umliegenden Ag-Phase heraussteht, was auf den Schleif- und Polierprozess zurückgeführt werden kann. Die Ag-Matrix ist im Vergleich zur Si-Phase deutlich weicher und somit

leichter zu bearbeiten und wurde deshalb bei der Präparation bevorzugt abgetragen. Über AFM-Analysen konnte die Nanotopographie der Si-Phase bestimmt werden (Abbildung 27d). Es zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede in der Höhentopographie von maximal 24 nm. Die arithmetische Mittenrauigkeit  $R_a$  beträgt  $(1,5 \pm 0,3)$  nm. Weiterhin sind einzelne Kratzer auf der Oberfläche sichtbar.

Zur selektiven Strukturierung der Si-Phase mit LIPSS wurde die IR-Wellenlänge des Lasers ( $\lambda = 1025$  nm) mit einer Pulsfolgefrequenz  $f_{\text{rep}} = 100$  kHz und einer Pulsdauer  $\tau = 300$  fs genutzt. Die Oberfläche wurde unidirektional mit einer Scangeschwindigkeit  $v = 0,67$  m/s und einem Linienversatz  $\Delta x = 6$   $\mu\text{m}$  abgescannt. Über den gemäß Liu [193] ermittelten Spotdurchmesser des Gaußstrahles von  $2w_f = (30 \pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ , den beschriebenen Scan- und Laserparametern ergibt sich Pulsanzahl von  $N = 18$  Laserpulsen pro Spotfläche. Nach dem Verfahren von Liu wurden zudem die Ablationsschwellen ( $N = 10$ ) auf den Referenzmaterialien mit  $F_{\text{th}} = 0,24$  J/cm<sup>2</sup> (Si) und  $F_{\text{th}} = 0,74$  J/cm<sup>2</sup> (Ag) bestimmt. Da sich Einzelimpulseexperimente bezüglich der Laserfluenz und damit auch der erforderlichen Pulsanzahl nicht direkt mit dem Abscannen der Oberfläche vergleichen lassen [49], wurde (um gut ausgebildete LIPSS zu erhalten)  $N = 18$  gesetzt. Nach Jee *et al.* [233] konnte die Schwellfluenzen unter Berücksichtigung der jeweiligen Inkubationskoeffizienten  $s_{\text{Si}} = 0,84$  [234] und  $s_{\text{Ag}} = 0,87$  [235] zu  $F = 0,22$  J/cm<sup>2</sup> für Si und  $F = 0,69$  J/cm<sup>2</sup> für Ag berechnet werden.

Die eingesetzte Fluenz  $F = 0,30$  J/cm<sup>2</sup> für die selektive Herstellung liegt damit oberhalb der Schwelle für Si und ausreichend unterhalb der Schwelle für Ag. Dadurch konnten LIPSS selektiv auf Si gebildet werden ohne dass dabei auf Ag eine laser-induzierte Modifikation stattfand (Abbildung 28a, b). Allerdings ist eine laser-induzierte Ablation im Bereich von präparationsbedingten Oberflächendefekten wie Schleif- und Polierspuren zu erkennen. Diese Oberflächendefekte bewirken eine stärkere Absorption der Laserstrahlung und führen damit zu einer lokal geringeren Ablationsschwelle. Dadurch werden bestehende Oberflächenfehler vergrößert [236]. In Abbildung 28b sind die selektiv auf der Si-Phase generierten LIPSS mit Ausrichtung senkrecht zum E-Feldvektor gezeigt. In den Randbereichen ist zur Ag-Matrix eine Abweichung dieser Orientierung erkennbar.

Sie wird durch Beugungseffekte am stufenförmigen Übergang zwischen der Ag-Matrix und der Si-Phase verursacht [237,238].



**Abbildung 28:** Ag-Si Kompositoberfläche nach der selektiven LIPSS-Strukturierung. REM-Aufnahmen der Oberfläche des Komposits nach fs-Laserbestrahlung a) im Überblick und b) als Detailaufnahme. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der mit LIPSS strukturieren Si-Phase und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie.

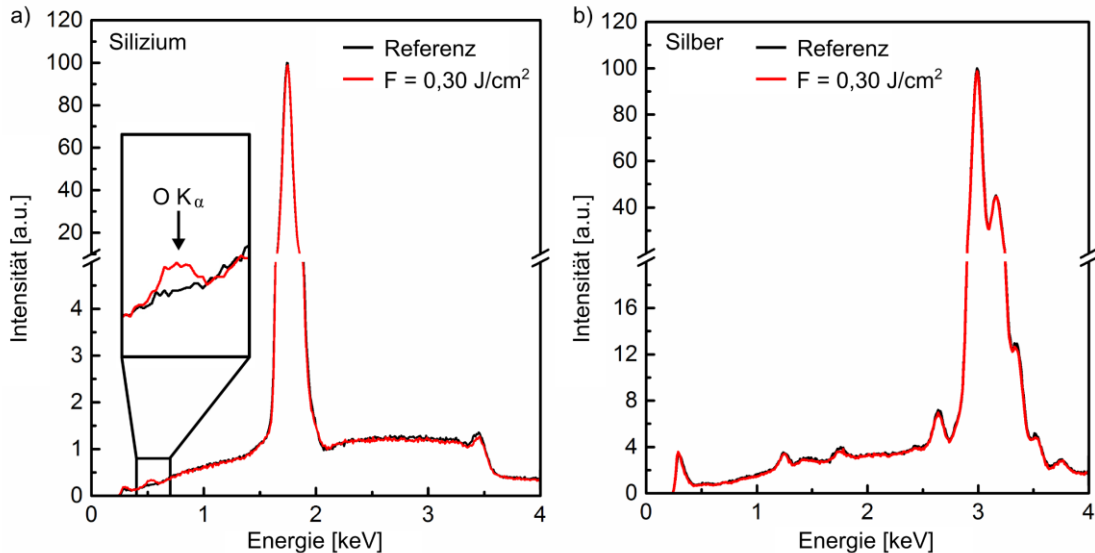
Abbildung 28c zeigt die mittels WLIM erhaltene Mikrostruktur inklusive exemplarischem Profilschnitt. Es zeigt sich, dass die Si-Phase auch nach der Laserbearbeitung, wie bei der Ausgangsfläche, um  $\sim 300$  nm aus der Ag-Matrix heraussteht. Dieses Verhalten kann durch die Bildung der LIPSS nahe der Ablationsschwelle des Si und den geringen

Gesamtabtrag begründet werden [239]. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Erhöhungen durch eine sehr raue Oberfläche auszeichnen. Dies wurde mit AFM-Messungen genauer untersucht (Abbildung 28d). Dabei konnte über Profilschnitte die Periode  $A$  der LIPSS mit  $(950 \pm 30)$  nm ( $\sim 0.93 \cdot \lambda$ ) charakterisiert werden. Die Modulationshöhe  $H$  der Nanostrukturen wurde auf  $(220 \pm 35)$  nm bestimmt. Diese Werte und die senkrechte Ausrichtung der LIPSS zum E-Feldvektor erlaubt die Zuordnung der erzeugten Strukturen zu den LSFL [16]. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur für die Bestrahlung von Si mit fs-Laserpulsen berichtet [16,55,90,240-242]. Die arithmetische Mittenrauigkeit  $R_a$  der Si-Phase erhöht sich in Folge der LIPSS-Bildung von 2 nm auf  $(68 \pm 9,5)$  nm [243]. Als Rauigkeitsfaktor wurde auf dem Si nach der LIPSS-Generierung ein Wert von  $r = 1,4$  ermittelt.

### 5.1.2 Oberflächenchemie

Der Einfluss der Laserbearbeitung auf die Oberflächenchemie von Halbleitern oder metallischen Oberflächen spielt eine sehr große Rolle. Überschreitet die eingebrachte Energie bestimmte Schwellwerte, können neben der eigentlichen Ablation Oxidationsprozesse stattfinden oder sich organische Komponenten in die laserbearbeitete Oberfläche einlagern [89,244,245]. Deshalb wurde auf dem Ag-Si Komposit mittels EDX eine Analyse der Oberflächenchemie durchgeführt (Abbildung 29). Die jeweiligen Spektren wurden auf die Hauptpeaks bei 1,74 keV (Si  $K_\alpha$ ) bzw. 2,98 keV (Ag  $L_\alpha$ ) normiert. Im EDX-Spektrum des Si (Abbildung 29a) kann der normierte Hauptpeak bei 1,74 keV dem Si zugeordnet werden. Des Weiteren sind schwache Peaks bei 0,28 keV und 0,53 keV erkennbar, die den Elementen Kohlenstoff (C  $K_\alpha$ ) und Sauerstoff (O  $K_\alpha$ ) zugeordnet werden können. Beim Vergleich der EDX-Spektren des Si vor und nach der Laserbearbeitung wird deutlich, dass die Spektren fast identisch sind. Lediglich eine leichte Signalerhöhung für Sauerstoff bei 0,53 keV (O  $K_\alpha$ ) konnte detektiert werden. Dies deutet auf eine laserinduzierte Oberflächenoxidation der Si-Phase hin, die durch die LIPSS-Bildung an normaler Luftatmosphäre verursacht wird. Ähnliche Ergebnisse zur Oxidation nach der LIPSS-Erzeugung auf Si wurden von Varlamova *et al.* [246] und Derrien *et al.* [212]

gezeigt. Eine quantitative Analyse kann in der vorliegenden Arbeit aufgrund der sehr geringen Sauerstoff Konzentration nicht durchgeführt werden.



**Abbildung 29:** EDX-Spektren der einzelnen Kompositbestandteile vor und nach der Laserbestrahlung. a) Si-Phase und b) Ag-Phase. Die EDX-Spektren sind jeweils auf die Hauptpeaks bei 1,74 keV (Si K<sub>α</sub>) bzw. 2,98 keV (Ag L<sub>α</sub>) normiert.

Abbildung 29b zeigt die EDX-Analyse der Ag-Matrix. Die verschiedenen Peaks im Spektrum bei 2,98 keV L<sub>α</sub>, 3,15 keV L<sub>β1</sub>, 3,35 keV L<sub>β2</sub> und 3,52 keV L<sub>γ1</sub> können Ag zugeordnet werden. Zudem wurden Signale für Si (1,74 keV K<sub>α</sub>) und Kohlenstoff (0,28 keV K<sub>α</sub>) detektiert. Eine signifikante Veränderung der Ag-Matrix durch die Laserbearbeitung konnte über die EDX-Messungen im Rahmen der Nachweisgrenze nicht gezeigt werden. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Bearbeitungsfluenz mit  $F = 0,30 \text{ J/cm}^2$  weit unterhalb der Ablationsschwelle des Ag ( $F_{\text{th}} = 0,74 \text{ J/cm}^2$ ) gewählt wurde.

### 5.1.3 Funktionelle Oberflächeneigenschaften

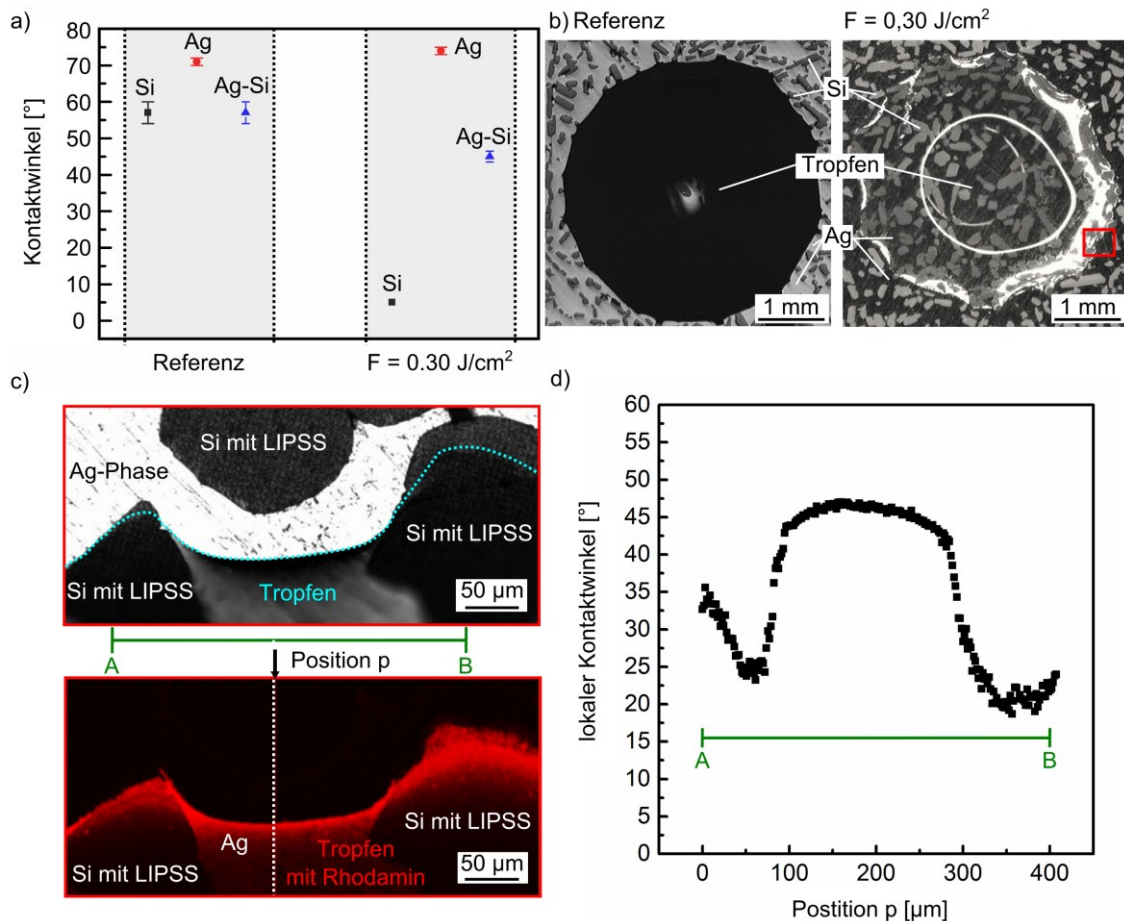
#### *Globale und lokale Benetzungseigenschaften*

Abbildung 30a zeigt die globalen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf der Referenzoberfläche sowie auf der Oberfläche nach der Laserbehandlung. Im Fall des reinen

Si wurde ein Kontaktwinkel von  $\Theta_{\text{Referenz}}^{\text{Si}} = (57 \pm 3)^\circ$  ermittelt. Nach der Laserstrukturierung mit LIPSS mit einer Fluenz von  $F = 0,30 \text{ J/cm}^2$  sinkt der Kontaktwinkel auf  $\Theta_{F=0,30 \text{ J/cm}^2}^{\text{Si}} \sim 5^\circ$ . Es wird somit superhydrophiles Benetzungsverhalten erreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden von Varlamova *et al.* [246] berichtet. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass der reduzierte Kontaktwinkel über die Zeit stabil bleibt und keine Alterungseffekte auftreten. Letztere treten häufig nach der Laserstrukturierung bestimmter Metalle auf [247]. Zur Beschreibung der Reduzierung des Kontaktwinkels auf Si ist nach Wenzel (Gleichung (15)) ein Rauigkeitsfaktor von  $r = 1,83$  erforderlich. Experimentell wurde  $r = 1,40$  bestimmt. Abweichungen vom theoretischen Kontaktwinkels können auf die Veränderung der Oberflächenchemie z.B. durch Oxidation (Abbildung 29a) zurückgeführt werden [248,249]. Bei reinem Ag kommt es zu keiner signifikanten Änderung des Kontaktwinkels, da hier keine Topographieänderung durch die Laserbearbeitung stattgefunden hat. Der Kontaktwinkel der Referenz liegt bei  $\Theta_{\text{Referenz}}^{\text{Ag}} = (71 \pm 1)^\circ$  und nach der Laserbehandlung bei  $\Theta_{F=0,30 \text{ J/cm}^2}^{\text{Ag}} = (74 \pm 1)^\circ$ . Auf dem Komposit ergibt sich ein Referenzkontaktwinkel von  $\Theta_{\text{Referenz}}^{\text{Ag-Si}} = (57 \pm 3)^\circ$ , der identisch zu dem auf reinem Si ist. Dies lässt sich durch die Oberflächentopographie des Komposits erklären, bei der die Si-Phase über die Ag-Matrix hinausragt (Abbildung 27).

Die selektive Strukturierung der Si-Phase mit LIPSS führt zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels des gesamten Komposits auf  $\Theta_{F=0,30 \text{ J/cm}^2}^{\text{Ag-Si}} = (45 \pm 2)^\circ$  (Abbildung 30a). Theoretisch kann das Benetzungsverhalten von heterogenen Oberflächen mit der Cassie-Gleichung (17) beschrieben werden. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Komposits mit 33,3 vol.% ( $f_1$ ) Si und 66,7 vol.% ( $f_2$ ) Ag ergibt sich der theoretische Kontaktwinkel der selektiv strukturierten Kompositoberfläche zu  $\Theta^{\text{C}} \approx 59^\circ$ . Die Abweichung zwischen theoretischem und experimentellem Wert kann hier auf den großen Kontaktwinkelunterschied ( $\Delta\Theta \sim 69^\circ$ ) zwischen der bevorzugt benetzenden, mit LIPSS strukturierten Si-Phase und der schwach benetzenden Ag-Matrix zurückgeführt werden. In Kombination mit dem mittleren Durchmesser der Si-Einlagerungen von  $\sim 175 \mu\text{m}$  führt dies zu einer signifikanten Konturänderung des Tropfens (Abbildung 30b) [150,151].

Diese Formänderung des Wassertropfens ist in der klassischen globalen Kontaktwinkelanalyse nicht sichtbar, so dass die so ermittelten Werte fehlerbehaftet sind. In der Draufsicht mittels Stereomikroskopie wird diese Tropfenkonturänderung deutlich sichtbar und verstärkt sich von der Referenzoberfläche ( $\Delta\theta \sim 14^\circ$ ) hin zum selektiv strukturierten Komposit ( $\Delta\theta \sim 69^\circ$ ) (Abbildung 30b).



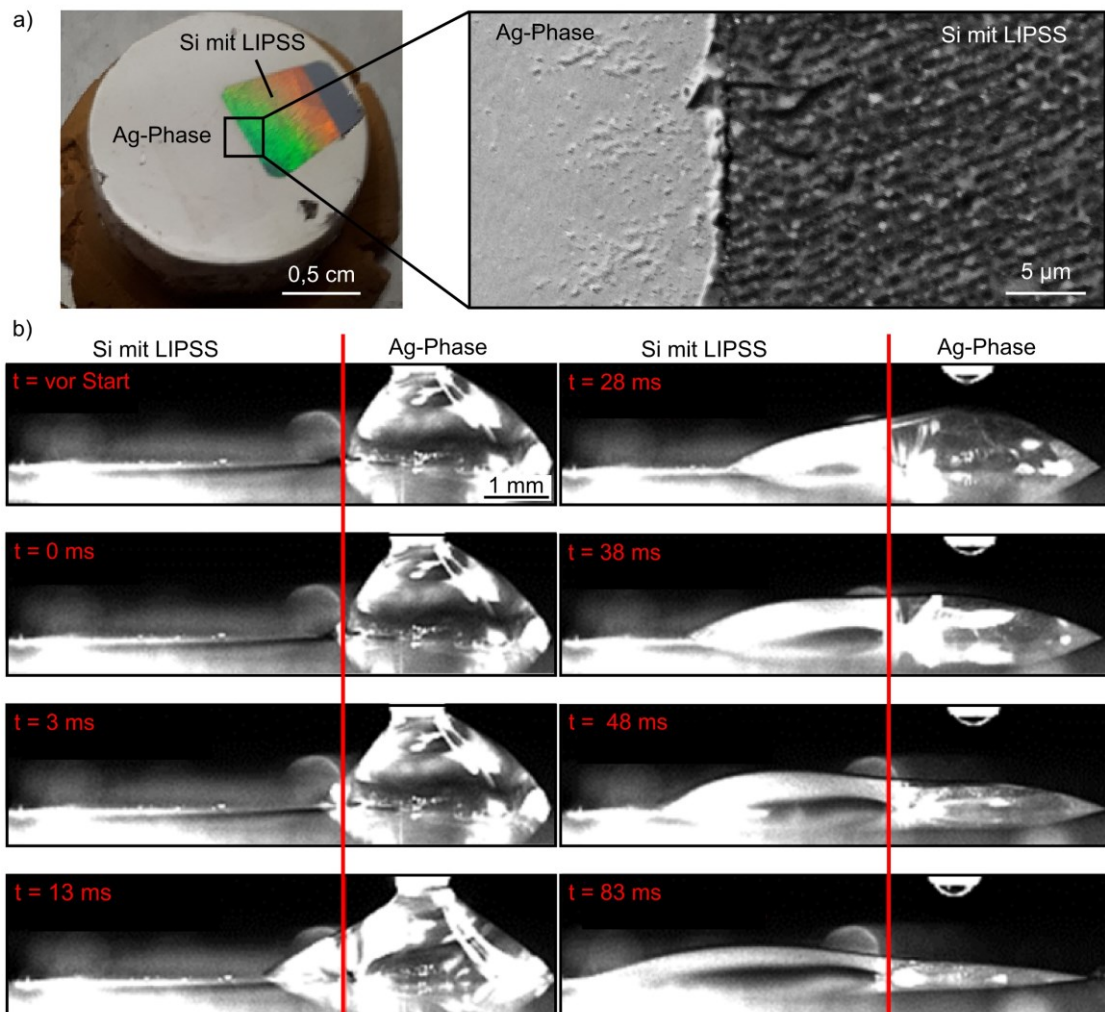
**Abbildung 30:** Globale und lokale Kontaktwinkelanalyse vor und nach der Laserbearbeitung mit  $F = 0,30 \text{ J/cm}^2$ . a) Globaler Kontaktwinkel von reinem Si, Ag und dem Ag-Si Komposit. b) SM-Aufnahmen eines Tropfens auf der Kompositoberfläche vor und nach der Laserbearbeitung. c) CLSM-Analyse des lokalen Kontaktwinkels mit Hilfe eines Rhodamin B Farbstoffs. Der Messausschnitt ist zwischen zwei LIPSS strukturierten Si-Phasen dargestellt und je nach Messposition *p* ist in d) der lokale Kontaktwinkel über die Distanz A bis B aufgetragen.

Die Verzerrung der Tropfenkontur ergibt sich aus dem superhydrophilen Verhalten der selektiv strukturierten Si-Phase, das die Tropfenausbreitung begünstigt, und dem im Vergleich eher hydrophoben Verhalten der Ag-Matrix, das die Tropfenausbreitung behindert. Eine detaillierte Analyse des heterogenen Benetzungsverhaltens wurde gemäß Wu *et al.* [195] mittels CLSM unter Verwendung des Farbstoffs Rhodamin B durchgeführt. Durch die Anregung des Farbstoffs durch die Laserstrahlung wurden 3D-Aufnahmen des Tropfens auf der Kompositoberfläche angefertigt. Abbildung 30c zeigt den untersuchten Ausschnitt zweier LIPSS strukturierter Si-Phasen des Komposits mittels SM und CLSM. Über Profilschnitte (weiße gestrichelte Linie in Abbildung 30c) kann an verschiedenen Messpositionen  $p$  der lokale Kontaktwinkel ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30d dargestellt und zeigen deutlich, dass je nach Messposition  $p$  entlang der Strecke A-B verschiedene Kontaktwinkel im Bereich von minimal  $\theta \sim 17^\circ$  bis maximal  $\theta \sim 47^\circ$  gemessen wurden. Der höchste Kontaktwinkel auf der Ag-Matrix wird erreicht, wenn der Abstand zwischen den Si-Phasen am größten ist. In der Mitte der selektiv veränderten Si-Phase ist  $\theta$  am geringsten und steigt mit der Annäherung der Dreiphasenlinie an die Ag-Si Phasengrenze an (Abbildung 30d). Die beobachtete Tropfenkontur und die entsprechenden lokalen Kontaktwinkel lassen sich unter Berücksichtigung der sich ausbreitenden Dreiphasenlinie bei der Tropfenaufbringung wie folgt erklären [250]. Eine spontane Benetzung der hydrophilen Si-Phase tritt auf, sobald die Dreiphasenlinie des Tropfens auf die Oberfläche auftrifft. Abhängig von der Geometrie, die insbesondere durch die Größe und Morphologie der Si-Phase repräsentiert wird, erfolgt eine teilweise oder vollständige Benetzung der jeweiligen strukturierten Si-Phase. Tritt partielle Benetzung auf, erhöht sich das Tropfenvolumen weiter und die Dreiphasenlinie breitet sich weiter aus, da der Kontaktwinkel auf der Si-Phase konstant bleibt. Trifft die Dreiphasenlinie auf eine Ag-Si Phasengrenze, kommt es aufgrund des weniger hydrophilen Verhaltens der Ag-Matrix zur Fixierung der Dreiphasenlinie. Der Kontaktwinkel steigt demzufolge bis zu einem kritischen Wert an. Wird dieser überschritten, kommt es zur Benetzung der Ag-Phase und erneut zur Ausbreitung der Dreiphasenlinie [250].



### Gerichtete Tropfenbewegung

Das heterogene Benetzungsverhalten und die damit verbundene präferierte Flüssigkeitsausbreitungsrichtung wurde im Hinblick auf eine gezielte Tropfenbewegung untersucht, um potenzielle Anwendungen aufzuzeigen. Hierzu wurde eine makroskopische Ag-Si Phasengrenze mit selektiv auf der Si-Phase erzeugten LIPSS verwendet und die Benetzung mittels Hochgeschwindigkeitskamera dokumentiert (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Tropfenbewegung an einer makroskopischen Ag-Si Grenzfläche. a) Fotografische Darstellung der selektiv bearbeiteten makroskopischen Ag-Si Oberfläche und REM-Aufnahme der Grenzfläche mit LIPSS. b) Mittels Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommene Tropfenbewegung an der Ag-Si Grenzfläche (rote Linie).

Vor dem Start wurde der Wassertropfen auf die Ag-Matrix aufgesetzt und das Tropfenvolumen stetig erhöht, bis die Ag-Si Phasengrenze erreicht wurde ( $t = 0$  ms). Bei weiterer Volumenzunahme des Tropfens kommt es, bedingt durch die Topographie (Si-Phase steht aus der Matrix heraus), zur Ansammlung der Flüssigkeit an der Grenzfläche. Wird ein kritisches Volumen des Tropfens überschritten, kommt es zur sprunghaften Ausbreitung der Flüssigkeit ( $t = 83$  ms) auf der stark hydrophilen Si-Phase und so zu einer gerichteten Flüssigkeitsausbreitung (Abbildung 31b). Damit konnte gezeigt werden, dass durch selektiv erzeugte LIPSS eine gerichtete Flüssigkeitsausbreitung als eine potenzielle Anwendung möglich ist.

Eine optische Veränderung konnte bei der selektiven Funktionalisierung der makroskopischen Ag-Si Komposit-Grenzfläche in Form von Strukturfarben beobachtet werden (Abbildung 31a). Die mit LIPSS strukturierte Si-Phase weist die typische Farbgebung auf [107,111] (Abschnitt 2.3.1).

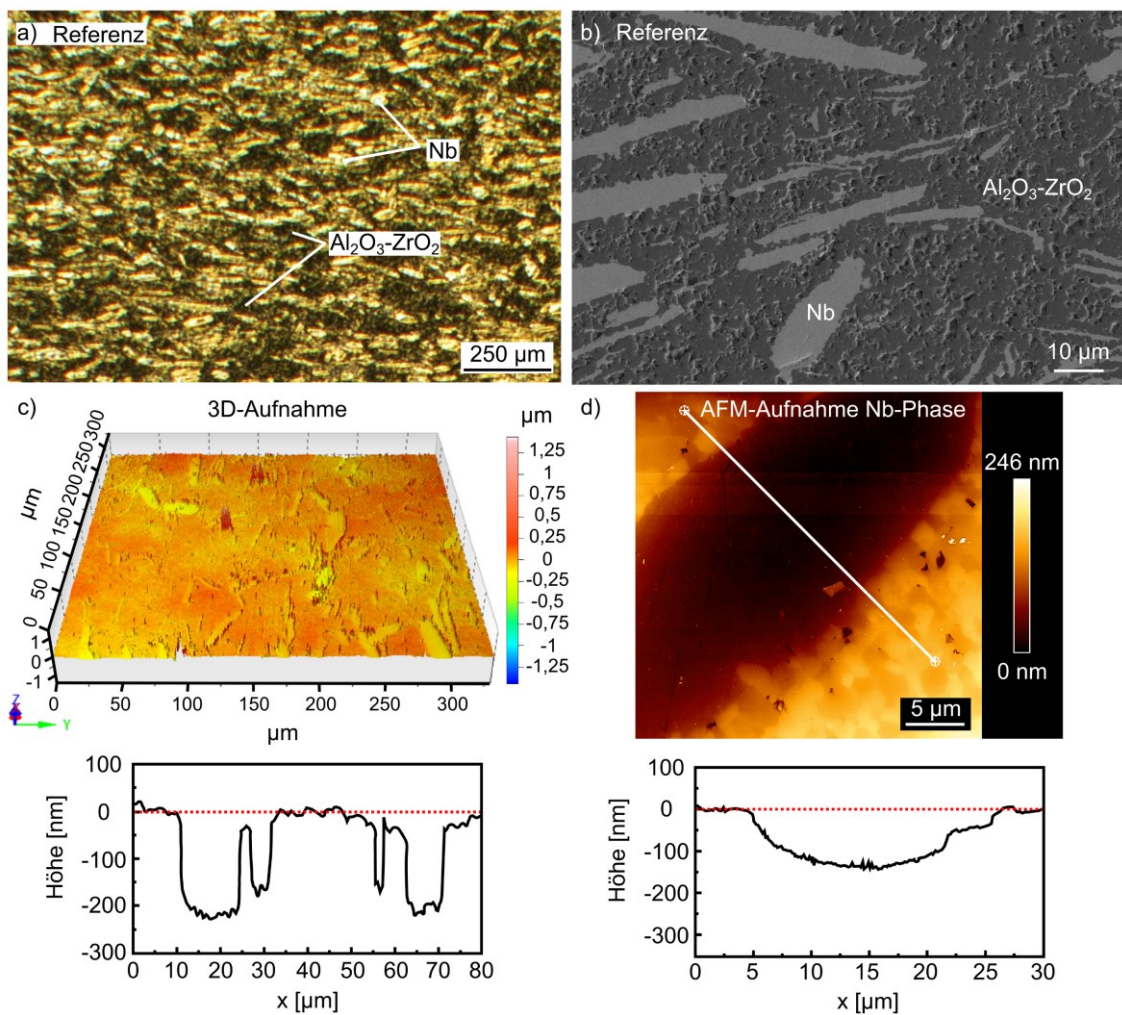
## 5.2 Mehrphasige Metall-Keramik-Komposite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Nb)

In diesem Abschnitt wird als zweites Beispiel die selektive materialbasierte Modifizierung mittels LIPSS eines biokompatiblen Komposits vorgestellt. Dieser besteht aus einer Keramikmatrix ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ) mit einer Metallverstärkungsphase (Nb). Hierbei wurde nur die Metallphase selektiv mit LIPSS strukturiert [243,251]. Nach der Charakterisierung der Oberflächentopographie und -chemie wurden die funktionellen Eigenschaften hinsichtlich des Benetzungsverhaltens und der Tribologie untersucht. Als Testflüssigkeiten dienten destilliertes Wasser bzw. Ringer-Infusionslösung.

### 5.2.1 Oberflächentopographie

Abbildung 32 zeigt Mikroskopaufnahmen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Nb Kompositoberfläche, in denen die Metallkomponente und die Keramikmatrix deutlich voneinander unterscheidbar sind. Die hellen Bereiche, die eine gewisse Vorzugsorientierung aufweisen, können der Metallphase Niob (Nb) zugeordnet werden. Die dunklen Bereiche gehören der Keramikmatrix an und bestehen aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und nanoskaligem Zirkonoxid

(ZrO<sub>2</sub>). Die Nb-Phase zeigt eine Textur mit Abmessungen von ~ 2 µm bis ~ 100 µm. Die Topographie der Referenzoberfläche zeichnet sich durch charakteristische Höhenunterschiede aus, die sich aus der maximal ~250 nm tiefer liegenden Nb-Phase im Vergleich zur Keramikmatrix ergeben (Abbildung 32 c,d). Zudem sind Defekte in der Matrix in Form von Poren erkennbar (Abbildung 32). Beide können über die Herstellung und Präparation erklärt werden. Die Nb-Phase ist im Vergleich zur keramischen Matrix deutlich weicher und wird deshalb bei der Probenpräparation leichter abgetragen.

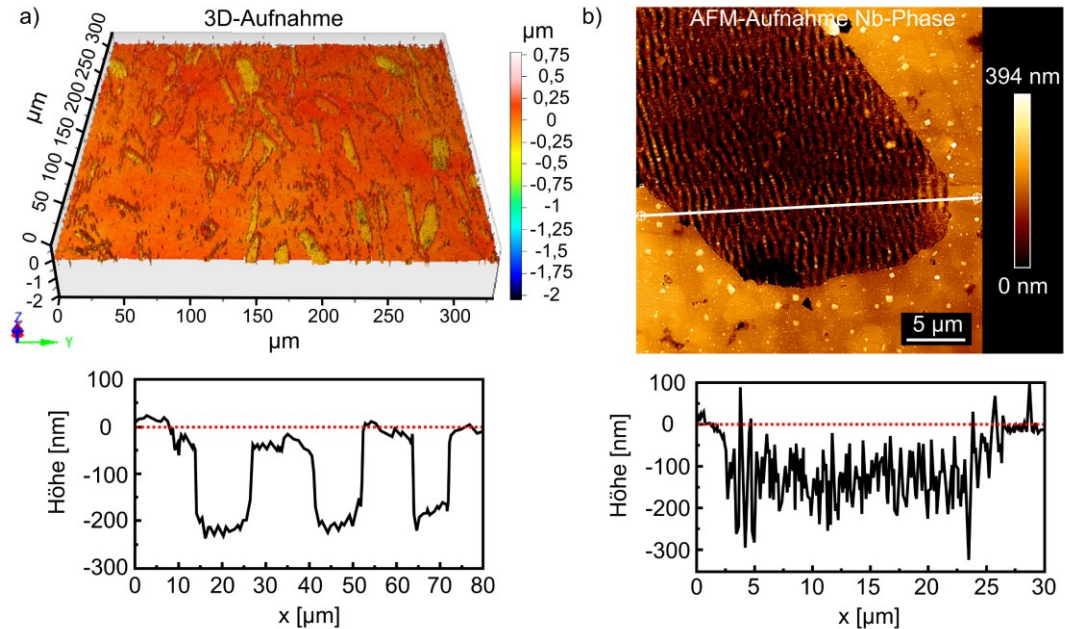


**Abbildung 32:** Untersuchung der Referenzoberfläche (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nb). a, b) LM- und REM-Aufnahmen der Oberfläche. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der Nb-Phase in der Keramikmatrix und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie.

Zur selektiven Strukturierung der Nb-Phase mit LIPSS wurde die Laserwellenlänge  $\lambda = 1025$  nm genutzt. Als weitere Parameter wurden die Pulsfolgefrequenz  $f_{\text{rep}} = 1$  kHz, die Pulsdauer  $\tau = 300$  fs, die Scangeschwindigkeit  $v = 4,4$  mm/s und der Linierversatz  $\Delta x = 4$   $\mu\text{m}$  des unidirektionalen Scanvorgangs festgelegt. Dies entspricht für den ermittelten Spotdurchmesser  $2w_f = (24 \pm 0,5)$   $\mu\text{m}$  einer Pulsanzahl von  $N = 26$  Laserpulsen, die effektiv pro Spotfläche auf die Materialoberfläche auftreffen. Aus der Literatur sind Ablationsschwellen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Nb mit  $F_{\text{th}} = 5,62$   $\text{J}/\text{cm}^2$  [252] bzw.  $0,19$   $\text{J}/\text{cm}^2$  [253] (bei  $\lambda = 785$  nm und  $\tau = 185$  fs) bekannt. Diese großen Unterschiede können über die elektronische Struktur von Keramik und Metall erklärt werden. Die Keramik als Isolator zeichnet sich durch eine relativ große Bandlückenenergie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $E_G = 7,0$  eV;  $\text{ZrO}_2$  mit  $E_G = 5,8$  eV) aus [254]. Das Metall als Leiter besitzt viele freie Elektronen und kann daher mit der Laserstrahlung über lineare Absorptionsprozesse sehr gut wechselwirken. Die verwendete Wellenlänge  $\lambda = 1025$  nm entspricht einer Photonenenergie  $E_{\text{ph}} \approx 1,2$  eV. Diese reicht nicht aus, um die Bandlückenenergie der Keramik durch die Absorption eines einzelnen Photons zu überschreiten. Die somit erforderlichen Multiphotonenprozesse führen zu einem nichtlinearen Absorptionsverhalten und damit zu einer höheren Ablationsschwelle als beim Metall.

Nach der selektiven Laserstrukturierung der Metallphase mit verschiedenen Laserfluenzen ändert sich das Gefüge des Komposits bei maximal genutzter Fluenz  $F = 0,40$   $\text{J}/\text{cm}^2$  im Vergleich zur Referenz im Wesentlichen nicht (Abbildung 33). Die Lage der strukturierten Nb-Phase relativ zur Kompositoberfläche bleibt unverändert und die Anzahl der Matrixdefekte nimmt nicht zu, was durch die hohe Ablationsschwelle der Keramik erklärt werden kann. Somit kommt es nicht zu einer strukturellen Veränderung der Keramikmatrix während die selektive LIPSS-Bildung auf der Nb-Phase stattfindet. Der AFM-Profileschnitt entlang der weißen Linie bestätigt die LIPSS-Bildung anhand des sich ausbildenden periodischen Profils. In der Literatur kann bisher eine Veröffentlichung gefunden werden, die sich mit solch einer selektiven Strukturierung einer Kompositoberfläche ( $\text{ZrO}_2$ -Ta) mittels LIPSS beschäftigt [255]. Dabei wurde aber durch die fs-Laserbestrahlung die keramische Matrix deutlich geschädigt, was sich negativ auf die resultierenden

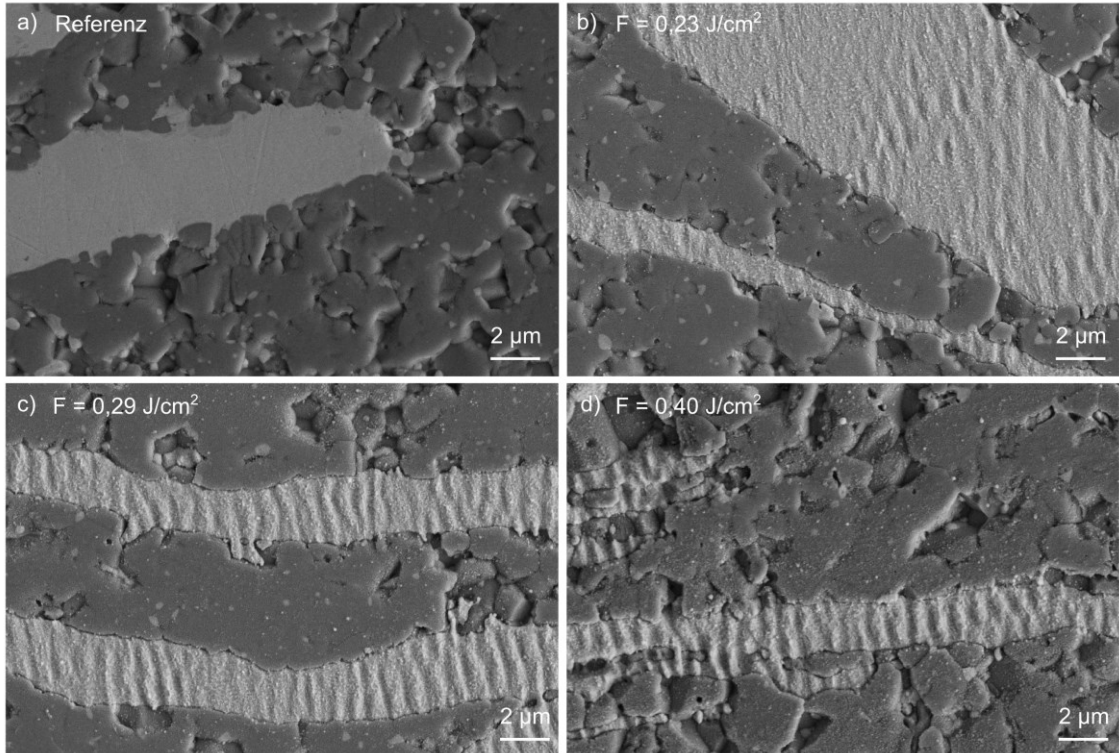
mechanischen und funktionellen Eigenschaften auswirken kann. Solch eine Schädigung ist in den hier gezeigten Untersuchungen nicht sichtbar.



**Abbildung 33:** Untersuchung der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$  Kompositoberfläche nach der selektiven Strukturierung der Nb-Phase mit LIPSS mit einer Laserfluenz  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ . a) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. b) AFM-Aufnahme der selektiv strukturierten Nb-Phase und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie.

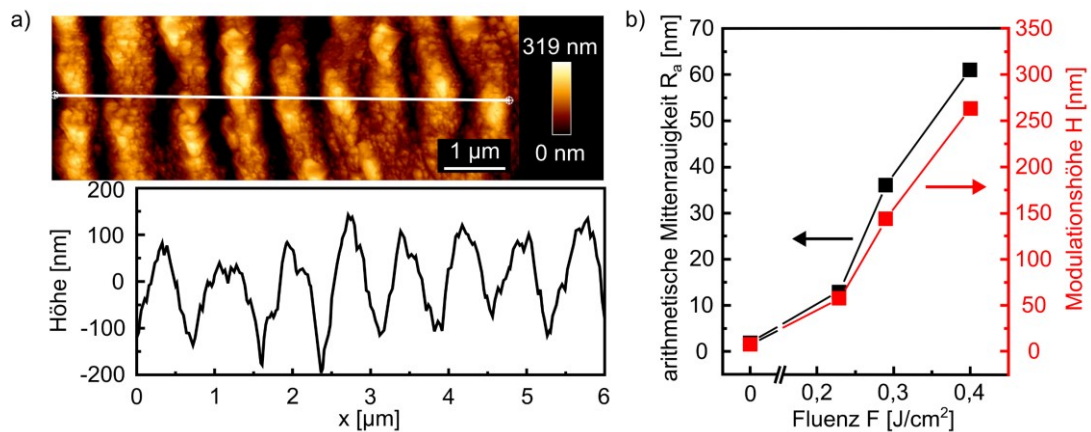
Für die selektive LIPSS-Erzeugung wurden Laserfluenzen zwischen  $F = 0,23 - 0,40 \text{ J/cm}^2$  genutzt, die oberhalb der Ablationsschwelle des Nb und signifikant unterhalb der Ablationsschwelle des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen. Mit ansteigender Laserfluenz nimmt die Ausprägung und Homogenität der LIPSS auf der Metallphase zu (Abbildung 34). Bei der niedrigsten Laserfluenz von  $F = 0,23 \text{ J/cm}^2$  werden zunächst nur vereinzelte LIPSS gebildet (Abbildung 34b). Eine Erhöhung der Fluenz auf  $F = 0,29 \text{ J/cm}^2$  führt zu einem stärker ausgeprägten LIPSS-Muster auf der gesamten Metallphase (Abbildung 34c). Bei der maximal genutzten Laserfluenz von  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$  nimmt die Modulationshöhe  $H$  zu und es werden homogene LIPSS gebildet (Abbildung 34d). Darüber hinaus zeigen die REM-Aufnahmen, dass es durch den Ablationsprozess zur Bildung und Ablagerungen von Nanopartikeln auf der gesamten Kompositoberfläche kommt. Eine Strukturierung bzw. laserinduzierte topografische Modifikation der Keramikmatrix sowie eine Zunahme

der initial vorhandenen Defekte in Form von Ausbrüchen oder Poren in der Keramik wurden nicht beobachtet.



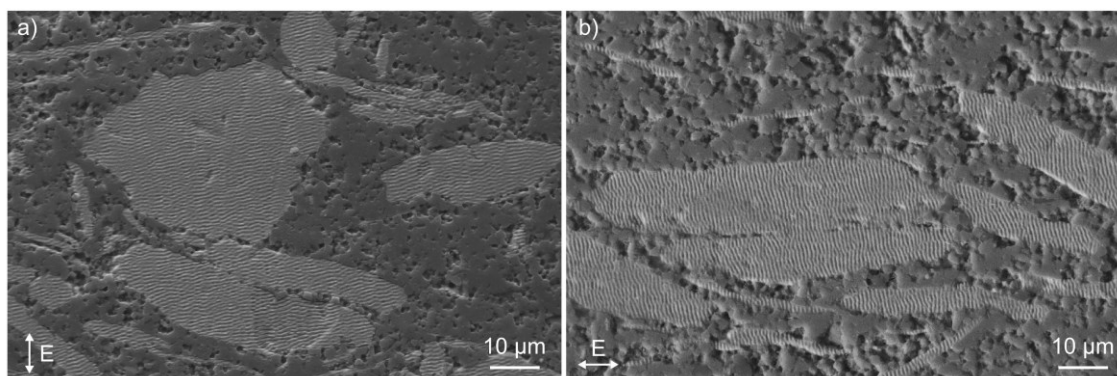
**Abbildung 34:** REM-Aufnahmen der Kompositoberfläche nach der fs-Laserbestrahlung ( $\lambda = 1025 \text{ nm}$ ) mit unterschiedlichen Laserfluenzen  $F$ .

Die so auf der Nb-Phase erzeugten Nanostrukturen zeichnen sich durch eine Periode von  $A = (780 \pm 54) \text{ nm}$  ( $\sim 0,76 \cdot \lambda$ ), eine Modulationshöhe von  $H = (263 \pm 38) \text{ nm}$  und ihre Ausrichtung senkrecht zum E-Feldvektor aus (Abbildung 35a). Auf Grund dieser Parameter können die LIPSS den LSFL zugeordnet werden [16,18]. Ähnliche Relationen zwischen Periode und verwendeter Wellenlänge ( $\sim 0,75 \cdot \lambda$ ) wurden auf Niob nach Bestrahlung mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  und  $\tau = 100 \text{ fs}$  in der Literatur berichtet [256]. Die ermittelte Rauigkeitssteigerung im untersuchten Fluenzbereich kann über zunehmende Ausprägung der LIPSS und der damit verbundenen Zunahme der Modulationshöhe erklärt werden (Abbildung 35b).



**Abbildung 35:** Detailanalyse der selektiv hergestellten LIPSS auf der Nb-Phase. a) AFM-Aufnahme der LIPSS ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ) mit dazugehörigen Profilschnitt entlang der weißen Linie. b) arithmetische Mittenrauigkeit  $R_a$  und Modulationshöhe  $H$  der LIPSS in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ .

Die Werte steigen vom Ausgangspunkt der Referenzoberfläche mit  $R_a = 2 \text{ nm}$  und  $H = 8 \text{ nm}$  (Politurdefekte) mit zunehmender Fluenz an und erreichen bei der maximal genutzten Fluenz ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ) eine starke Oberflächenmodulation mit  $R_a = 61 \text{ nm}$  und  $H = 263 \text{ nm}$ . Die Orientierung der LIPSS auf der Metallphase konnte zusätzlich durch die Veränderung der Richtung des E-Feldvektors geändert werden (Abbildung 36). Dieses ist möglich, da sich LIPSS durch die Polarisationskontrolle sehr leicht manipulieren lassen [19]. Zusammengefasst konnte ein Prozess gezeigt werden, um Komposite basierend auf den materialbasierten Eigenschaften selektiv mit LIPSS zu funktionalisieren [243,251].



**Abbildung 36:** REM-Aufnahmen der selektiv strukturierten Kompositoberfläche mit LIPSS bei unterschiedlicher Orientierung des E-Feldvektors relativ zur Vorzugsorientierung der Nb-Phase.

## 5.2.2 Oberflächenchemie

Die chemische Zusammensetzung wurde mittels XPS-Untersuchungen an der Referenzoberfläche vor der fs-Laserbestrahlung analysiert und mit Oberflächen verglichen, die mit der maximalen Laserfluenz  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$  selektiv strukturiert wurden (Abbildung 37). Auf der Referenzoberfläche konnten die jeweiligen Komponenten des Komposits detektiert werden (Tabelle 2). Die XPS-Spektren von Aluminium (Al2p), Zirkon (Zr3d), Sauerstoff (O1s), Niob (Nb3d) und Kohlenstoff (C1s) sind in Abbildung 37 dargestellt. Für die Referenz stellen die Spektren bei einer Bindungsenergie (BE) von 74,0 eV im Al2p-Spektrum (Abbildung 37a), 182,0 eV im Zr3d-Spektrum (Abbildung 37b) und 530,5 eV im O1s-Spektrum (Abbildung 37c) die keramische Matrix des Komposits mit einer Konzentration von 28,2 at.% Al und 0,6 at.% Zr dar (Tabelle 2) [257,258]. Die Umrechnung der Zusammensetzung (Abschnitt 3.1, Tabelle 1) von vol.% in at.% führt unter Berücksichtigung der jeweiligen Dichten und Molmassen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3,93 \text{ g/cm}^3$ ,  $101,96 \text{ g/mol}$ ),  $\text{ZrO}_2$  ( $5,68 \text{ g/cm}^3$ ,  $123,22 \text{ g/mol}$ ) und Nb ( $8,57 \text{ g/cm}^3$ ,  $96,50 \text{ g/mol}$ ) zu einer theoretischen Zusammensetzung von 35,2 at.% Al, 0,5 at.% Zr, 10,7 at.% Nb und 53,6 at.% O. Diese Werte stimmen mit der mittels XPS detektierten Zusammensetzung (Tabelle 2) überein.

**Tabelle 2:** Chemische Zusammensetzung der Kompositoberfläche vor und nach der fs-Laserbestrahlung mit  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$  berechnet aus der XPS-Analyse.

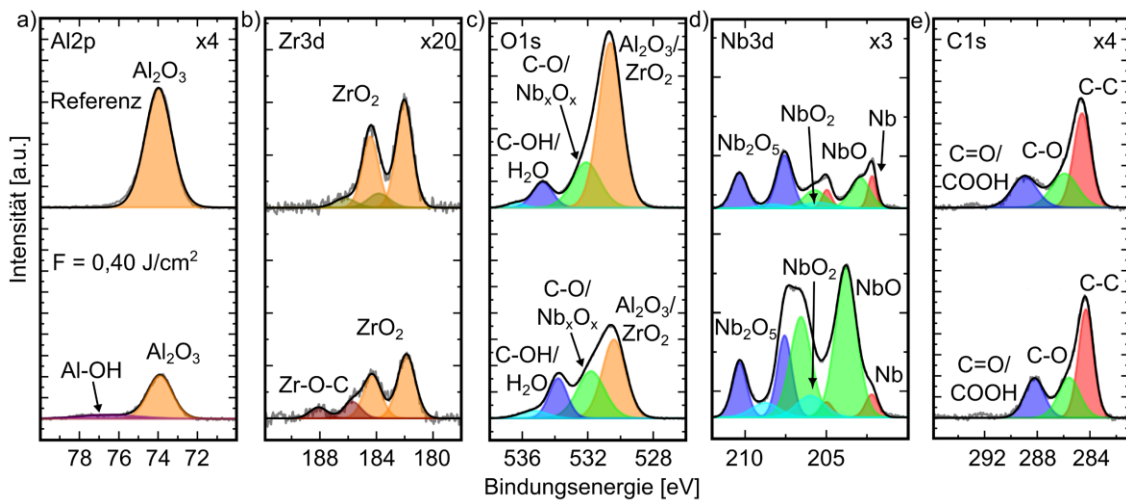
Probe	C (at.%)	O (at.%)	Al (at.%)	Zr (at.%)	Nb (at.%)	N (at.%)
Referenz	23,1	44,4	28,2	0,6	2,9	0,8
$F = 0,40 \text{ J/cm}^2$	30,8	41,9	14,4	0,6	11,1	1,2

Etwaige Abweichungen lassen sich durch die statistische Verteilung der Nb-Phase, die begrenzte Messtiefe ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) und den Spotdurchmesser ( $\sim 1 \text{ mm}$ ) erklären. Zusätzlich muss das Vorhandensein einer Kohlenstoffschicht berücksichtigt werden, da die Proben unter normalen Atmosphärenbedingungen vorbereitet wurden. Die dadurch zusätzlichen Mengen von C und O können wiederum die gemessene Zusammensetzung beeinflussen.



Mit dem C1s-Spektrum konnte gezeigt werden, dass verschiedenste Kohlenstoff-Verbindungen und organische Verbindungen auf der Referenz zu finden sind (Abbildung 37e). In der Literatur konnte über winkelaufgelöste XPS-Analyse gezeigt werden, dass so eine Kohlenstoffschicht aus organischen Verbindungen auf der Oberfläche von Nb-Oxiden zu finden ist [259]. Durch das C1s-Spektrum (Abbildung 37e) werden auf der Referenz Kohlenstoff in der Bindungsform der Einfachbindung C-C, Verbindungen von organischen Komponenten C-O und C=O/COOH mit einer Gesamtanteil von ~ 23,1 at.% nachgewiesen. Das Nb3d-Spektrum der Metallphase des Komposits (Abbildung 37d) ist charakterisiert durch einen Peak bei einer Bindungsenergien von 202,2 eV, der metallisches Niob repräsentiert [260]. Des Weiteren konnten Duplikate bei Bindungsenergien von ~ 203,6 eV, 205,6 eV und 207,5 eV ermittelt werden, die für die Nb-Oxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub> und NbO stehen [260,261]. Aus der Nb3d-Signalfäche konnte dabei ein Anteil von 44 % dem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Hauptoxid der Nb-Phase des Komposits zugeordnet werden. Die nachgewiesenen Niob-Oxide besitzen eine große negative freie Bildungsenergie, wobei Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das stabilste Oxid mit der höchsten Oxidationsstufe ist [262,263]. Die detektierte Zusammensetzung der Niob-Oxide entspricht der typischen Konstellation natürlicher Passivierungsschichten auf Nb, die durch eine Dicke von etwa 6 - 8 nm und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als äußerer Schicht charakterisiert sind [259,260,264,265].

Nach der selektiven Laserstrukturierung mittels LIPSS sind einige Veränderungen der XPS-Spektren ersichtlich. Hierbei sollte erwähnt werden, dass ein direkter Vergleich der gemessenen Intensitäten aus den ermittelten XPS-Spektren vor und nach der fs-Laserbestrahlung nur bedingt möglich ist, da die Oberflächentopographie stark verändert wurde und diese einen Einfluss auf das Messergebnis hat. Die Auswirkungen der fs-Laserbestrahlung können jedoch auf der Grundlage der Intensitäten der einzelnen Peaks innerhalb der Spektren der jeweiligen Elemente verglichen werden.



**Abbildung 37:** Hochauflösende XPS-Spektren der Kompositoberfläche vor und nach der fs-Laserbestrahlung mit  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ . a) Al2p Spektrum, b) Zr3d Spektrum, c) O1s Spektrum, d) Nb3d Spektrum und e) C1s Spektrum. Oben rechts in den Spektren sind jeweils die Multiplikationsfaktoren dargestellt.

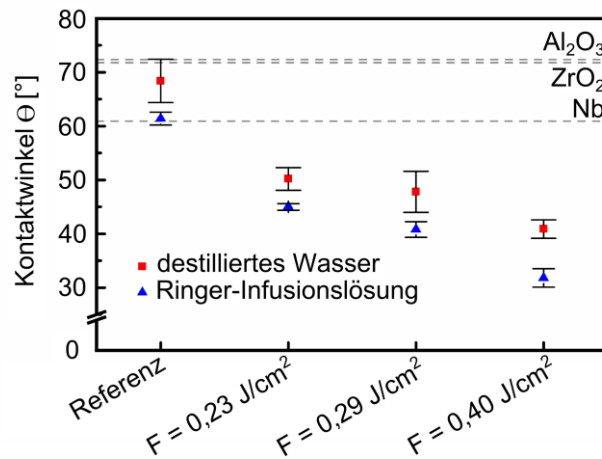
Abbildung 37a-c zeigt, dass die Hauptmatrixbestandteile nach der Laserstrukturierung erneut detektiert wurden. Die keramischen Komponenten weisen trotz der geringen Laserfluenz  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$  eine leichte Veränderung auf. So konnte beim Aluminium zusätzlich Al-OH in geringen Anteilen ( $\sim 18\%$ ) und beim Zirkon Zr-O-C ( $\sim 20\%$ ) detektiert werden (Abbildung 37a, b). Dieses Ergebnis kann mit der Laserbearbeitung unter normalen atmosphärischen Bedingungen begründet werden. Die größte Veränderung ergibt sich im Nb3d-Spektrum (Abbildung 37d). Hier wird deutlich, dass sich die Peakintensitäten der Nb-Oxide merklich verschieben. Folglich wurde NbO nach der LIPSS-Bildung als Hauptoxid ( $\sim 60\%$ ) gemessen. Die veränderte Zusammensetzung der laserinduzierten Oxidschicht kann wie folgt erklärt werden. Nach der fs-Laserablation und der damit verbundenen LIPSS-Bildung wird die anfängliche Passivierungsschicht entfernt und infolge des erwärmten Probenmaterials und durch die Umgebungsluft eine neue Oxidschicht gebildet. Allerdings werden Diffusionsprozesse, die für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes nötig sind, aufgrund der sehr kurzen Impulsdauern und der damit verbundenen extrem hohen Erwärmungs- und Abkühlungsraten stark unterdrückt bzw. gehemmt. Dadurch werden metastabile Oxide an der Oberfläche des Niobs gebildet. Die berechnete Zusammensetzung des Nb in Tabelle 2 zeigt, dass sich

der Anteil der Nb-Komponente (Metall + Oxid) nach der Laserbearbeitung zwar von 2,9 at.% auf 11,1 at.% erhöht, zugleich aber der Anteil des metallischen Nb von 14,4 % auf 5,5 % absinkt. Unter Berücksichtigung der begrenzten Informationstiefe des XPS lässt sich dies durch die Oxidation der Nb-Phase während der Laserablation zusammen mit einer zunehmenden Dicke der laser-induzierten Oxidationsschicht erklären. Darüber hinaus trägt die erhöhte Rauigkeit aufgrund der selektiven LIPSS-Bildung auf der Nb-Phase und der Abscheidung von Ablationsprodukten wie metallische und oxidische Nb-Nanopartikel zu einem erhöhten XPS-Spektrum bei. Ebenfalls kann im O1s-Spektrum eine stärkere Kontamination der Kompositoberfläche nach der fs-Laserbearbeitung ermittelt werden (Abbildung 37c). Dies wird durch die detektierten Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren mit ihren zunehmenden Anteilen bestätigt (Tabelle 2). Der Anstieg wird durch den Einbau dieser Elemente bei der fs-Laserstrukturierung [89] und zusätzlich adsorbierte Kohlenwasserstoffe [266] aus der Umgebungsluft verursacht. Unter Berücksichtigung der XPS-Messtiefe können auch der erhöhte Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sowie die Ablagerung von Ablationsprodukten den relativ starken Rückgang des Al-Gehalts der darunter liegenden Matrix auf 14,4 at.% erklären (Tabelle 2).

### 5.2.3 Funktionelle Oberflächeneigenschaften

#### ***Benetzungseigenschaften***

Die Analyse des Kontaktwinkels auf dem Metall-Keramik-Komposit erfolgte über klassische globale Benetzungsanalyse mit destilliertem Wasser und für potenzielle biologische/medizinische Anwendungen mit Ringer-Infusionslösung (Abbildung 38). Die gestrichelten grauen Linien entsprechen den Literaturwerten der reinen Kompositbestandteile mit destilliertem Wasser als Messflüssigkeit. Die Ausgangskomponenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und Nb zeigen dabei Kontaktwinkel von  $72,4^\circ$ ,  $71,8^\circ$  bzw.  $61,0^\circ$  [267,268].



**Abbildung 38:** Benetzungsanalyse der Kompositoberfläche mit Ringer-Infusionslösung und destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ . Die horizontalen, gestrichelten Linien markieren den Kontaktwinkel der Einzelkomponenten mit destilliertem Wasser als Referenz.

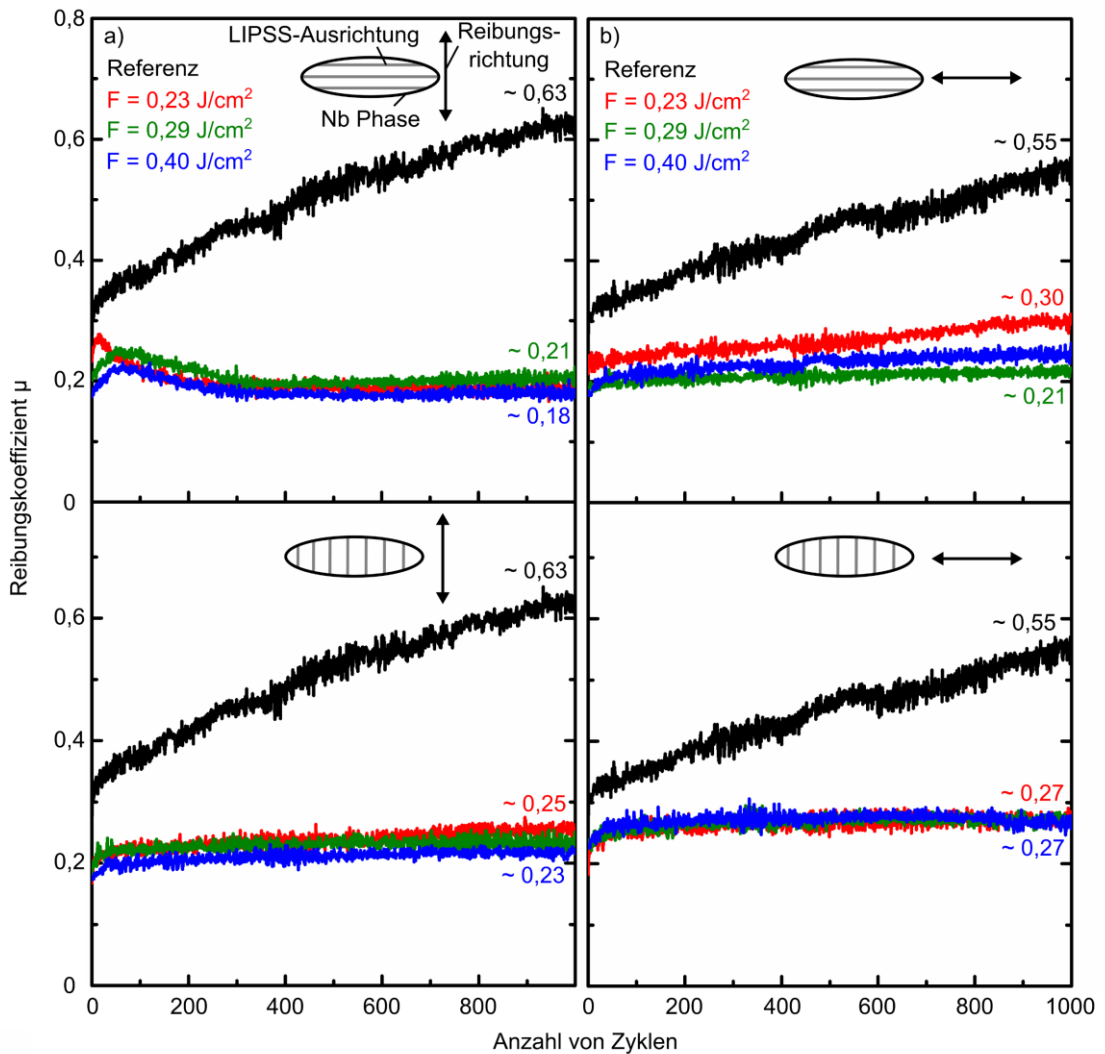
Die Referenzoberfläche des Komposits zeichnet sich durch einen Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser von  $\Theta_{\text{Referenz}}^{\text{dest. Wasser}} = (68,4 \pm 4,0)^\circ$  aus. Aus der jeweiligen Zusammensetzung des Komposits (Tabelle 1) und der Literaturwerte des Kontaktwinkels der Einzelkomponenten kann über die Cassie-Gleichung (17) ein theoretischer Kontaktwinkel  $\Theta^C \approx 70^\circ$  berechnet werden. Dieser stimmt unter der Berücksichtigung der Fehlertoleranzen sehr gut mit dem experimentell bestimmten überein. Dieser hydrophile Kontaktwinkel wird durch die selektive Bildung von LIPSS auf der Metallphase des Komposits weiter verstärkt und reduziert sich für  $F = 0,23 \text{ J/cm}^2$  auf  $\Theta_{F=0,23 \text{ J/cm}^2}^{\text{dest. Wasser}} = (50,2 \pm 2,1)^\circ$ , für  $F = 0,29 \text{ J/cm}^2$  auf  $\Theta_{F=0,29 \text{ J/cm}^2}^{\text{dest. Wasser}} = (47,8 \pm 3,8)^\circ$  und für die maximal genutzte Laserfluenz von  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$  auf  $\Theta_{F=0,40 \text{ J/cm}^2}^{\text{dest. Wasser}} = (40,9 \pm 1,7)^\circ$ . Somit wird der Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser auf der Kompositoberfläche durch die selektive Laserbearbeitung um einen Faktor  $\sim 1,7$  gesenkt. Diese Reduzierung lässt sich über die Rauigkeitssteigerung der Oberflächen in Folge der LIPSS-Erzeugung begründen. Nach Wenzel wird ein hydrophiler Ausgangskontaktwinkel durch eine zunehmende Rauigkeit hydrophiler [138]. Einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Kontaktwinkel hat zudem die veränderte Oberflächenchemie der mit LIPSS strukturierten Nb-Phase (Abbildung 37). Im Vergleich dazu sind in Abbildung 38 ebenfalls die Kontaktwinkel der Referenz sowie der laserbearbeiteten Kompositoberflächen bei der Analyse mit Ringer-Infusionslösung

dargestellt. Diese sind für alle Laserfluenzen prinzipiell niedriger und entsprechen somit einer besseren Benetzung als bei der Analyse mit destilliertem Wasser. Der Referenzkontaktwinkel beträgt dabei  $\Theta_{\text{Referenz}}^{\text{Ringer}} = (61,8 \pm 1,2)^\circ$  und nimmt ebenso nach der selektiven Aufbringung von LIPSS auf der Nb-Phase ab. Hierbei werden Kontaktwinkel von  $\Theta_{F=0,23 \text{ J/cm}^2}^{\text{Ringer}} = (45,0 \pm 0,6)^\circ$ ,  $\Theta_{F=0,29 \text{ J/cm}^2}^{\text{Ringer}} = (40,8 \pm 1,5)^\circ$  und bei der maximalen Laserfluenz von  $\Theta_{F=0,40 \text{ J/cm}^2}^{\text{Ringer}} = (31,8 \pm 1,7)^\circ$  erreicht. Die unterschiedlichen Kontaktwinkel der beiden Messflüssigkeiten werden durch ihre chemische Zusammensetzung verursacht. Die verschiedenen gelösten Salze in der Ringer-Infusionslösung reduzieren die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und führen daher zu kleineren Kontaktwinkeln im Vergleich zu destilliertem Wasser [269].

### ***Tribologische Eigenschaften***

Die tribologischen Eigenschaften wurden auf dem Metall-Keramik-Komposit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Nb) nach der Strukturierung mit verschiedenen Laserfluenzen über RST-Tests in unterschiedlichen Reibrichtungen im Verhältnis zur Ausrichtung der Nb-Phase bzw. der LIPSS charakterisiert. Abbildung 39 zeigt den ermittelten Reibungskoeffizient  $\mu$  als Funktion der Reibzyklenanzahl unter Verwendung von Ringer-Infusionslösung als Schmiermittel. Die Reibrichtung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gegenkörpers zur selektiv veränderten Nb-Phase ist in den Schemata in Abbildung 39 dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die Referenzoberfläche in allen untersuchten Fällen einen höheren  $\mu$ -Wert im Vergleich zu den selektiv laserbearbeiteten Oberflächen aufweist. Der Reibungskoeffizient  $\mu$  steigt bei den Referenz-Proben über die getesteten 1000 Zyklen an, während er bei den laserbearbeiteten Proben über die Zyklen nahezu konstant bleibt.

In Abbildung 39a werden die Ergebnisse für eine Reibrichtung senkrecht zur Nb-Phase gezeigt. Hier wird deutlich, dass  $\mu$  bei der Referenzprobe über die getesteten 1000 Zyklen von  $\sim 0,30$  auf  $\sim 0,63$  ansteigt. Bei den selektiv mit LIPSS strukturierten Oberflächen startet  $\mu$  bei  $\sim 0,20$ , zeigt eine kurze Erhöhung und endet bei  $\sim 0,18$  -  $\sim 0,21$  (LIPSS parallel auf der Nb-Phase) und  $\sim 0,23$  -  $\sim 0,25$  (LIPSS senkrecht auf der Nb-Phase) für die jeweiligen Laserfluenzen.

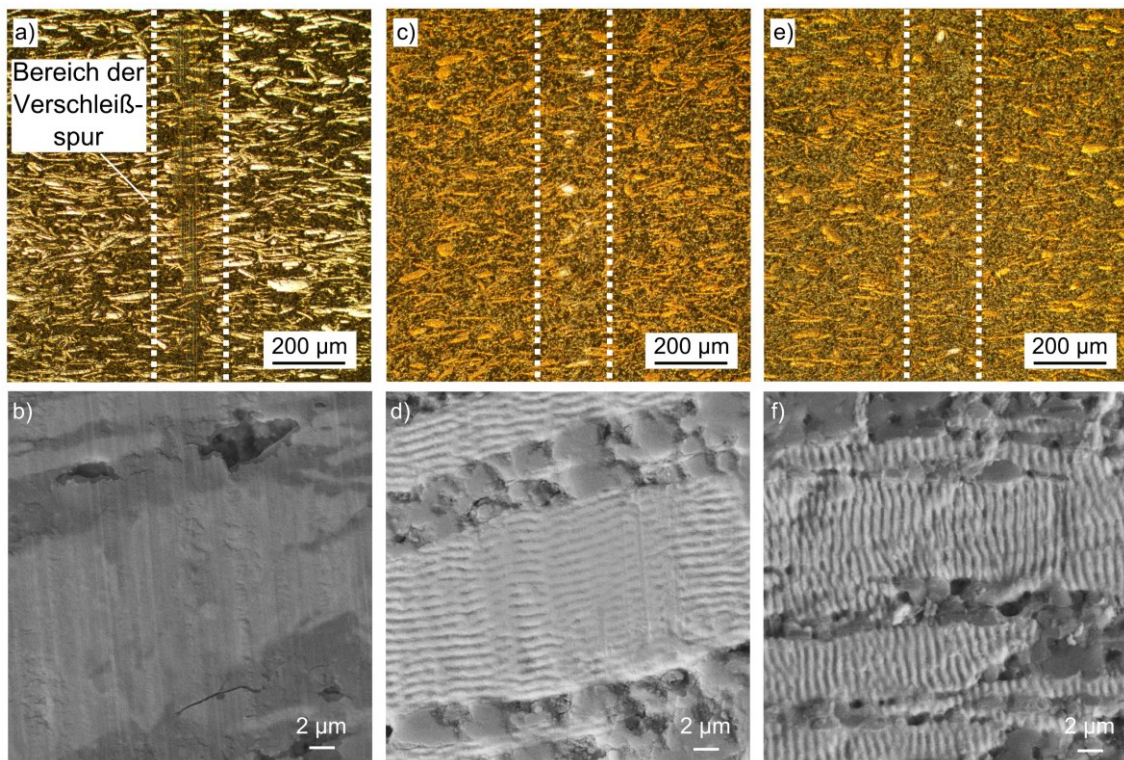


**Abbildung 39:** Reibungskoeffizient  $\mu$  als Funktion der Reibzyklenanzahl auf selektiv mit LIPSS strukturierten Kompositen in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$  und der Orientierung. Die Schemata stellen die Reibrichtung a) senkrecht und b) parallel zur Ausrichtung der Nb-Phase dar.

Im nächsten untersuchten Fall sind die Nb-Phasen parallel zur Reibrichtung ausgerichtet (Abbildung 39b). Dabei stellt sich am Anfang  $\mu$  erneut bei  $\sim 0,30$  ein und steigt bis zu einem Wert von  $\sim 0,55$  an. Durch LIPSS auf der Nb-Phase (parallel ausgerichtet) wird ein Reibungskoeffizient von  $\sim 0,20$  erreicht, der über 1000 Zyklen leicht auf  $\sim 0,21$  bzw.  $\sim 0,30$  ansteigt. Ein ähnlicher Verlauf wird durch senkrechte LIPSS auf der Nb-Phase erreicht. Hier stellt sich  $\mu$  im Bereich  $\sim 0,23 - 0,27$  nach 1000 Reibzyklen je nach unter-

suchter Laserfluenz  $F$  ein. Die Reibungstests zeigen, dass der Reibungskoeffizient  $\mu$  signifikant um einen Faktor  $\sim 3$  reduziert werden konnte. Hierbei wurde festgestellt, dass die angewandten Laserfluenzen nur geringe Auswirkungen auf die tribologischen Eigenschaften haben. Die Reibrichtung dagegen zeigt bei den Referenzproben Unterschiede. Liegt die Nb-Phase (längliche Ausrichtung) senkrecht zur Reibrichtung wird ein höherer Reibungskoeffizient ermittelt als bei einer parallelen Ausrichtung der Nb-Phasen zur Reibrichtung. Was durch die Größe der Kontaktfläche und der vorhandenen Kräfte bzw. Drücke erklärt werden kann. Diese werden im Folgenden genauer beleuchtet. Die Fehlertoleranz des experimentell genutzten RST-Tests liegt bei  $\pm 0,02$  [161].

Die Auswertung der Verschleißspuren auf der Kompositoberfläche nach den tribologischen Tests erfolge über LM- und REM-Charakterisierungsverfahren (Abbildung 40).

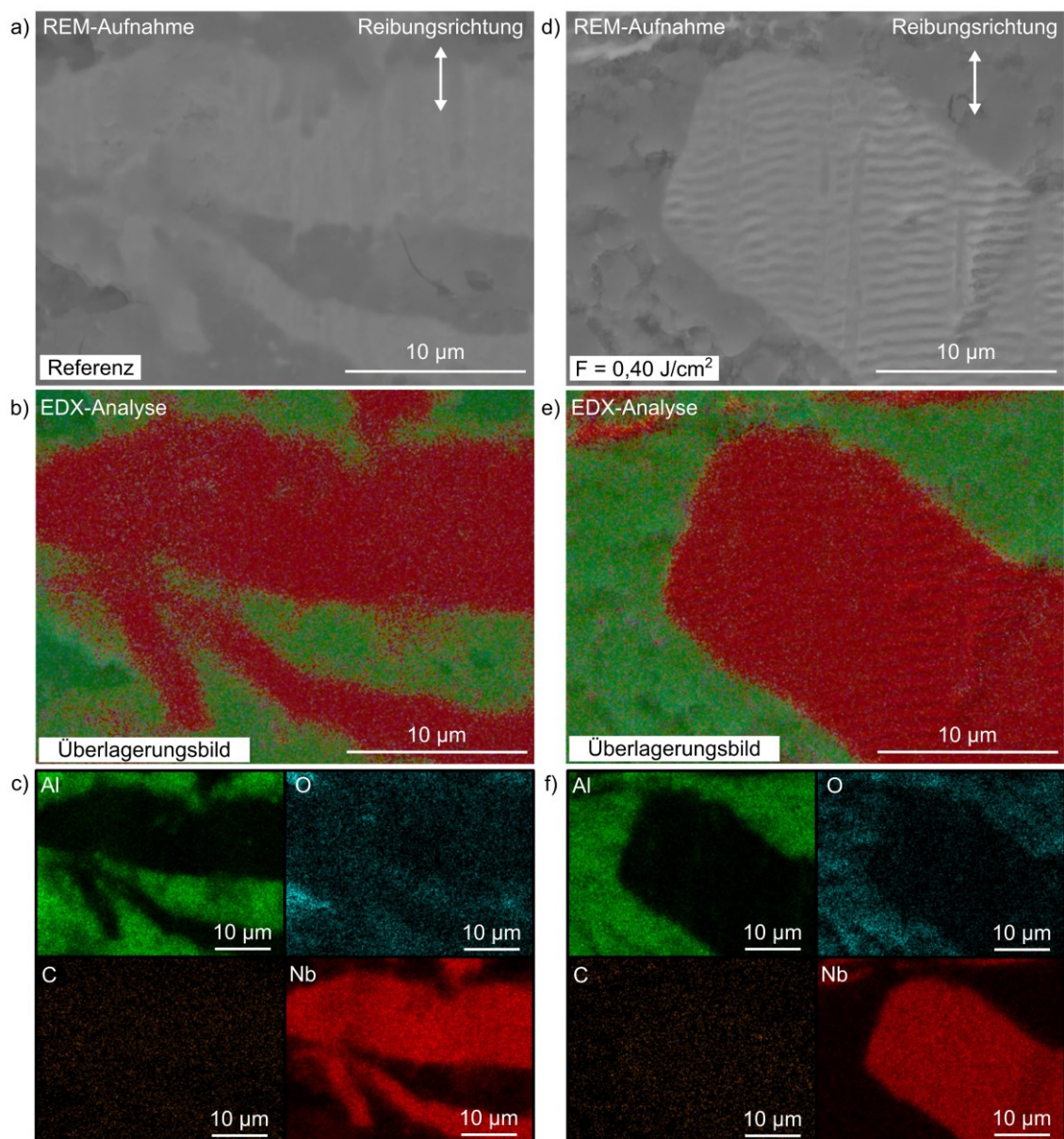


**Abbildung 40:** Lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen der Verschleißspur auf der Kompositoberfläche nach den tribologischen Tests. a)-b) Referenzoberfläche, c)-d) Oberfläche selektiv strukturiert mit LIPSS ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ) parallel zur Nb-Phase und e)-f) senkrecht zur Nb-Phase. In allen Aufnahmen ist die Reibrichtung senkrecht zur Nb-Orientierung. Die gestrichelte weiße Linie markiert den Bereich der Verschleißspur.

In allen Aufnahmen ist die Reibrichtung senkrecht zur Orientierung der Nb-Phasen erkennbar. In den LM-Aufnahmen der Referenz nach den Reibtests ist die Verschleißspur deutlich in Form von Kratzern und Verfärbungen zu erkennen (Abbildung 40a). Im Gegensatz dazu, sind die Verschleißspuren der LIPSS-strukturierten Kompositoberflächen nur an einzelnen Stellen (hellere Bereiche) in den Aufnahmen zu erkennen (Abbildung 40c, e). Einen detaillierteren Einblick liefern hier die REM-Aufnahmen, in denen im Fall der Verschleißspur auf der Referenzoberfläche der Abrieb der Nb-Phase deutlich ersichtlich ist (Abbildung 40b). Die REM-Aufnahmen der selektiv mit LIPSS strukturierten Oberflächen zeigen dagegen nur geringe Anzeichen von Abrieb (Abbildung 40d, f). Zu bemerken ist hier, dass die Topographie der LIPSS nahezu vollständig erhalten geblieben ist. Diese Aspekte bestätigen den niedrigen Reibungskoeffizient  $\mu$  und damit eine höhere Verschleißfestigkeit, die für die selektiv mit LIPSS strukturierten Kompositoberflächen gemessen wurden.

EDX-Messungen nach den tribologischen Untersuchungen zeigen die Verteilung der spezifischen Elemente Al, O, C und Nb (Abbildung 41). Aufgrund der geringen Menge an Zr wurde das jeweilige Signal bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da es im Bereich der Nachweisgrenze lag. REM-Aufnahmen der untersuchten Bereiche der Verschleißspur auf der Referenzprobe und der mit LIPSS selektiv strukturierten Probe sind in Abbildung 41a und d dargestellt. Diese Aufnahmen werden in Überlagerungsbildern (Abbildung 41b und e) mit den EDX-Elementverteilungen überlagert (Abbildung 41c und f). Es wird erkenntlich, dass bei der Verschleißspur der Referenzoberfläche die Phasengrenzen der Nb-Phase sowie deren Elementverteilung nicht klar abgegrenzt sind (Abbildung 41b, c). Es konnten sowohl Al-Ablagerungen auf der Nb-Phase als auch Nb-Abriebpartikel auf der keramischen Matrix gefunden werden. Letztere resultieren aus der Ablagerung von metallischem Nb und Nb-Oxiden während der Ablation sowie dem Abrieb der Oberfläche während der tribologischen Prüfung. Auf der gesamten Oberfläche ist zudem eine homogene Verteilung von C vorzufinden (Abbildung 41c).





**Abbildung 41:** EDX-Analyse der Verschleißspuren auf der a)-c) Referenz-Oberfläche und d)-f) der selektiv mit LIPSS strukturierten Kompositoberfläche ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ). In beiden Fällen zeigt eine REM-Aufnahme die Oberflächentopographie und das nachfolgende Überlagerungsbild stellt einen Zusammenhang zur Verteilung der analysierten Elemente (Al, Nb, O und C) her.

Die EDX-Messungen auf der selektiv strukturierten Oberfläche zeigen dagegen eine sehr scharfe Trennung der Nb-Phase von der umgebenden keramischen Matrix. Auch wird ein sehr hoher Gesamtkontrast hinsichtlich der Elementverteilung von Al und Nb ersichtlich. Im Überlagerungsbild finden sich kleine Nb-Phasenanteile auf der Matrix (Abbildung

41e). Außerdem ist auf der gesamten strukturierten Probe Kohlenstoff nachweisbar (Abbildung 41f). Die Analyse des Sauerstoffs zeigt, dass auf der Nb-Phase weniger Sauerstoff zu finden ist als auf der Referenz-Oberfläche. Zusammen mit der Elementverteilung des Al wird dadurch die geringe Ablagerung von Matrix-Bestandteilen bzw. Abriebpartikeln des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gegenkörpers auf der Nb-Phase in Folge der niedrigen Reibung bestätigt.

Die Aufnahmen der Reibspuren und deren detaillierte Analyse bestätigen, dass durch die selektive Strukturierung der Komposite mit LIPSS eine verschleißbeständigere Oberfläche geschaffen wurde (Abbildung 40, Abbildung 41).

Das ermittelte tribologische Verhalten des Komposits lässt sich über die Topographie, die chemische Zusammensetzung und das Benetzungsverhalten der Oberflächen erklären. Ein wesentlicher Aspekt der Oberflächentopographie liegt in den geometrischen Verhältnissen während der tribologischen Reibprüfung. Dies betrifft sowohl die Kontaktfläche in Bezug auf die Größe der Nb-Phase als auch die Verformung der Oberfläche in Bezug auf ihre ursprüngliche Topographie. Sowohl die Größe der Kontaktfläche, die Eindringtiefe des Reibkörpers als auch die Kräfte auf die Reibkörper können über das Hertz'sche elastische Deformationsmodell (HDM) berechnet werden [270]. Unter Verwendung der Elastizitätsmoduln von  $E = 406 \text{ GPa}$  für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [271] und  $E = 340 \text{ GPa}$  für den Komposit [191] sowie einer Poissonzahl  $\nu = 0,22$  für beide Materialien [272] kann für eine Aluminiumoxidkugel (Durchmesser: 10 mm) in Kontakt mit einer ebenen Kompositoberfläche ein Kontaktflächendurchmesser von  $\sim 54 \mu\text{m}$  bestimmt werden. Dieser Durchmesser ist teilweise größer als einzelne Nb-Phasen, was auch den beobachteten Einfluss der Orientierung der Nb-Phase (Referenzen in Abbildung 39) bezüglich der Reibrichtung auf  $\mu$  erklärt. Unter der Annahme eines maximalen Kontaktdrucks von  $\sim 664 \text{ MPa}$  (mittlerer Kontaktdruck  $\sim 443 \text{ MPa}$ ) liegt die resultierende Verformung im Bereich von etwa  $\sim 144 \text{ nm}$ . Dieser Wert liegt in der Größenordnung der mittels AFM gemessenen Vertiefung der Nb-Phase in der Keramikmatrix von  $\sim 200 \text{ nm}$  (Abbildung 33). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass während der tribologischen Prüfung ein Kontakt zwischen dem

Kugelgegenkörper und den Nb-Phasen besteht, was experimentell auch durch den leichten Abrieb der LIPSS in den Verschleißspuren verdeutlicht wird (Abbildung 40, Abbildung 41). Unter diesem Aspekt kommt der laser-induzierten Oxidationsschicht, die nach der selektiven LIPSS-Bildung auf der Nb-Phase detektiert wurde, besondere Bedeutung zu (Abbildung 37). Solche Oxidationsschichten können durch ihre Härte ebenfalls einen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten haben [20,165,273]. Es wurde zum Beispiel auf Titan gezeigt, dass sich nach einer fs-Laser-basierten Erzeugung von LIPSS eine gradientenartige Oxidationsschicht bildet, die mehrere hunderte Nanometer in das Metall eindringt [244]. Diese Oxidschichten können einen direkten tribologischen Kontakt des eigentlichen Materials und des Gegenkörpers verhindern und somit zu einer höheren Verschleißbeständigkeit beitragen [274]. Die Reduzierung des Kontaktwinkels durch die selektive LIPSS-Strukturierung (Abbildung 38) führt bei den tribologischen Tests zu einer besseren Verteilung des Schmiermittels und somit zu verbesserten tribologischen Eigenschaften. Die vertiefte Position der Nb-Phase in der Keramikmatrix kann sich zudem positiv auf die Tribologie auswirken, indem die Vertiefungen sowohl als Reservoir für den Schmierstoff als auch als Depots für mögliche Abriebpartikel dienen [5,20,275].

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die selektive Oberflächenfunktionalisierung unterschiedlicher Materialtypen auf der Basis laser-induzierter periodischer Oberflächenstrukturen (LIPSS) untersucht. Die auf unterschiedlichen hierarchischen Ebenen (Nano- und Mikroskala) strukturierten Oberflächen wurden bezüglich ihrer Topographie, der chemischen Zusammensetzung und den resultierenden funktionellen Eigenschaften unter Verwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden analysiert und die Ergebnisse im Kontext der aktuellen Literatur diskutiert.

Ein erster Schwerpunkt der selektiven LIPSS-Erzeugung basierte auf verschiedenen Strategien zum Scanvorgang des fokussierten Laserstrahls über die Probenoberfläche. Es wurde gezeigt, dass sich räumlich selektiv homogene LIPSS-Strukturen auf Quarzglasoberflächen erzeugen lassen. Dabei führt eine vor der Strukturierung aufgebrauchte dünne Goldschicht ( $\sim 20$  nm) zu einer homogeneren Absorption der Laserenergie auf der Probenoberfläche, was eine Reduzierung des Einflusses von Materialinhomogenitäten und Leistungsschwankungen der Laserstrahlung zur Folge hat. Somit konnte das für Gläser typisch enge Prozessfenster insofern erweitert werden, dass eine homogene Strukturierung der Glasoberfläche mit LIPSS erstmals demonstriert werden konnte. Durch die Verwendung der zweiten Harmonischen der Ausgangslaserwellenlänge wurden hierarchische Strukturen über einen zweistufigen Schreibprozess realisiert. Aus den auf diese Weise auf Quarzglas erzeugten mikro- und nanoskaligen Oberflächenstrukturen resultieren spezielle optische Eigenschaften sowie ein definiert veränderbares Benetzungsverhalten. Potenzielle Anwendungen finden sich daher insbesondere auf den Gebieten der Optik, Sensorik und Mikrofluidik, in intelligenten Fenstern bzw. Fassaden, aber auch im Lichtmanagement in optischen Fasermaterialien [9,276-278]. Vor allem durch die Verwendung dünner Metallschichten eröffnen sich für den LIPSS-basierten Strukturierungsprozess auf Glaswerkstoffen neue Perspektiven und Anwendungsfelder.

Der zweite Schwerpunkt der selektiven Oberflächenfunktionalisierung basierte auf der gezielten Ausnutzung der spezifischen Eigenschaften des Substratmaterials. Hierzu wurden Komposite verwendet, die auf Grund der unterschiedlichen Absorptionseigenschaften und der folglich verschiedenen Ablationsschwellen der Einzelkomponenten die selektive Strukturierung ausgewählter Oberflächenbereiche mit LIPSS erlauben, ohne dabei die jeweils andere Komponente zu beeinflussen. Dieser Ansatz erlaubt einerseits die Erzeugung von LIPSS auf Oberflächenbereichen, die kleiner sind als die Fokusfläche der beugungsbegrenzt fokussierten Laserstrahlung. Andererseits lassen sich somit die funktionellen Eigenschaften der Oberfläche lokal, also räumlich selektiv verändern. Am Beispiel der LIPSS-Bildung auf der Si-Phase des Metall-Halbleiter-Komposits (Ag-Si) wurden auf diese Weise stark heterogene Benetzungseigenschaften generiert. Basierend auf der resultierenden Verzerrung der Tropfenkontur konnte gezeigt werden, dass eine gerichtete Tropfenbewegung oder auch ein gerichteter Flüssigkeitstransport möglich ist. Potenzielle Anwendungen liegen hierfür beispielsweise in der Mikrofluidik. Auf Grund der in weiten Teilen frei einstellbaren Größe der Si-Phase bietet dieser Komposit darüber hinaus ein interessantes Modellsystem zur grundlegenden Analyse heterogener Benetzungszustände. Als weiterer Komposit wurde in der Arbeit ein biokompatibles Metall-Keramik-Komposit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ ) selektiv strukturiert, so dass nur die Metallphase (Nb) durch die LIPSS-Bildung modifiziert wurde. Die selektive Nanostrukturierung bewirkte hierbei einen hydrophileren Benetzungszustand der Kompositoberfläche im Kontakt mit destilliertem Wasser und Ringer-Infusionslösung. Dieses führte in Kombination mit der Bildung einer laser-induzierten Oxidschicht auf der Nb-Phase zu einer signifikanten Reduzierung des Reibungskoeffizienten. Die verbesserten Verschleißeigenschaften legen die Verwendung als Implantatmaterial in der Medizintechnik nahe.

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass sich durch eine selektive LIPSS-Erzeugung maßgeschneiderte Materialoberflächen mit multifunktionellen Eigenschaften herstellen lassen. Die LIPSS-basierte Strukturierungsmethode zeichnet sich dabei insbesondere durch die hohe Flexibilität aus, da in einem direkten Schreibprozess verschiedenste Topographien erzeugt werden können [16]. Die bisherigen Arbeiten beschränken sich vornehmlich noch auf Anwendungen im Labormaßstab, was vor allem in der erzielbaren

Prozessgeschwindigkeit begründet ist. Aus der bereits gezeigten Skalierung der Strukturierungsmethode auf große Oberflächenbereiche ( $\text{cm}^2$  -  $\text{m}^2$ ) sowie der stetigen Weiterentwicklung der Laserquellen (höhere Repetitionsraten) und Scansysteme (z.B. Polygonscanner) sind Prozessgeschwindigkeiten im Bereich  $\text{m}^2/\text{min}$  zu erwarten, die auch für industrielle Anwendungen die notwendige Wirtschaftlichkeit ermöglichen sollten [49,58,102,213,279]. Die aktuelle Literatur zeigt darüber hinaus, dass das theoretische Verständnis des Bildungsprozesses stark anwächst, weshalb die LIPSS-basierte Strukturierung in der modernen Oberflächentechnologie großes Potenzial für die Erschließung neuer Anwendungsgebiete besitzt [11,49,81,100,280].

## 7 Literaturverzeichnis

1. Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 3240-3255.
2. Glinel, K.; Thebault, P.; Humblot, V.; Pradier, C.M.; Jouenne, T. Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches. *Acta Biomaterialia* **2012**, *8*, 1670-1684.
3. Boesel, L.F.; Greiner, C.; Arzt, E.; del Campo, A. Gecko-inspired surfaces: A path to strong and reversible dry adhesives. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2125-2137.
4. Favret, E.A.; Fuentes, N.O. Functional properties of bio-inspired surfaces - characterization and technological applications. *World Scientific Publishing: Singapur*, **2009**.
5. Müller, F.A.; Kunz, C.; Gräf, S. Bio-inspired functional surfaces based on laser-induced periodic surface structures. *Materials* **2016**, *9*, 476.
6. Kneubühl, F.K.; Sigrist, M.W. *Laser*. Springer: Berlin, **2008**.
7. Maiman, T.H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **1960**, *187*, 493-494.
8. Pimpin, A.; Srituravanich, W. Review on micro- and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal* **2011**, *16*, 37-56.
9. Yu, E.; Kim, S.-C.; Lee, H.J.; Oh, K.H.; Moon, M.-W. Extreme wettability of nanostructured glass fabricated by non-lithographic, anisotropic etching. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9362.
10. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser & Photonics Reviews* **2013**, *7*, 385-407.
11. Bonse, J. Quo vadis LIPSS? - Recent and future trends on laser-induced periodic surface structures. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1950.
12. Sugioka, K.; Cheng, Y. Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing. *Light: Science & Applications* **2014**, *3*, e149.

13. Sugioka, K.; Cheng, Y. Ultrafast laser processing: From micro- to nanoscale. *CRC Press: Boca Raton*, **2013**.
14. K. Sugioka; M. Meunier; Piqué, A. Laser precision microfabrication. *Springer: Berlin*, **2010**.
15. Phillips, K.C.; Gandhi, H.H.; Mazur, E.; Sundaram, S.K. Ultrafast laser processing of materials: a review. *Advances in Optics and Photonics* **2015**, *7*, 684-712.
16. Bonse, J.; Höhm, S.; Kirner, S.V.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Laser-induced periodic surface structures - A scientific evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2017**, *23*, 9000615.
17. Birnbaum, M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *Journal of Applied Physics* **1965**, *36*, 3688-3689.
18. Bonse, J.; Krüger, J.; Höhm, S.; Rosenfeld, A. Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Journal of Laser Applications* **2012**, *24*, 042006.
19. Gräf, S.; Müller, F.A. Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2015**, *331*, 150-155.
20. Bonse, J.; Kirner, S.V.; Griepentrog, M.; Spaltmann, D.; Krüger, J. Femtosecond laser texturing of surfaces for tribological applications. *Materials* **2018**, *11*, 801.
21. Bonse, J.; Kirner, S.V.; Höhm, S.; Epperlein, N.; Spaltmann, D.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Applications of laser-induced periodic surface structures (LIPSS). In *Proceedings SPIE 10092, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XI*, 2017; p 100920N.
22. Reif, J.; Costache, F.; Henyk, M.; Pandelov, S.V. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Applied Surface Science* **2002**, *197*, 891-895.
23. Gräf, S.; Kunz, C.; Müller, F.A. Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses. *Materials* **2017**, *10*, 933.



24. Gräf, S.; Kunz, C.; Engel, S.; Derrien, T.J.Y.; Müller, F.A. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on fused silica: The impact of the initial substrate temperature. *Materials* **2018**, *11*, 1340.
25. Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J.; Bonse, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112*, 014901.
26. Rosenfeld, A.; Rohloff, M.; Höhm, S.; Krüger, J.; Bonse, J. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 9233-9236.
27. Schwarz, S.; Rung, S.; Hellmann, R. Generation of laser-induced periodic surface structures on transparent material-fused silica. *Applied Physics Letters* **2016**, *108*, 181607.
28. Seifert, G.; Kaempfe, M.; Syrowatka, F.; Harnagea, C.; Hesse, D.; Graener, H. Self-organized structure formation on the bottom of femtosecond laser ablation craters in glass. *Applied Physics A* **2005**, *81*, 799-803.
29. Schwarz, S.; Rung, S.; Hellmann, R. One-dimensional low spatial frequency LIPSS with rotating orientation on fused silica. *Applied Surface Science* **2017**, *411*, 113-116.
30. Schwarz, S.; Rung, S.; Esen, C.; Hellmann, R. Surface plasmon polariton triggered generation of 1D-low spatial frequency LIPSS on fused silica. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1624.
31. S. Schwarz; S. Rung; C. Esen; Hellmann, R. Homogeneous low spatial frequency LIPSS on dielectric materials generated by beam-shaped femtosecond pulsed laser irradiation. *Journal of Laser Micro-Nanoengineering* **2018**, *13*, 90-94.
32. Wang, L.; Cao, X.-W.; Abid, M.I.; Li, Q.-K.; Tian, W.-J.; Chen, Q.-D.; Juodkazis, S.; Sun, H.-B. Nano-ablation of silica by plasmonic surface wave at low fluence. *Optics Letters* **2017**, *42*, 4446-4449.

33. Farid, N.; Nieto, D.; O'Connor, G.M. Thin film enabling sub-250 nm nano-ripples on glass by low fluence IR picosecond laser irradiation. *Optics & Laser Technology* **2018**, *108*, 26-31.
34. Sun, Q.; Liang, F.; Vallée, R.; Chin, S.L. Nanograting formation on the surface of silica glass by scanning focused femtosecond laser pulses. *Optics Letters* **2008**, *33*, 2713-2715.
35. Bliedtner, J.; Müller, H.; Barz, A. Lasermaterialbearbeitung - Grundlagen, Verfahren, Anwendungen, Beispiele. *Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: München*, **2013**.
36. Struve, B. Einführung in die Lasertechnik; Physikalische und technische Grundlagen für die Praxis. *VDE Verlag: Berlin*, **2009**.
37. Meschede, D. Optik, Licht und Laser. *Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden*, **2008**; Vol. 3. Auflage.
38. Weber, H. Laser: Eine revolutionäre Erfindung und ihre Anwendung (Beck'sche Reihe). *Verlag C.H. Beck: München*, **1998**.
39. Hügel, H.; Graf, T. Laser in der Fertigung; Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren. *Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden*, **2009**.
40. Gräf, S.; Staupendahl, G.; Gerling, P.; Müller, F.A. Optical constants  $n$  and  $\kappa$  of various technical and optical glasses at  $\lambda = 10.59 \mu\text{m}$ . *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 013101.
41. Gross, R.; Marx, A. Festkörperphysik. *De Gruyter: Oldenburg*, **2014**.
42. Buividas, R.; Mikutis, M.; Juodkazis, S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. *Progress in Quantum Electronics* **2014**, *38*, 119-156.
43. Gattass, R.R.; Mazur, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics* **2008**, *2*, 219-225.

44. Sugioka, K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects. *Nanophotonics* **2017**, *6*, 393.
45. Frowein, H. Titan-saphir laser. *Optik & Photonik* **2007**, *2*, 48-53.
46. Akhmanov, S.A.; Vladimir, I.E.y.; Nikolai, I.K.; Seminogov, V.N. Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics. *Soviet Physics Uspekhi* **1985**, *28*, 1084.
47. Siegman, A.; Fauchet, P. Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1986**, *22*, 1384-1403.
48. Her, T.H. Femtosecond-laser-induced periodic self-organized nanostructures. In *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Andrews, D.L.; Scholes, G.D.; Wiederrecht, G.P., Eds. *Academic Press: Amsterdam*, **2011**; pp 277-314.
49. Bonse, J.; Gräf, S. Maxwell meets Marangoni - A review of theories on laser-induced periodic surface structures. *Laser & Photonics Reviews* **2020**, *14*, 2000215.
50. Lin, Y.; Han, J.; Cai, M.; Liu, W.; Luo, X.; Zhang, H.; Zhong, M. Durable and robust transparent superhydrophobic glass surfaces fabricated by a femtosecond laser with exceptional water repellency and thermostability. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 9049-9056.
51. Tsihidis, G.D.; Skoulas, E.; Papadopoulos, A.; Stratakis, E. Convection roll-driven generation of supra-wavelength periodic surface structures on dielectrics upon irradiation with femtosecond pulsed lasers. *Physical Review B* **2016**, *94*, 081305.
52. Tsihidis, G.D.; Fotakis, C.; Stratakis, E. From ripples to spikes: A hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures. *Physical Review B* **2015**, *92*, 041405.

53. Mundamajhi, A.; Chandrakanta Singh, P.; Das, S.K. Superwavelength, wavelength, and subwavelength laser-induced periodic surface structures on zinc and their energy-dispersive x-ray analysis. *Applied Optics* **2019**, *58*, 5451-5455.
54. Xu, S.-Z.; Sun, K.; Yao, C.-Z.; Liu, H.; Miao, X.-X.; Jiang, Y.-L.; Wang, H.-J.; Jiang, X.-D.; Yuan, X.-D.; Zu, X.-T. Periodic surface structures on dielectrics upon femtosecond laser pulses irradiation. *Optics Express* **2019**, *27*, 8983-8993.
55. Liu, W.; Jiang, L.; Han, W.; Hu, J.; Li, X.; Huang, J.; Zhan, S.; Lu, Y. Manipulation of LIPSS orientation on silicon surfaces using orthogonally polarized femtosecond laser double-pulse trains. *Optics Express* **2019**, *27*, 9782-9793.
56. Hermens, U.; Kirner, S.V.; Emonts, C.; Comanns, P.; Skoulas, E.; Mimidis, A.; Mescheder, H.; Winands, K.; Krüger, J.; Stratakis, E.; Bonse, J. Mimicking lizard-like surface structures upon ultrashort laser pulse irradiation of inorganic materials. *Applied Surface Science* **2017**, *418*, 499-507.
57. Fraggelakis, F.; Mincuzzi, G.; Manek-Hönninger, I.; Lopez, J.; Kling, R. Generation of micro- and nano-morphologies on a stainless steel surface irradiated with 257 nm femtosecond laser pulses. *RSC Advances* **2018**, *8*, 16082-16087.
58. Florian, C.; Kirner, S.V.; Krüger, J.; Bonse, J. Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures. *Journal of Laser Applications* **2020**, *32*, 022063.
59. Emmony, D.C.; Howson, R.P.; Willis, L.J. Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics Letters* **1973**, *23*, 598-600.
60. Sipe, J.E.; Young, J.F.; Preston, J.S.; van Driel, H.M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B* **1983**, *27*, 1141-1154.
61. Young, J.F.; Preston, J.S.; van Driel, H.M.; Sipe, J.E. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Physical Review B* **1983**, *27*, 1155-1172.

62. Young, J.F.; Sipe, J.E.; van Driel, H.M. Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium. *Physical Review B* **1984**, *30*, 2001-2015.
63. Guosheng, Z.; Fauchet, P.M.; Siegman, A.E. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination. *Physical Review B* **1982**, *26*, 5366-5381.
64. Keilmann, F.; Bai, Y.H. Periodic surface-structures frozen into CO<sub>2</sub> laser-melted quartz. *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **1982**, *29*, 9-18.
65. Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. 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* **2009**, *106*, 104910.
66. Dufft, D.; Rosenfeld, A.; Das, S.K.; Grunwald, R.; Bonse, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 034908.
67. Reif, J.; Costache, F.; Bestehorn, M. Self-organized surface nano-structuring by femtosecond laser processing. In *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, Perriere, J.; Millon, E.; Fogarassy, E., Eds. *Elsevier*: **2006**.
68. Varlamova, O.; Costache, F.; Reif, J.; Bestehorn, M. Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 4702-4706.
69. Tsibidis, G.D.; Barberoglou, M.; Loukakos, P.A.; Stratakis, E.; Fotakis, C. Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions. *Physical Review B* **2012**, *86*, 115316.
70. J.P. Colombier; F. Garrelie; P. Brunet; A. Bruyère; F. Pigeon; R. Stoian; Parriaux, O. Plasmonic and hydrodynamic effects in ultrafast laser-induced periodic surface structures on metals. *Journal of Laser Micro-Nanoengineering* **2012**, *7*, 362-368.

71. Gurevich, E.L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation. *Applied Surface Science* **2016**, *374*, 56-60.
72. Reif, J.; Varlamova, O.; Varlamov, S.; Bestehorn, M. The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation. *Applied Physics A* **2011**, *104*, 969-973.
73. Gurevich, E.L.; Levy, Y.; Gurevich, S.V.; Bulgakova, N.M. Role of the temperature dynamics in formation of nanopatterns upon single femtosecond laser pulses on gold. *Physical Review B* **2017**, *95*, 054305.
74. Shugaev, M.V.; Gnilitzkiy, I.; Bulgakova, N.M.; Zhigilei, L.V. Mechanism of single-pulse ablative generation of laser-induced periodic surface structures. *Physical Review B* **2017**, *96*, 205429.
75. Wu, Q.; Ma, Y.; Fang, R.; Liao, Y.; Yu, Q.; Chen, X.; Wang, K. Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film. *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 1703-1705.
76. Bonse, J.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti:sapphire femtosecond laser pulses in air. *Applied Physics A* **2013**, *110*, 547-551.
77. Li, X.F.; Zhang, C.Y.; Li, H.; Dai, Q.F.; Lan, S.; Tie, S.L. Formation of 100-nm periodic structures on a titanium surface by exploiting the oxidation and third harmonic generation induced by femtosecond laser pulses. *Optics Express* **2014**, *22*, 28086-28099.
78. Borowiec, A.; Haugen, H.K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 4462-4464.
79. Buividas, R.; Rosa, L.; Šliupas, R.; Kudrius, T.; Šlekys, G.; Datsyuk, V.; Juodkazis, S. Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (semi)transparent materials via a half-wavelength cavity feedback. *Nanotechnology* **2010**, *22*, 055304.

80. Straub, M.; Afshar, M.; Feili, D.; Seidel, H.; König, K. Surface plasmon polariton model of high-spatial frequency laser-induced periodic surface structure generation in silicon. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 124315.
81. Rudenko, A.; Colombier, J.-P.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J.; Bonse, J.; Itina, T.E. Spontaneous periodic ordering on the surface and in the bulk of dielectrics irradiated by ultrafast laser: a shared electromagnetic origin. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 12306.
82. Zimmermann, F.; Plech, A.; Richter, S.; Tünnermann, A.; Nolte, S. The onset of ultrashort pulse-induced nanogratings. *Laser & Photonics Reviews* **2016**, *10*, 327-334.
83. Sajzew, R.; Schröder, J.; Kunz, C.; Engel, S.; Müller, F.A.; Gräf, S. Femtosecond laser-induced surface structures on carbon fibers. *Optics Letters* **2015**, *40*, 5734-5737.
84. Fraggelakis, F.; Giannuzzi, G.; Gaudio, C.; Manek-Hönninger, I.; Mincuzzi, G.; Ancona, A.; Kling, R. Double- and multi-femtosecond pulses produced by birefringent crystals for the generation of 2D laser-Induced structures on a stainless steel surface. *Materials* **2019**, *12*, 1257.
85. Papadopoulos, A.; Skoulas, E.; Mimidis, A.; Perrakis, G.; Kenanakis, G.; Tsibidis, G.D.; Stratakis, E. Biomimetic omnidirectional antireflective glass via direct ultrafast laser nanostructuring. *Advanced Materials* **2019**, *0*, 1901123.
86. Romano, J.-M.; Helbig, R.; Fraggelakis, F.; Garcia-Giron, A.; Werner, C.; Kling, R.; Dimov, S. Springtail-inspired triangular laser-induced surface textures on metals using MHz ultrashort pulses. *Journal of Micro and Nano-Manufacturing* **2019**, *7*, 024504.
87. Li, G.Q.; Li, J.W.; Hu, Y.L.; Zhang, C.C.; Li, X.H.; Chu, J.R.; Huang, W.H. Femtosecond laser color marking stainless steel surface with different wavelengths. *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **2015**, *118*, 1189-1196.

88. Maragkaki, S.; Derrien, T.J.Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N.M.; Ostendorf, A.; Gurevich, E.L. Wavelength dependence of picosecond laser-induced periodic surface structures on copper. *Applied Surface Science* **2017**, *417*, 88-92.
89. Kunz, C.; Büttner, T.N.; Naumann, B.; Boehm, A.V.; Gnecco, E.; Bonse, J.; Neumann, C.; Turchanin, A.; Müller, F.A.; Gräf, S. Large-area fabrication of low- and high-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures on carbon fibers. *Carbon* **2018**, *133*, 176-185.
90. Bonse, J.; Krüger, J. Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 034903.
91. Allahyari, E.; Jj Nivas, J.; Avallone, G.; Valadan, M.; Singh, M.; Granata, V.; Cirillo, C.; Vecchione, A.; Bruzzese, R.; Altucci, C.; Amoruso, S. Femtosecond laser surface irradiation of silicon in air: Pulse repetition rate influence on crater features and surface texture. *Optics & Laser Technology* **2020**, *126*, 106073.
92. Kobayashi, T.; Wakabayashi, T.; Takushima, Y.; Yan, J. Formation behavior of laser-induced periodic surface structures on stainless tool steel in various media. *Precision Engineering* **2019**, *57*, 244-252.
93. Hoppius, J.S.; Maragkaki, S.; Kanitz, A.; Gregorčič, P.; Gurevich, E.L. Optimization of femtosecond laser processing in liquids. *Applied Surface Science* **2019**, *467-468*, 255-260.
94. Nivas, J.J.J.; Song, Z.; Fittipaldi, R.; Vecchione, A.; Bruzzese, R.; Amoruso, S. Direct ultrashort laser surface structuring of silicon in air and vacuum at 1055nm. *Applied Surface Science* **2017**, *417*, 149-154.
95. Feng, P.; Zhang, N.; Wu, H.; Zhu, X. Effect of ambient air on femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite. *Optics Letters* **2015**, *40*, 17-20.
96. Dou, H.-q.; Yao, C.-z.; Liu, H.; Wan, Y.; Ding, R.-j.; Yuan, X.-d.; Xu, S.-z. Femtosecond laser ablation of Al-Mg alloy in vacuum and air. *Applied Surface Science* **2018**, *447*, 388-392.



97. Ardron, M.; Weston, N.; Hand, D. A practical technique for the generation of highly uniform LIPSS. *Applied Surface Science* **2014**, *313*, 123-131.
98. Preusch, F.; Rung, S.; Hellmann, R. Influence of polishing orientation on the generation of LIPSS on stainless steel. *Journal of Laser Micro-Nanoengineering* **2016**, *11*, 137-142.
99. Gnilitskyi, I.; Derrien, T.J.Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N.M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 8485.
100. Gräf, S. Formation of laser-induced periodic surface structures on different materials: fundamentals, properties and applications. *Advanced Optical Technologies* **2020**, *9*, 11-39.
101. Kirner, S.V.; Hermens, U.; Mimidis, A.; Skoulas, E.; Florian, C.; Hischen, F.; Plamadela, C.; Baumgartner, W.; Winands, K.; Mescheder, H.; Krüger, J.; Solis, J.; Siegel, J.; Stratakis, E.; Bonse, J. Mimicking bug-like surface structures and their fluid transport produced by ultrashort laser pulse irradiation of steel. *Applied Physics A* **2017**, *123*, 754.
102. Mincuzzi, G.; Gemini, L.; Faucon, M.; Kling, R. Extending ultra-short pulse laser texturing over large area. *Applied Surface Science* **2016**, *386*, 65-71.
103. Lutey, A.H.A.; Gemini, L.; Romoli, L.; Lazzini, G.; Fuso, F.; Faucon, M.; Kling, R. Towards laser-textured antibacterial surfaces. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 10112.
104. Martínez-Calderon, M.; Manso-Silván, M.; Rodríguez, A.; Gómez-Aranzadi, M.; García-Ruiz, J.P.; Olaizola, S.M.; Martín-Palma, R.J. Surface micro- and nano-texturing of stainless steel by femtosecond laser for the control of cell migration. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 36296.

105. Zwahr, C.; Welle, A.; Weingärtner, T.; Heinemann, C.; Kruppke, B.; Gulow, N.; Holthaus, M.g.; Fabián Lasagni, A. Ultrashort pulsed laser surface patterning of titanium to improve osseointegration of dental implants. *Advanced Engineering Materials* **2019**, *21*, 1900639.
106. Oyane, A.; Kakehata, M.; Sakamaki, I.; Pyatenko, A.; Yashiro, H.; Ito, A.; Torizuka, K. Biomimetic apatite coating on yttria-stabilized tetragonal zirconia utilizing femtosecond laser surface processing. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *296*, 88-95.
107. Vorobyev, A.Y.; Guo, C.L. Colorizing metals with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 041914.
108. Pan, A.; Si, J.; Chen, T.; Li, C.; Hou, X. Fabrication of two-dimensional periodic structures on silicon after scanning irradiation with femtosecond laser multi-beams. *Applied Surface Science* **2016**, *368*, 443-448.
109. Siddique, R.H.; Gomard, G.; Hölscher, H. The role of random nanostructures for the omnidirectional anti-reflection properties of the glasswing butterfly. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6909.
110. Maragkaki, S.; Skaradzinski, C.A.; Nett, R.; Gurevich, E.L. Influence of defects on structural colours generated by laser-induced ripples. *Scientific Reports* **2020**, *10*, 53.
111. Gräf, S.; Kunz, C.; Undisz, A.; Wonneberger, R.; Rettenmayr, M.; Müller, F.A. Mechano-responsive colour change of laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2019**, *471*, 645-651.
112. Andreeva, Y.M.; Luong, V.C.; Lutoshina, D.S.; Medvedev, O.S.; Mikhailovskii, V.Y.; Moskvina, M.K.; Odintsova, G.V.; Romanov, V.V.; Shchedrina, N.N.; Veiko, V.P. Laser coloration of metals in visual art and design. *Optical Materials Express* **2019**, *9*, 1310-1319.

113. Zhang, J.; Čerkauskaitė, A.; Drevinskas, R.; Patel, A.; Beresna, M.; Kazansky, P.G. Current trends in multi-dimensional optical data storage technology. In *Asia Communications and Photonics Conference*, 2016; p AF1J.4.
114. Zhang, J.; Čerkauskaitė, A.; Drevinskas, R.; Patel, A.; Beresna, M.; Kazansky, P. Eternal 5D data storage by ultrafast laser writing in glass. In *Proceedings. SPIE 9736, Laser-based Micro- and Nanoprocessing X*, 2016; p 97360U.
115. Stroj, S.; Kasemann, S.; Domke, M.; Piredda, G.; Zehetner, J.; Matylitskaya, V. Transparent superhydrophobic surfaces with high adhesion generated by the combination of femtosecond laser structuring and wet oxidation. *Applied Surface Science* **2017**, *420*, 550-557.
116. Kostal, E.; Stroj, S.; Kasemann, S.; Matylitsky, V.; Domke, M. Fabrication of biomimetic fog-collecting superhydrophilic-superhydrophobic surface micropatterns using femtosecond lasers. *Langmuir* **2018**, *34*, 2933-2941.
117. Domke, M.; Sonderegger, G.; Kostal, E.; Matylitsky, V.; Stroj, S. Transparent laser-structured glasses with superhydrophilic properties for anti-fogging applications. *Applied Physics A* **2019**, *125*, 675.
118. Cox, J.T.; Hass, G. Antireflection coatings for germanium and silicon in the infrared. *Journal of the Optical Society of America* **1958**, *48*, 677-680.
119. Deinega, A.; Valuev, I.; Potapkin, B.; Lozovik, Y. Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces. *Journal of the Optical Society of America A* **2011**, *28*, 770-777.
120. Heath, J.W.; Jull, E.V. Perfectly blazed reflection gratings with rectangular grooves. *Journal of the Optical Society of America* **1978**, *68*, 1211-1217.
121. Boyd, R.D.; Britten, J.A.; Decker, D.E.; Shore, B.W.; Stuart, B.C.; Perry, M.D.; Li, L. High-efficiency metallic diffraction gratings for laser applications. *Applied Optics* **1995**, *34*, 1697-1706.
122. Raguin, D.H.; Morris, G.M. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region *Applied Optics* **1993**, *32*, 1154-1167.

123. Yao, J.W.; Zhang, C.Y.; Liu, H.Y.; Dai, Q.F.; Wu, L.J.; Lan, S.; Gopal, A.V.; Trofimov, V.A.; Lysak, T.M. 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* **2012**, *258*, 7625-7632.
124. Cong, J.; Yang, J.; Zhao, B.; Xu, X. Fabricating subwavelength dot-matrix surface structures of Molybdenum by transient correlated actions of two-color femtosecond laser beams. *Optics Express* **2015**, *23*, 5357-5367.
125. Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**, *202*, 1-8.
126. Koch, K.; Bhushan, B.; Jung, Y.C.; Barthlott, W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1386-1393.
127. Wu, B.; Zhou, M.; Li, J.; Ye, X.; Li, G.; Cai, L. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Applied Surface Science* **2009**, *256*, 61-66.
128. Bhushan, B.; Jung, Y.C.; Koch, K. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2009**, *367*, 1631-1672.
129. Bhushan, B. Biomimetics: Lessons from nature, an overview. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2009**, *367*, 1445-1486.
130. Vercillo, V.; Tonnichia, S.; Romano, J.-M.; García-Girón, A.; Aguilar-Morales, A.I.; Alamri, S.; Dimov, S.S.; Kunze, T.; Lasagni, A.F.; Bonaccorso, E. Design rules for laser-treated icephobic metallic surfaces for aeronautic applications. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1910268.

131. Wu, J.; Yin, K.; Li, M.; Wu, Z.; Xiao, S.; Wang, H.; Duan, J.-A.; He, J. Under-oil self-driven and directional transport of water on a femtosecond laser-processed superhydrophilic geometry-gradient structure. *Nanoscale* **2020**, *12*, 4077-4084.
132. Liu, Y.-Q.; Han, D.-D.; Jiao, Z.-Z.; Liu, Y.; Jiang, H.-B.; Wu, X.-H.; Ding, H.; Zhang, Y.-L.; Sun, H.-B. Laser-structured Janus wire mesh for efficient oil–water separation. *Nanoscale* **2017**, *9*, 17933-17938.
133. Zhenyu, S.; Zhanqiang, L.; Hao, S.; Xianzhi, Z. Prediction of contact angle for hydrophobic surface fabricated with micro-machining based on minimum Gibbs free energy. *Applied Surface Science* **2016**, *364*, 597-603.
134. Yuan, Y.; Lee, T.R. Contact angle and wetting properties. In *Surface Science Techniques*, Bracco, G.; Holst, B., Eds. *Springer Berlin Heidelberg*: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 3-34.
135. Boruvka, L.; Neumann, A.W. Generalization of the classical theory of capillarity. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 5464-5476.
136. Drelich, J. The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *116*, 43-54.
137. Amirfazli, A.; Neumann, A.W. Status of the three-phase line tension: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *110*, 121-141.
138. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988-994.
139. Celia, E.; Darmanin, T.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *402*, 1-18.
140. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40*, 546-551.

141. Murakami, D.; Jinnai, H.; Takahara, A. Wetting transition from the Cassie-Baxter state to the Wenzel state on textured polymer surfaces. *Langmuir* **2014**, *30*, 2061-2067.
142. Erbil, H.Y.; Cansoy, C.E. Range of applicability of the Wenzel and Cassie-Baxter equations for superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 14135-14145.
143. Cassie, A.B.D. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society* **1948**, *3*, 11-16.
144. Marmur, A. Equilibrium contact angles: theory and measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *116*, 55-61.
145. Extrand, C.W. Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. *Langmuir* **2003**, *19*, 3793-3796.
146. Gao, L.; McCarthy, T.J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir* **2007**, *23*, 3762-3765.
147. McHale, G. Cassie and Wenzel: Were they really so wrong? *Langmuir* **2007**, *23*, 8200-8205.
148. Vedantam, S.; Panchagnula, M.V. Constitutive modeling of contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *321*, 393-400.
149. Panchagnula, M.V.; Vedantam, S. Comment on how Wenzel and Cassie were wrong by Gao and McCarthy. *Langmuir* **2007**, *23*, 13242-13242.
150. Marmur, A.; Bittoun, E. When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations. *Langmuir* **2009**, *25*, 1277-1281.
151. Carmeliet, J.; Chen, L.; Kang, Q.; Derome, D. Beyond-Cassie mode of wetting and local contact angles of droplets on checkboard-patterned surfaces. *Langmuir* **2017**, *33*, 6192-6200.
152. Zhang, B.; Wang, J.; Liu, Z.; Zhang, X. Beyond Cassie equation: Local structure of heterogeneous surfaces determines the contact angles of microdroplets. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 5822.

153. Drelich, J.; Miller, J.D. Modification of the Cassie equation. *Langmuir* **1993**, *9*, 619-621.
154. Drelich, J.; Wilbur, J.L.; Miller, J.D.; Whitesides, G.M. Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips. *Langmuir* **1996**, *12*, 1913-1922.
155. Sarbada, S.; Shin, Y.C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser. *Applied Surface Science* **2017**, *405*, 465-475.
156. Glass, N.R.; Tjeung, R.; Chan, P.; Yeo, L.Y.; Friend, J.R. Organosilane deposition for microfluidic applications. *Biomicrofluidics* **2011**, *5*, 036501.
157. Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, M.; Ueda, Y. The lowest surface free energy based on -CF<sub>3</sub> alignment. *Langmuir* **1999**, *15*, 4321-4323.
158. Badv, M.; Jaffer, I.H.; Weitz, J.I.; Didar, T.F. An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 11639.
159. Jost, H.P. Lubrication (Tribology), education and research: A report on the present position and industry's needs department of education and science. *H.M. Stationery Office: London*, **1966**.
160. Czichos, H.; Habig, K.-H. Tribologie-Handbuch-Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik. *Springer Vieweg: Wiesbaden, Germany*, **2015**.
161. Bonse, J.; Koter, R.; Hartelt, M.; Spaltmann, D.; Pentzien, S.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications. *Applied Physics A* **2014**, *117*, 103-110.
162. Bonse, J.; Koter, R.; Hartelt, M.; Spaltmann, D.; Pentzien, S.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium and a high toughness bearing steel. *Applied Surface Science* **2015**, *336*, 21-27.

163. Stribeck, R. Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager. *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure* **1902**, *46*, 1341-1348, 1432-1438, 1463-1470.
164. Kalin, B.A.; Volkov, N.V.; Valikov, R.A.; Yashin, A.S.; Yakutkina, T.V. Influence of thin oxide layers on tribological properties of E110 alloy tubular specimens under dry friction conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2016**, *130*, 012006.
165. Aniołek, K.; Kupka, M.; Barylski, A.; Dercz, G. Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process. *Applied Surface Science* **2015**, *357*, 1419-1426.
166. Mizuno, A.; Honda, T.; Kikuchi, J.; Iwai, Y.; Yasumaru, N.; Miyazaki, K. Friction properties of the DLC film with periodic structures in nano-scale. *Tribology Online* **2006**, *1*, 44-48.
167. Yasumaru, N.; Miyazaki, K.; Kiuchi, J. Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 2364-2368.
168. Yasumaru, N.; Miyazaki, K.; Kiuchi, J.; Sentoku, E. Frictional properties of diamond-like carbon, glassy carbon and nitrides with femtosecond-laser-induced nanostructure. *Diamond and Related Materials* **2011**, *20*, 542-545.
169. Borruto, A.; Crivellone, G.; Marani, F. Influence of surface wettability on friction and wear tests. *Wear* **1998**, *222*, 57-65.
170. Voevodin, A.A.; Zabinski, J.S. Laser surface texturing for adaptive solid lubrication. *Wear* **2006**, *261*, 1285-1292.
171. Hu, T.; Hu, L.; Ding, Q. The effect of laser surface texturing on the tribological behavior of Ti-6Al-4V. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* **2012**, *226*, 854-863.



172. Greiner, C.; Schäfer, M. Bio-inspired scale-like surface textures and their tribological properties. *Bioinspiration & Biomimetics* **2015**, *10*, 044001.
173. Chen, C.-Y.; Chung, C.-J.; Wu, B.-H.; Li, W.-L.; Chien, C.-W.; Wu, P.-H.; Cheng, C.-W. Microstructure and lubricating property of ultra-fast laser pulse textured silicon carbide seals. *Applied Physics A* **2012**, *107*, 345-350.
174. Conradi, M.; Drnovšek, A.; Gregorčič, P. Wettability and friction control of a stainless steel surface by combining nanosecond laser texturing and adsorption of superhydrophobic nanosilica particles. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 7457.
175. Yu, J.J.; Lu, Y.F. Laser-induced ripple structures on Ni–P substrates. *Applied Surface Science* **1999**, *148*, 248-252.
176. Bonse, J.; Höhm, S.; Koter, R.; Hartelt, M.; Spaltmann, D.; Pentzien, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Tribological performance of sub-100-nm femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium. *Applied Surface Science* **2016**, *374*, 190-196.
177. Koenig, M.; Lahann, J. Nanotopographical control of surfaces using chemical vapor deposition processes. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2017**, *8*, 1250-1256.
178. Rosnagel, S.M. Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1998**, *16*, 2585-2608.
179. Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J.; Bonse, J. Femtosecond diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica. *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 054102.

180. Martínez-Calderon, M.; Rodríguez, A.; Dias-Ponte, A.; Morant-Miñana, M.C.; Gómez-Aranzadi, M.; Olaizola, S.M. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS. *Applied Surface Science* **2016**, *374*, 81-89.
181. Alamri, S.; Fraggelakis, F.; Kunze, T.; Krupop, B.; Mincuzzi, G.; Kling, R.; Lasagni, A.F. On the interplay of DLIP and LIPSS upon ultra-short laser pulse irradiation. *Materials* **2019**, *12*, 1018.
182. Aguilar-Morales, A.I.; Alamri, S.; Lasagni, A.F. Micro-fabrication of high aspect ratio periodic structures on stainless steel by picosecond direct laser interference patterning. *Journal of Materials Processing Technology* **2018**, *252*, 313-321.
183. Rebollar, E.; Castillejo, M.; Ezquerro, T.A. Laser induced periodic surface structures on polymer films: From fundamentals to applications. *European Polymer Journal* **2015**, *73*, 162-174.
184. Xu, S.-z.; Dou, H.-q.; Sun, K.; Ye, Y.-y.; Li, Z.; Wang, H.-j.; Liao, W.; Liu, H.; Miao, X.-x.; Yuan, X.-d.; Jiang, X.-d.; Zu, X.-t. Scan speed and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nano-structures on the surface of fused silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *492*, 56-62.
185. Yu, X.; Zhang, Q.; Qi, D.; Tang, S.; Dai, S.; Zhang, P.; Xu, Y.; Shen, X. Femtosecond laser-induced large area of periodic structures on chalcogenide glass via twice laser direct-writing scanning process. *Optics & Laser Technology* **2020**, *124*, 105977.
186. Feng, P.; Jiang, L.; Li, X.; Rong, W.; Zhang, K.; Cao, Q. Gold-film coating assisted femtosecond laser fabrication of large-area, uniform periodic surface structures. *Applied Optics* **2015**, *54*, 1314-1319.
187. Wen, Q.; Wang, H.; Cheng, G.; Jiang, F.; Lu, J.; Xu, X. Improvement of ablation capacity of sapphire by gold film-assisted femtosecond laser processing. *Optics and Lasers in Engineering* **2020**, *128*, 106007.

188. Nieto, D.; Cambronero, F.; Flores-Arias, M.T.; Farid, N.; O'Connor, G.M. Aluminum thin film enhanced IR nanosecond laser-induced frontside etching of transparent materials. *Optics and Lasers in Engineering* **2017**, *88*, 233-242.
189. Zhang, J.; Cong, C.; Guo, C. Single-step maskless nano-lithography on glass by femtosecond laser processing. *Journal of Applied Physics* **2020**, *127*, 163102.
190. He, Y.; Zhang, J.; Singh, S.; Garcell, E.; Vorobyev, A.Y.; Lam, B.; Zhan, Z.; Yang, J.; Guo, C. Maskless laser nano-lithography of glass through sequential activation of multi-threshold ablation. *Applied Physics Letters* **2019**, *114*, 133107.
191. Bartolomé, J.F.; Gutiérrez-González, C.F.; Torrecillas, R. Mechanical properties of alumina-zirconia-Nb micro-nano-hybrid composites. *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 1392-1398.
192. Weber, F.R.; Kunz, C.; Gräf, S.; Müller, F.A.; Rettenmayr, M. Generation of a uniformly coarse two-phase microstructure in a hypereutectic Ag-Si alloy. *Practical Metallography* **2020**, *57*, 105-115.
193. Liu, J.M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters* **1982**, *7*, 196-198.
194. Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics* **2012**, *10*, 181-188.
195. Wu, J.; Zhang, M.; Wang, X.; Li, S.; Wen, W. A simple approach for local contact angle determination on a heterogeneous surface. *Langmuir* **2011**, *27*, 5705-5708.
196. Klaffke, D.; Hartelt, M. Tribological characterization of thin hard coatings by reciprocating sliding tests. *Tribology Letters* **1995**, *1*, 265-276.
197. Petite, G.; Guizard, S.; Martin, P.; Quéré, F. Comment on "Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics". *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 5182-5182.

198. Richter, S.; Jia, F.; Heinrich, M.; Döring, S.; Peschel, U.; Tünnermann, A.; Nolte, S. The role of self-trapped excitons and defects in the formation of nanogratings in fused silica. *Optics Letters* **2012**, *37*, 482-484.
199. Richter, S.; Heinrich, M.; Döring, S.; Tünnermann, A.; Nolte, S.; Peschel, U. Nanogratings in fused silica: Formation, control, and applications. *Journal of Laser Applications* **2012**, *24*, 042008.
200. Kunz, C.; Engel, S.; Müller, F.A.; Gräf, S. Large-area fabrication of laser-induced periodic surface structures on fused silica using thin gold layers. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1187.
201. Kunz, C.; Müller, F.A.; Gräf, S. Multifunctional hierarchical surface structures by femtosecond laser processing. *Materials* **2018**, *11*, 789.
202. Yin, K.; Wang, C.; Duan, J.a.; Guo, C. Femtosecond laser-induced periodic surface structural formation on sapphire with nanolayered gold coating. *Applied Physics A* **2016**, *122*, 834.
203. Ruffino, F.; Grimaldi, M.G. Nanostructuring of thin metal films by pulsed laser irradiations: A review. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1133.
204. Dostovalov, A.V.; Derrien, T.J.Y.; Lizunov, S.A.; Přeučil, F.; Okotrub, K.A.; Mocek, T.; Korolkov, V.P.; Babin, S.A.; Bulgakova, N.M. LIPSS on thin metallic films: New insights from multiplicity of laser-excited electromagnetic modes and efficiency of metal oxidation. *Applied Surface Science* **2019**, *491*, 650-658.
205. Shepelev, V.V.; Inogamov, N.A.; Danilov, P.A.; Kudryashov, S.I.; Kuchmizhak, A.A.; Vitrik, O.B. Ultrashort pulse action onto thin film on substrate: Qualitative model of shock propagation in substrate explaining phenomenon of fast growth of a hole with increase of absorbed energy. *Journal of Physics: Conference Series* **2019**, *1147*, 012065.
206. Ren, Y.; Qin, K.; Chen, Y.; Lin, Q.; Xu, D.; Xin, Z.; Ni, J.; Ge, L. Thermomechanical response of copper films irradiated by femtosecond-pulsed lasers with dynamic optical properties. *Applied Optics* **2019**, *58*, 871-878.

207. Johnson, P.B.; Christy, R.W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B* **1972**, *6*, 4370-4379.
208. Matthias, E.; Reichling, M.; Siegel, J.; Käding, O.W.; Petzoldt, S.; Skurk, H.; Bizenberger, P.; Neske, E. The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films. *Applied Physics A* **1994**, *58*, 129-136.
209. Krüger, J.; Dufft, D.; Koter, R.; Hertwig, A. Femtosecond laser-induced damage of gold films. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7815-7819.
210. Gütde, J.; Hohlfeld, J.; Müller, J.G.; Matthias, E. Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in Au and Ni films. *Applied Surface Science* **1998**, *127-129*, 40-45.
211. Stuart, B.C.; Feit, M.D.; Herman, S.; Rubenchik, A.M.; Shore, B.W.; Perry, M.D. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *Journal of the Optical Society of America B* **1996**, *13*, 459-468.
212. Derrien, T.J.Y.; Koter, R.; Krüger, J.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Bonse, J. Plasmonic formation mechanism of periodic 100-nm-structures upon femtosecond laser irradiation of silicon in water. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116*, 074902.
213. Möhl, A.; Kaldun, S.; Kunz, C.; Müller, F.A.; Fuchs, U.; Gräf, S. Tailored focal beam shaping and its application in laser material processing. *Journal of Laser Applications* **2019**, *31*, 042019.
214. Sudrie, L.; Couairon, A.; Franco, M.; Lamouroux, B.; Prade, B.; Tzortzakis, S.; Mysyrowicz, A. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 186601.
215. Grehn, M.; Seuthe, T.; Höfner, M.; Griga, N.; Theiss, C.; Mermillod-Blondin, A.; Eberstein, M.; Eichler, H.; Bonse, J. Femtosecond-laser induced ablation of silicate glasses and the intrinsic dissociation energy. *Optical Materials Express* **2014**, *4*, 689-700.

216. Ams, M.; Marshall, G.D.; Dekker, P.; Dubov, M.; Mezentsev, V.K.; Bennion, I.; Withford, M.J. Investigation of ultrafast laser - Photonic material interactions: Challenges for directly written glass photonics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2008**, *14*, 1370-1381.
217. Lang, V.; Rank, A.; Lasagni, A.F. Large area one-step fabrication of three-level multiple-scaled micro and nanostructured nickel sleeves for roll-to-roll hot embossing *Advanced Engineering Materials* **2017**, *19*, 1700126.
218. Huang, T.; Lu, J.; Xiao, R.; Wu, Q.; Yang, W. Enhanced photocatalytic properties of hierarchical three-dimensional TiO<sub>2</sub> grown on femtosecond laser structured titanium substrate. *Applied Surface Science* **2017**, *403*, 584-589.
219. Varkentina, N.; Dussauze, M.; Royon, A.; Ramme, M.; Petit, Y.; Canioni, L. High repetition rate femtosecond laser irradiation of fused silica studied by Raman spectroscopy. *Optical Materials Express* **2016**, *6*, 79-90.
220. Salleo, A.; Taylor, S.T.; Martin, M.C.; Panero, W.R.; Jeanloz, R.; Sands, T.; Génin, F.Y. Laser-driven formation of a high-pressure phase in amorphous silica. *Nature Materials* **2003**, *2*, 796-800.
221. Reichman, W.; Chan, J.W.; Krol, D.M. Confocal fluorescence and Raman microscopy of femtosecond laser-modified fused silica. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, *15*, 2447-2456.
222. Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances* **2012**, *2*, 032183.
223. Turchanin, A.; Weber, D.; Büenfeld, M.; Kisielowski, C.; Fistul, M.V.; Efetov, K.B.; Weimann, T.; Stosch, R.; Mayer, J.; Götzhäuser, A. Conversion of self-assembled monolayers into nanocrystalline graphene: Structure and electric transport. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3896-3904.
224. Sharma, B.; Frontiera, R.R.; Henry, A.-I.; Ringe, E.; Van Duyne, R.P. SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today* **2012**, *15*, 16-25.

225. Michele, V.D.; Royon, M.; Marin, E.; Alessi, A.; Morana, A.; Boukenter, A.; Cannas, M.; Girard, S.; Ouerdane, Y. Near-IR- and UV-femtosecond laser waveguide inscription in silica glasses *Optical Materials Express* **2019**, *9*, 4624-4633.
226. Kota, A.K.; Kwon, G.; Tuteja, A. The design and applications of superomniphobic surfaces. *NPG Asia Materials* **2014**, *6*, e109.
227. Malitson, I.H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *Journal of the Optical Society of America* **1965**, *55*, 1205-1209.
228. Grann, E.B.; Moharam, M.G.; Pommet, D.A. Optimal design for antireflective tapered two-dimensional subwavelength grating structures *Journal of the Optical Society of America A* **1995**, *12*, 333-339.
229. Calvani, P.; Bellucci, A.; Girolami, M.; Orlando, S.; Valentini, V.; Lettino, A.; Trucchi, D.M. Optical properties of femtosecond laser-treated diamond. *Applied Physics A* **2014**, *117*, 25-29.
230. Tsao, Y.-C.; Søndergaard, T.; Skovsen, E.; Gurevich, L.; Pedersen, K.; Pedersen, T.G. Pore size dependence of diffuse light scattering from anodized aluminum solar cell backside reflectors. *Optics Express* **2013**, *21*, 84-95.
231. Baquedano, E.; Torné, L.; Caño, P.; Postigo, P. Increased efficiency of solar cells protected by hydrophobic and hydrophilic anti-reflecting nanostructured glasses. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 437.
232. Weber, F.R.; Kunz, C.; Gräf, S.; Rettenmayr, M.; Müller, F.A. Wettability analysis of water on metal/semiconductor phases selectively structured with femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Langmuir* **2019**, *35*, 14990-14998.
233. Jee, Y.; Becker, M.F.; Walser, R.M. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *Journal of the Optical Society of America B* **1988**, *5*, 648-659.

234. Bonse, J.; Baudach, S.; Krüger, J.; Kautek, W.; Lenzner, M. Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Applied Physics A* **2002**, *74*, 19-25.
235. Byskov-Nielsen, J.; Savolainen, J.-M.; Christensen, M.S.; Balling, P. Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. *Applied Physics A* **2010**, *101*, 97-101.
236. Naghilou, A.; Armbruster, O.; Kautek, W. Femto- and nanosecond pulse laser ablation dependence on irradiation area: The role of defects in metals and semiconductors. *Applied Surface Science* **2017**, *418*, 487-490.
237. Murphy, R.D.; Torralva, B.; Adams, D.P.; Yalisove, S.M. Laser-induced periodic surface structure formation resulting from single-pulse ultrafast irradiation of Au microstructures on a Si substrate. *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 211101.
238. Murphy, R.D.; Torralva, B.; Adams, D.P.; Yalisove, S.M. Polarization dependent formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures near stepped features. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 231117.
239. Schütz, V.; Stute, U.; Horn, A. Thermodynamic investigations on the laser ablation rate of silicon over five fluence decades. *Physics Procedia* **2013**, *41*, 640-649.
240. Höhm, S.; Herzlieb, M.; Rosenfeld, A.; Krüger, J.; Bonse, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon upon polarization controlled two-color double-pulse irradiation. *Optics Express* **2015**, *23*, 61-71.
241. Tan, B.; Venkatakrisnan, K. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, *16*, 1080-1085.
242. Bashir, S.; Shahid Rafique, M.; Husinsky, W. Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF<sub>2</sub> and CR-39. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section B* **2012**, *275*, 1-6.



243. Kunz, C.; Bartolomé, J.F.; Gnecco, E.; Müller, F.A.; Gräf, S. Selective generation of laser-induced periodic surface structures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nb composites. *Applied Surface Science* **2018**, *434*, 582-587.
244. Kirner, S.V.; Wirth, T.; Sturm, H.; Krüger, J.; Bonse, J. Nanometer-resolved chemical analyses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122*, 104901.
245. Florian, C.; Déziel, J.-L.; Kirner, S.V.; Siegel, J.; Bonse, J. The role of the laser-induced oxide layer in the formation of laser-induced periodic surface structures. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 147.
246. Varlamova, O.; Reif, J.; Stolz, M.; Borcia, R.; Borcia, I.D.; Bestehorn, M. Wetting properties of LIPSS structured silicon surfaces. *The European Physical Journal B* **2019**, *92*, 1-9.
247. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 4821-4827.
248. Williams, R.; Goodman, A.M. Wetting of thin layers of SiO<sub>2</sub> by water. *Applied Physics Letters* **1974**, *25*, 531-532.
249. Bonse, J.; Brzezinka, K.W.; Meixner, A.J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy. *Applied Surface Science* **2004**, *221*, 215-230.
250. Drelich, J. Static contact angles for liquids at heterogeneous rigid solid surfaces. *Polish Journal of chemistry* **1997**, *71*, 525-549.
251. Kunz, C.; Bonse, J.; Spaltmann, D.; Neumann, C.; Turchanin, A.; Bartolomé, J.F.; Müller, F.A.; Gräf, S. Tribological performance of metal-reinforced ceramic composites selectively structured with femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2020**, *499*, 143917.

252. Kim, S.H.; Sohn, I.-B.; Jeong, S. Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 9717-9720.
253. Mannion, P.T.; Magee, J.; Coyne, E.; O'Connor, G.M.; Glynn, T.J. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. *Applied Surface Science* **2004**, *233*, 275-287.
254. Filatova, E.O.; Konashuk, A.S. Interpretation of the changing the band gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depending on its crystalline form: Connection with different local symmetries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20755-20761.
255. Jorge-Mora, A.; Imaz, N.; Frutos, N.; Alonso, A.; Santiago, C.G.; Gómez-Vaamonde, R.; Pino-Minguez, J.; Bartolomé, J.F.; O'Connor, G.; Nieto, D. In vitro evaluation of laser-induced periodic surface structures on new zirconia/tantalum biocermet for hard-tissue replacement. In Laser ablation - From fundamentals to applications, Itina, T., Ed. *IntechOpen*: **2017**; p 290.
256. Pan, A.; Dias, A.; Gomez-Aranzadi, M.; Olaizola, S.M.; Rodriguez, A. Formation of laser-induced periodic surface structures on niobium by femtosecond laser irradiation. *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*, 173101.
257. Nayak, P.K.; Caraveo-Frescas, J.A.; Wang, Z.; Hedhili, M.N.; Wang, Q.X.; Alshareef, H.N. Thin film complementary metal oxide semiconductor (CMOS) device using a single-step deposition of the channel layer. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4672.
258. Bulavchenko, O.A.; Vinokurov, Z.S.; Afonassenko, T.N.; Tsyurul'nikov, P.G.; Tsybulya, S.V.; Saraev, A.A.; Kaichev, V.V. Reduction of mixed Mn-Zr oxides: in situ XPS and XRD studies. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 15499-15507.
259. Daccà, A.; Gemme, G.; Mattera, L.; Parodi, R. XPS analysis of the surface composition of niobium for superconducting RF cavities. *Applied Surface Science* **1998**, *126*, 219-230.

260. Darlinski, A.; Halbritter, J. Angle-resolved XPS studies of oxides at NbN, NbC, and Nb surfaces. *Surface and Interface Analysis* **1987**, *10*, 223-237.
261. Liu, X.; Sadaf, S.M.; Son, M.; Shin, J.; Park, J.; Lee, J.; Park, S.; Hwang, H. Diode-less bilayer oxide ( $\text{WO}_x\text{-NbO}_x$ ) device for cross-point resistive memory applications. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 475702.
262. Samsonov, G.V. The oxide handbook. *Springer US: New York*, **1973**.
263. Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3603-3624.
264. Grundner, M.; Halbritter, J. On the natural  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  growth on Nb at room temperature. *Surface Science* **1984**, *136*, 144-154.
265. Gutiérrez-González, C.F.; Moya, J.S.; Palomares, F.J.; Bartolomé, J.F. Low-temperature aging degradation-free 3Y-TZP/Nb composites. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1842-1844.
266. Yasumaru, N.; Sentoku, E.; Kiuchi, J. Formation of organic layer on femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2017**, *405*, 267-272.
267. González-Martín, M.L.; Labajos-Broncano, L.; Jańczuk, B.; Bruque, J.M. Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents. *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 5923-5926.
268. Minagar, S.; Berndt, C.C.; Wen, C. Fabrication and characterization of nanoporous niobia, and nanotubular tantalum, titania and zirconia via anodization. *Journal of Functional Biomaterials* **2015**, *6*, 153-170.
269. Stairs, R.A. Calculation of surface tension of salt solutions: effective polarizability of solvated ions. *Canadian Journal of Chemistry* **1995**, *73*, 781-787.
270. Hertz, H. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1881**, *92*, 156-171.

271. CeramTec. Ceramic materials - Advanced ceramics for mechanical engineering. (25 March 2019),
272. Yu, R.C.; Ruiz, G.; Pandolfi, A. Numerical investigation on the dynamic behavior of advanced ceramics. *Engineering Fracture Mechanics* **2004**, *71*, 897-911.
273. Florian, C.; Wonneberger, R.; Undisz, A.; Kirner, S.V.; Wasmuth, K.; Spaltmann, D.; Krüger, J.; Bonse, J. Chemical effects during the formation of various types of femtosecond laser-generated surface structures on titanium alloy. *Applied Physics A* **2020**, *126*, 266.
274. Kirner, S.V.; Slachciak, N.; Elert, A.M.; Griepentrog, M.; Fischer, D.; Hertwig, A.; Sahre, M.; Dörfel, I.; Sturm, H.; Pentzien, S.; Koter, R.; Spaltmann, D.; Krüger, J.; Bonse, J. Tribological performance of titanium samples oxidized by fs-laser radiation, thermal heating, or electrochemical anodization. *Applied Physics A* **2018**, *124*, 326.
275. Wang, Z.; Zhao, Q.; Wang, C. Reduction of friction of metals using laser-induced periodic surface nanostructures. *Micromachines* **2015**, *6*, 1444.
276. Bayer, I. On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings. *Coatings* **2017**, *7*, 12.
277. Su, L.; Fraaß, M.; Kloas, M.; Wondraczek, L. Performance analysis of multi-purpose fluidic windows based on structured glass-glass laminates in a triple glazing. *Frontiers in Materials* **2019**, *6*, 1-14.
278. Wondraczek, L.; Gründler, A.; Reupert, A.; Wondraczek, K.; Schmidt, M.A.; Pohnert, G.; Nolte, S. Biomimetic light dilution using side-emitting optical fiber for enhancing the productivity of microalgae reactors. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 9600.
279. Nivas, J.; He, S.; Rubano, A.; Vecchione, A.; Paparo, D.; Marrucci, L.; Bruzzese, R.; Amoroso, S. Direct femtosecond laser surface structuring with optical vortex beams generated by a q-plate. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 17929.

280. Stoian, R.; Colombier, J.-P. Advances in ultrafast laser structuring of materials at the nanoscale. *Nanophotonics* **2020**, 20200310.

## Abkürzungsverzeichnis

2D-FFT	2D-Fast Fourier Transformation
AFM	Rasterkraftmikroskop
BE	Bindungsenergie
CLSM	konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
CVD	chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung
E	elektrischer Feldvektor
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
HSFL	high-spatial frequency LIPSS, Strukturen mit hoher räumlicher Ortsfrequenz
IR	infraroter spektraler Wellenlängenbereich
LB	Leitungsband
LIPSS	laser-induced periodic surface structures, Laser-induzierte periodische Oberflächenstrukturen
LM	Lichtmikroskop
LSFL	low-spatial frequency LIPSS, Strukturen mit niedriger räumlicher Ortsfrequenz
PVD	physical vapour deposition, physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSTT	reciprocating sliding tribological test, Tribologischer Test mit reziprokem Gleiten
SEW	surface electromagnetic wave, elektromagnetische Oberflächenwelle
SHG	second harmonic generation, Erzeugung der zweiten Harmonischen (Frequenzverdopplung)

SM	Stereomikroskop
SPP	surface plasmon polariton, Oberflächen-Plasmon-Polariton
SWLIPSS	supra-wavelength LIPSS
UKP-Laser	Ultrakurzpulslaser
UV	ultravioletter spektraler Wellenlängenbereich
VB	Valenzband
VIS	visueller spektraler Wellenlängenbereich
WEZ	Wärmeeinflusszonen
WLIM	Weißlicht-Interferenzmikroskop
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Yb:YKW	Ytterbium dotierter Yttrium-Kalium-Wolframatkristall

## Symbolverzeichnis

$\kappa$	Absorptionsindex
$\bar{P}$	mittlere Laserleistung
$\mu$	Reibungskoeffizient
$2w_f$	Strahldurchmesser
$A$	Absorption
$A_{LV}, A_{SV}, A_{SL}$	Flächenanteile der Zustandsphasen flüssig/gasförmig, fest/gasförmig und fest/flüssig
$b$	Gitterparameter der äquidistanten Linienversätze $\Delta x, \Delta y$
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$d$	Dicke des Materials
$E$	Elastizitätsmodul
$e$	Eulersche Zahl
$E_F$	Fermi-Energie
$E_G$	Bandlückenenergie
$E_{\text{imp}}$	Impulsenergie
$E_{\text{ph}}$	Photonenenergie
$F$	Laserfluenz
$f_1, f_2$	Flächenanteil der Kontaktflächen flüssig/fest und flüssig/gasförmig
$f_L$	Brennweite
$F_{\text{LSFL}}$	Bildungsfluenz für LSFL
$F_N$	Normalkraft
$F_R$	Reibungskraft



$f_{\text{rep}}$	Pulsfolgefrequenz
$F_{\text{th}}$	theoretische Ablationsschwelle
$G$	Gibbs-Energie
$H$	Modulationshöhe
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$I_0$	Ausgangsintensität
$I_T, I_R, I_A$	Intensitäten der Transmission, der Reflexion und der Absorption
$k$	Wellenvektor
$K$	Krümmung der Dreiphasenlinie
$k_W$	Temperaturleitfähigkeit
$K_\alpha, L_\alpha, \beta_1, \beta_2$	charakteristische Linien des Röntgenspektrums
$L_c$	charakteristischen Eindringtiefe
$l_{\text{th}}$	thermische Diffusionslänge
$l_\alpha$	optische Eindringtiefe
$m$	Beugungsordnung
$M^2$	Beugungsmaßzahl
$n$	Brechzahl
$N$	Pulsanzahl pro Strahldurchmesser
$p$	Messposition bei der lokalen Kontaktwinkelbestimmung
$r$	Rauigkeitsfaktor
$R$	Reflexion
$R_a$	arithmetischer Mittenrauigkeit
$S$	Anzahl der Überläufe
$s$	Inkubationskoeffizient

$T$	Transmission
$t$	Zeit
$v$	Scangeschwindigkeit
$\alpha_{Fr}$	linearer Absorptionskoeffizient
$\beta$	Einstrahlwinkel
$\beta_E, \beta_B$	Einfallswinkel, Betrachtungswinkel
$\gamma_{LV}, \gamma_{SV}, \gamma_{SL}$	Grenzflächenspannungen zwischen den Zuständen flüssig/gasförmig, fest/gasförmig und fest/flüssig
$\gamma_{SLV}$	Linienspannung der Dreiphasenlinie
$\Delta x$	Linienversatz in x-Richtung beim unidirektionalen Scanmodus
$\Delta y$	Linienversatz in y-Richtung beim unidirektionalen Scanmodus
$\Delta z$	Höhenversatz beim z-Stack
$\Delta\theta$	Differenz der Kontaktwinkel
$\varepsilon$	dielektrischen Permittivität
$\eta$	Effektivitätsfaktor
$\Lambda$	Periode der LIPSS
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Poissonzahl
$\tau$	Pulsdauer
$\varphi$	Orientierung des Gitters
$\theta$	Kontaktwinkel
$\theta_1, \theta_2$	Kontaktwinkel der Phase 1 und Phase 2
$\theta^W, \theta^{CB}, \theta^C$	Kontaktwinkel nach Wenzel, Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter, Kontaktwinkel nach Cassie

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der makroskopischen Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Materialoberfläche. ....	8
Abbildung 2: Darstellung der Bändermodelle der elektronischen Systeme von verschiedenen Materialien mit Leiter, Halbleiter und Isolator/Nichtleiter (am Beispiel einer SiO <sub>2</sub> -Glasstruktur). ....	9
Abbildung 3: Vergleich des Ablationsprozesses mit a) ns- und b) fs-Laserpuls. ....	12
Abbildung 4: REM-Aufnahmen beider Haupttypen der LIPSS auf Quarzglas: a) High-spatial frequency LIPSS (HSFL) senkrecht und b) Low-spatial frequency LIPSS (LSFL) parallel zum E-Feldvektor. In den Randbereichen des Gaußprofils mit geringerer Laserintensität sind weiterhin HSFL zu sehen. ....	15
Abbildung 5: Überblick der verschiedenen möglichen Einflussfaktoren auf die laserinduzierten periodischen Oberflächenstrukturen und dazugehörige REM-Aufnahmen. ....	18
Abbildung 6: a) Schematische Darstellung des Beugungsverhaltens an gitterartigen Oberflächenstrukturen beim Auftreffen von Strahlung. b) Resultierende Strukturfarben auf LIPSS-modifiziertem Edelstahl ( $\lambda \approx 950$ nm, $H \approx 250$ nm). ....	22
Abbildung 7: Schematische Darstellungen a) des Gleichgewichtes zwischen den drei Grenzflächenspannungen an einem Tropfen auf einer homogenen Oberfläche. Benetzung einer rauen Oberfläche nach dem b) Wenzel-, c) Cassie-Baxter-Modell und d) zeitabhängigen Intermediate-State zwischen Wenzel und Cassie-Baxter. ....	24
Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Oberflächensilanisierung mit Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan [158]. ....	27

Abbildung 9: a) Darstellung der Stribeck-Kurve mit den charakteristischen Bereichen der Reibung [163]. b) Einfluss der Oberflächentopographie (LIPSS) auf den Reibungskoeffizienten am Beispiel von Titan (Ti) mit dazugehörigen Mikroskopaufnahmen des Abriebs [162].	28
Abbildung 10: Schematische Darstellung möglicher, selektiver Strukturierungsmethoden mit LIPSS über verschiedene Scanstrategien des Lasers und dazugehörige REM-Aufnahmen der resultierenden, selektiv veränderten Oberflächentopographie.	31
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses eines mehrkomponentigen Komposits bei dem die Komponente B selektiv mit LIPSS modifiziert wird.	32
Abbildung 12: Experimenteller Versuchsaufbau zur Strukturierung von Materialoberflächen. Bereich 1: Lasersystem, Bereich 2: Strahlführung und -formung, Bereich 3: Bearbeitungszone mit Hilfe eines Scanners.	37
Abbildung 13: Charakterisierung der Laserstrahlung a) lineare Polarisierung der IR- (rot) und VIS- (grün) Laserstrahlung. b) Gaußförmiges Strahlprofil. c) Mittlere Leistung und Impulsenergie in Abhängigkeit des Pumpstroms für die beiden verfügbaren Laserwellenlängen ( $\lambda_{IR} = 1025 \text{ nm}$ , $\lambda_{VIS} = 512 \text{ nm}$ ) bei einer Pulsfolgefrequenz von 100 kHz.	38
Abbildung 14: Schemata der Strategien zur selektiven Funktionalisierung verschiedener Proben mit LIPSS. a) Flächen-Modifizierung und b) hierarchische-Funktionalisierung auf Quarzglas. Materialbasierte selektive LIPSS-Strukturierung auf c) Ag-Si Komposit und d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ Komposit.	40
Abbildung 15: a) Darstellung der verwendeten Ulbrichtkugel zur Messung der optischen Eigenschaften. Schematische Darstellung der b) Referenzmessung und c) Transmissionsmessung mit Hilfe der Ulbrichtkugel.	43
Abbildung 16: Darstellung der Messprinzipien zur a) klassischen globalen und b) lokalen Kontaktwinkelbestimmung gemäß Wu <i>et al.</i> [195].	44

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten $\mu$ . .....	45
Abbildung 18: REM-Aufnahmen strukturierter Quarzglasoberflächen ohne Verwendung einer zusätzlichen Goldschicht. a) Linie mit $F = 4,9 \text{ J/cm}^2$ und $v = 0,15 \text{ m/s}$ . b) Fläche mit $F = 4,9 \text{ J/cm}^2$ , $v = 0,15 \text{ m/s}$ und $\Delta x = 4 \text{ }\mu\text{m}$ und c) Fläche mit $F = 6,0 \text{ J/cm}^2$ , $v = 0,15 \text{ m/s}$ und $\Delta x = 12 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt. d) Schematische Darstellung der Energieverteilung beim linearen Scanprozess mit einem Linienversatz $\Delta x$ unter Verwendung eines Gauß'schen Strahlprofils. ....	47
Abbildung 19: REM-Aufnahmen einzelner Ablationspunkte ( $N = 5$ , $\lambda = 1025 \text{ nm}$ , $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ , $\tau = 300 \text{ fs}$ ) auf Quarzglas in Abhängigkeit von Laserfluenz und Goldschichtdicke. Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt. ....	50
Abbildung 20: Bildungsfluenz $F_{\text{LSFL}}$ für die Entstehung von LSFL in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke. ....	51
Abbildung 21: Herstellungsprozess von selektiven Flächen mit homogenen LIPSS durch eine dünne Goldschicht (20 nm) und die IR-Wellenlänge ( $\lambda = 1025 \text{ nm}$ , $f_{\text{rep}} = 100 \text{ kHz}$ , $\tau = 300 \text{ fs}$ ). a) REM-Aufnahmen von LIPSS-Linien mit abnehmendem Linienversatz $\Delta x$ von $10 \text{ }\mu\text{m}$ auf $6 \text{ }\mu\text{m}$ ( $v = 0,15 \text{ m/s}$ , $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ ). b) REM-Aufnahmen der selektiven, homogenen und großflächigen LIPSS mit unterschiedlichen Vergrößerungen ( $F = 4,5 \text{ J/cm}^2$ , $\Delta x = 4 \text{ }\mu\text{m}$ und $v = 0,15 \text{ m/s}$ ). c) AFM-Aufnahmen der LIPSS strukturierten Oberfläche mit Höhenprofil entlang der weißen Linie. d) Aus den AFM-Daten berechnetes 3D-Modell der Oberfläche zur Visualisierung. e) 2-D FFT Analyse der periodischen Oberfläche mit zugehörigem Profilschnitt. Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) und b) dargestellt. ....	55

- Abbildung 22: REM-Aufnahmen einzelner Punkt-Strukturierungen ( $N = 5$ ,  $\lambda = 512$  nm,  $f_{\text{rep}} = 100$  kHz,  $\tau = 300$  fs) auf Quarzglas in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ : a)  $F = 3,3$  J/cm<sup>2</sup>, b)  $F = 4,5$  J/cm<sup>2</sup>, c)  $F = 7,6$  J/cm<sup>2</sup> und d)  $F = 18,2$  J/cm<sup>2</sup>. Die Richtung des E-Feldvektors ist in a) dargestellt. .... 57
- Abbildung 23: Herstellungsprozess von selektiven hierarchischen Strukturen ( $\lambda = 512$  nm,  $f_{\text{rep}} = 100$  kHz,  $\tau = 300$  fs). a) REM-Aufnahmen der resultierenden Oberfläche mit abnehmenden äquidistanten Linienversätzen  $\Delta x$  und  $\Delta y$  von 60  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $v = 1$  m/s und  $S = 50$  Überläufen bei einer Laserfluenz  $F = 18,2$  J/cm<sup>2</sup>. b) REM-Aufnahmen der resultierenden hierarchischen Struktur mit LIPSS bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach einer Laserbestrahlung mit  $F = 18,2$  J/cm<sup>2</sup>,  $\Delta x = 15$   $\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 15$   $\mu\text{m}$  und  $v = 1$  m/s ( $N = 88$ ). c) AFM-Untersuchung der hierarchischen 3-D Struktur und Höhenprofil entlang der weißen Linie im AFM-Bild. d) 3D-Modell der Oberfläche aus WLIM-Untersuchungen mit dazugehörigen Profilschnitten entlang verschiedener Oberflächentopographien, die durch den roten und schwarzen Pfeil markiert sind. Die Richtung des E-Feldvektors ist in b) dargestellt. .... 59
- Abbildung 24: Untersuchung der Oberflächenchemie des Quarzglases mittels Raman-Spektroskopie ohne und mit Goldschicht (20 nm), sowie der laserbearbeiteten Oberfläche. Die Spektren für reines Quarzglas und laserbearbeitetes Glas wurden in ihrer Intensität um den Faktor 3 vergrößert. .... 61
- Abbildung 25: a) Kontaktwinkelanalyse der verschiedenen Oberflächen mit destilliertem Wasser vor und nach der Laserbearbeitung bzw. nach einer zusätzlichen Silanisierung. b) Fotografische Darstellungen der verschiedenen Benetzungszustände auf der Quarzglasoberfläche. .... 63

- Abbildung 26: Optische Eigenschaften der Glasproben im Wellenlängenbereich von 400 - 1000 nm. Transmission a) der mit LIPSS strukturierten und b) der hierarchisch strukturierten Proben. c) Darstellung der resultierenden Transparenz und der Antireflexionseigenschaften der LIPSS und d) Darstellung der teilweise erhaltenen Transparenz der hierarchischen Modifizierung..... 65
- Abbildung 27: Ag-Si Komposite, LM- und REM-Aufnahme der Oberfläche a) im Überblick und b) als Detailaufnahme. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messung und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der Si-Phase. .... 69
- Abbildung 28: Ag-Si Kompositoberfläche nach der selektiven LIPSS-Strukturierung. REM-Aufnahmen der Oberfläche des Komposits nach fs-Laserbestrahlung a) im Überblick und b) als Detailaufnahme. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der mit LIPSS strukturierten Si-Phase und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie. .... 71
- Abbildung 29: EDX-Spektren der einzelnen Kompositbestandteile vor und nach der Laserbestrahlung. a) Si-Phase und b) Ag-Phase. Die EDX-Spektren sind jeweils auf die Hauptpeaks bei 1,74 keV (Si  $K_{\alpha}$ ) bzw. 2,98 keV (Ag  $L_{\alpha}$ ) normiert. .... 73
- Abbildung 30: Globale und lokale Kontaktwinkelanalyse vor und nach der Laserbearbeitung mit  $F = 0,30 \text{ J/cm}^2$ . a) Globaler Kontaktwinkel von reinem Si, Ag und dem Ag-Si Komposit. b) SM-Aufnahmen eines Tropfens auf der Kompositoberfläche vor und nach der Laserbearbeitung. c) CLSM-Analyse des lokalen Kontaktwinkels mit Hilfe eines Rhodamin B Farbstoffs. Der Messausschnitt ist zwischen zwei LIPSS strukturierten Si-Phasen dargestellt und je nach Messposition  $p$  ist in d) der lokale Kontaktwinkel über die Distanz A bis B aufgetragen..... 75

- Abbildung 31: Tropfenbewegung an einer makroskopischen Ag-Si Grenzfläche. a) Fotografische Darstellung der selektiv bearbeiteten makroskopischen Ag-Si Oberfläche und REM-Aufnahme der Grenzfläche mit LIPSS. b) Mittels Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommene Tropfenbewegung an der Ag-Si Grenzfläche (rote Linie). ..... 77
- Abbildung 32: Untersuchung der Referenzoberfläche ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ ). a, b) LM- und REM-Aufnahmen der Oberfläche. c) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. d) AFM-Aufnahme der Nb-Phase in der Keramikmatrix und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie. .... 79
- Abbildung 33: Untersuchung der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$  Kompositoberfläche nach der selektiven Strukturierung der Nb-Phase mit LIPSS mit einer Laserfluenz  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ . a) 3D-Aufnahme aus WLIM-Messungen und zugehöriger Profilschnitt. b) AFM-Aufnahme der selektiv strukturierten Nb-Phase und zugehöriger Profilschnitt entlang der weißen Linie. .... 81
- Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Kompositoberfläche nach der fs-Laserbestrahlung ( $\lambda = 1025 \text{ nm}$ ) mit unterschiedlichen Laserfluenzen  $F$ . .... 82
- Abbildung 35: Detailanalyse der selektiv hergestellten LIPSS auf der Nb-Phase. a) AFM-Aufnahme der LIPSS ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ) mit dazugehörigen Profilschnitt entlang der weißen Linie. b) arithmetische Mittenrauigkeit  $R_a$  und Modulationshöhe  $H$  der LIPSS in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ . 83
- Abbildung 36: REM-Aufnahmen der selektiv strukturierten Kompositoberfläche mit LIPSS bei unterschiedlicher Orientierung des E-Feldvektors relativ zur Vorzugsorientierung der Nb-Phase. .... 83
- Abbildung 37: Hochauflösende XPS-Spektren der Kompositoberfläche vor und nach der fs-Laserbestrahlung mit  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ . a)  $\text{Al}2p$  Spektrum, b)  $\text{Zr}3d$  Spektrum, c)  $\text{O}1s$  Spektrum, d)  $\text{Nb}3d$  Spektrum und e)  $\text{C}1s$  Spektrum. Oben rechts in den Spektren sind jeweils die Multiplikationsfaktoren dargestellt. .... 86



- Abbildung 38: Benetzungsanalyse der Kompositoberfläche mit Ringer-Infusionslösung und destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$ . Die horizontalen, gestrichelten Linien markieren den Kontaktwinkel der Einzelkomponenten mit destilliertem Wasser als Referenz..... 88
- Abbildung 39: Reibungskoeffizient  $\mu$  als Funktion der Reibzyklenanzahl auf selektiv mit LIPSS strukturierten Kompositen in Abhängigkeit von der Laserfluenz  $F$  und der Orientierung. Die Schemata stellen die Reibrichtung a) senkrecht und b) parallel zur Ausrichtung der Nb-Phase dar..... 90
- Abbildung 40: Lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen der Verschleißspur auf der Kompositoberfläche nach den tribologischen Tests. a)-b) Referenzoberfläche, c)-d) Oberfläche selektiv strukturiert mit LIPSS ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ) parallel zur Nb-Phase und e)-f) senkrecht zur Nb-Phase. In allen Aufnahmen ist die Reibrichtung senkrecht zur Nb-Orientierung. Die gestrichelte weiße Linie markiert den Bereich der Verschleißspur.. 91
- Abbildung 41: EDX-Analyse der Verschleißspuren auf der a)-c) Referenz-Oberfläche und d)-f) der selektiv mit LIPSS strukturierten Kompositoberfläche ( $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ ). In beiden Fällen zeigt eine REM-Aufnahme die Oberflächentopographie und das nachfolgende Überlagerungsbild stellt einen Zusammenhang zur Verteilung der analysierten Elemente (Al, Nb, O und C) her..... 93

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Probenübersicht mit der Zusammensetzung, der selektiven Strukturierungsart und den resultierenden Eigenschaftsänderungen nach fs-Laserbestrahlung. ....	34
Tabelle 2:	Chemische Zusammensetzung der Kompositoberfläche vor und nach der fs-Laserbestrahlung mit $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ berechnet aus der XPS-Analyse. ....	84

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Otto-Schott-Institut für Materialforschung in der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächentechnologie angefertigt. Bei der Erstellung der Ergebnisse und Interpretationen sowie in der Durchführung von Experimenten hatte ich eine Vielzahl an Unterstützung, die ich auf diese Weise herzlichst wertschätzen und mich dafür bedanken möchte.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank A. Müller für die Betreuung meiner Doktorarbeit bedanken, sowie für die Bereitstellung und Finanzierung der Infrastruktur, ohne die diese Arbeit in dem Rahmen nicht möglich gewesen wäre. Auch möchte ich mich für die Möglichkeit zur Teilnahme an mehreren nationalen und internationalen Konferenzen, sowie für den DAAD-Austausch nach Madrid bedanken.

Besonders großer Dank gilt Herrn Dr. Stephan Gräf für die direkte Anleitung, die wertvolle Unterstützung während der Promotion in vielen Bereichen, als kritischer Diskussionspartner bei der Erstellung von Veröffentlichungen und für das ein oder andere Feierabendbier. Auch möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Arbeitsgruppen-Kollegen Herrn Dr. Sebastian Engel, Herrn Christoph Wenisch, Herrn Dr. André Krämer, Frau Janet Grabow und Frau Annemarie Oesterle für die familiäre Atmosphäre, stetige Motivation, gesellige Zerstreuung, Diskussionsrunden während des Mittagessens und ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Gutachtern und der Promotionskommission für die investierte Zeit zur Bewertung meiner Arbeit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Enrico Gnecco, Herrn Prof. Dr. Ulrich S. Schubert und Herrn Dr. Gisbert Staupendahl möchte ich mich für die Zwischenfinanzierung und die interessanten Projekte zur Bearbeitung bedanken.

Weiterer Dank gilt den wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern der verschiedenen Lehrstühle, der Werkstatt und den Studenten des Otto-Schott-Institutes für Materialforschung für die stets freundliche Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Auch möchte ich mich in diesem Zusammenhang bei der organisatorischen Unterstützung von Arbeitsverträgen, Dienstreisen und bürokratischen Tätigkeiten bei Frau Anke Partscheffeld und Frau Sandra Langner bedanken.

Großer Dank geht auch an die externen Partner für die Unterstützung von Projekten, Veröffentlichungen, Messungen und Diskussionen. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Jörn Bonse, Herrn Dr. Christof Neumann, Prof. Dr. Andrey Turchanin, Frau Steffi Stumpf, Frau Dr. Stephanie Höppener und Herrn Dr. José F. Bartolomé nennen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, bei Anne und meinen beiden Kindern bedanken. Ohne ihre Unterstützung, den Ansporn und die angenehme Ablenkung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke, dass es euch gibt! Meinen beiden Kindern Oscar und Marla widme ich diese Arbeit.

## **Ehrenwörtliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässiger Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literaturstellen gefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Ausfertigung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Herr M.Sc. Felix R. Weber (FSU Jena, OSIM, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Herstellung der Ag-Si Komposite und Charakterisierung des Gefüges, Durchführung und Auswertung der lokalen Kontaktwinkelanalysen und Aufnahmen der Tropfenbewegung
2. Herr Dr. rer. nat. José F. Bartolomé (CSIC Madrid, ICMM): Herstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$  Komposite
3. Herr Dr. rer. nat. Jörn Bonse (BAM Berlin): Durchführung und Auswertung der tribologischen Tests
4. Herr Dr. rer. nat. Christof Neumann (FSU Jena, IPC, Angewandte Physikalische Chemie und molekulare Nanotechnologie): Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen

Weitere Personen waren an der inhaltlichen-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 04.06.2021

---

Clemens Kunz

## Veröffentlichungen in Peer-Review Journals

- V18 M. Abend, S. Zechel, L. Tianis, C. Kunz, M. Enke, J. Dahlke, S. Gräf, F.A. Müller, U.S. Schubert, M.D. Hager; The time-dependency of the healing behavior of laser-scratched polymer films. *accepted by Polymer Testing* **2021**.
- V17 O. Dubnack, C. Kunz, S. Gräf, F.A. Müller; Laser-induced Leidenfrost surfaces. *Applied Surface Science* **2020**, 532, 147407.
- V16 M. Abend, L. Tianis, C. Kunz, S. Zechel, S. Gräf, F.A. Müller, U.S. Schubert, M.D. Hager; A novel approach for the quantification of scratch healing of polymers. *Polymer Testing* **2020**, 90, 106699.
- V15 C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller, S. Gräf; Large-area fabrication of laser-induced periodic surface structures on fused silica using thin gold layers. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1187.
- V14 F.R. Weber, C. Kunz, S. Gräf, F.A. Müller, M. Rettenmayr; Generation of a uniformly coarse two-phase microstructure in a hypereutectic Ag-Si alloy. *Practical Metallography* **2020**, 57, 105-115.
- V13 C. Kunz, J. Bonse, D. Spaltmann, C. Neumann, A. Turchanin, J.F. Bartolomé, F.A. Müller, S. Gräf; Tribological performance of metal-reinforced ceramic composites selectively structured with femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2020**, 499, 143917.
- V12 A. Möhl, S. Kaldun, C. Kunz, F.A. Müller, U. Fuchs, S. Gräf; Tailored focal beam shaping and its application in laser materials processing. *Journal of Laser Applications* **2019**, 31, 042019.
- V11 F.R. Weber, C. Kunz, S. Gräf, M. Rettenmayr, F.A. Müller; Wettability analysis of water on metal/semiconductor phases selectively structured with femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Langmuir* **2019**, 35, 14990-14995.

- V10 M. Abend, C. Kunz, S. Stumpf, S. Gräf, S. Zechel, F.A. Müller, M. Hager, U.S. Schubert; Femtosecond laser-induced scratch ablation as an efficient new method to evaluate the self-healing behavior of supramolecular polymers. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 2148-2155.
- V9 S. Gräf, C. Kunz, A. Undisz, R. Wonneberger, M. Rettenmayr, F.A. Müller; Mechano-responsive colour-change of laser-induced periodic surface structures. *Applied Surface Science* **2019**, 471, 645-651.
- V8 S. Gräf, C. Kunz, S. Engel, T.J-Y. Derrien, F.A. Müller; Femtosecond laser-induced periodic surface structures on fused silica: The impact of the initial substrate temperature. *Materials* **2018**, 11, 1340.
- V7 C. Kunz, F.A. Müller, S. Gräf; Multifunctional hierarchical surface structures by femtosecond laser processing. *Materials* **2018**, 11, 789.
- V6 C. Kunz, T.N. Büttner, B. Naumann, A.V. Boehm, E. Gnecco, J. Bonse, C. Neumann, A. Turchanin, F.A. Müller, S. Gräf; Large-area fabrication of low- and high-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures on carbon fibers. *Carbon* **2018**, 133, 176-185.
- V5 C. Kunz, J.F. Bartolomé, E. Gnecco, F.A. Müller, S. Gräf; Selective generation of laser-induced periodic surface structures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nb composites. *Applied Surface Science* **2018**, 434, 582-587.
- V4 S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller; Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses. *Materials* **2017**, 10, 933.
- V3 F.A. Müller, C. Kunz, S. Gräf; Bio-inspired functional surfaces based on laser-induced periodic surface structures. *Materials* **2016**, 9, 476.
- V2 R. Sajzew, J. Schröder, C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller, S. Gräf; Femtosecond laser-induced surfaces structures on carbon fibers. *Optics Letters* **2015**, 40, 5734-5737.



- V1 A. Krämer, C. Kunz, S. Gräf, F.A. Müller; Pulsed laser deposition of anatase thin films on textile substrates. *Applied Surface Science* **2015**, 353, 1046-1051.

## Konferenzbeiträge

- K21 C. Kunz, F.A. Müller, S. Gräf; Shaping the future – Freeform optics for laser material processing. *Webinar Laser Material Processing, OptoNet e.V.*, online, **2021**.
- K20 S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller; Fabrication of versatile functional surface properties based on femtosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS). *SPIE Photonics West LASE, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIV*, San Francisco, CA, USA, **2020**.
- K19 C. Kunz, E. Gnecco, J. Bonse, D. Spaltmann, C. Neumann, A. Turchanin, J.F. Bartolomé, F.A. Müller, S. Gräf; Selective structuring of composite materials with laser-induced periodic surface structures: Formation process, functional properties and potential applications. *9<sup>th</sup> LIPSS Workshop*, Ljubljana, Slowenien, **2019**.
- K18 M. Abend, S. Stumpf, S. Zechel, M.D. Hager, U.S. Schubert, C. Kunz, S. Gräf, F.A. Müller; Femtosecond laser-induced scratch ablation - An efficient new method to evaluate the self-healing behavior of supramolecular polymers. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Maui, Hawaii, USA, **2019**.
- K17 C. Kunz, T. N. Büttner, B. Naumann, A. V. Boehm, E. Gnecco, J. Bonse, C. Neumann, A. Turchanin, F.A. Müller, S. Gräf; Large-area fabrication of low- and high-spatial-frequency laser-induced periodic surface structures on carbon fibers. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Maui, Hawaii, USA, **2019**.
- K16 C. Kunz, J. Bonse, C. Neumann, J. F. Bartolomé, A. Turchanin, F. A. Müller, S. Gräf; Tribological properties of metal-reinforced ceramic composites selectively structured with laser-induced periodic surface structures. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Maui, Hawaii, USA, **2019**.
- K15 S. Gräf, C. Kunz, A. Undisz, R. Wonneberger, M. Rettenmayr, F. A. Müller; Mechano-responsive change of LIPSS-based structural colours. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Maui, Hawaii, USA, **2019**.

- K14 M. Abend, C. Kunz, S. Stumpf, S. Zechel, S. Gräf, F.A. Müller, M. Hager, U.S. Schubert; Femtosecond laser-induced scratch ablation as an efficient new method to evaluate the self-healing behavior of supramolecular polymers. *International Conference of Self-Healing Materials (ICSHM)*, Yokohama, Japan, **2019**.
- K13 C. Kunz, S. Gräf, R. Wonneberger, A. Undisz, M. Rettenmayr, F.A. Müller; The mechano-responsive modification of structural colours. *Thüringer Werkstofftag*, Ilmenau, Deutschland, **2019**.
- K12 S. Gräf, C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller; Erzeugung, Eigenschaften und Anwendungen von Nanostrukturen auf Glaswerkstoffen mittels Ultrakurzpulslaser. *11. Lasertagung*, Jena, Deutschland, **2018**.
- K11 C. Kunz, J.F. Bartolomé, E. Gnecco, F.A. Müller, S. Gräf; Selektive Nanostrukturierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nb Kompositen mittels Ultrakurzpulslaser. *11. Lasertagung*, Jena, Deutschland, **2018**.
- K10 C. Kunz, J.F. Bartolomé, E. Gnecco, F.A. Müller, S. Gräf; Selective fs-laser nanostructuring of metal-reinforced ceramic composite surfaces. *European Materials Research Society (EMRS) - Fall Meeting*, Warschau, Polen, **2018**.
- K9 C. Kunz, T. N. Büttner, B. Naumann, A. V. Boehm, E. Gnecco, J. Bonse, C. Neumann, A. Turchanin, F.A. Müller, S. Gräf; Large-area fabrication of laser-induced periodic surface structures on carbon fibers. *European Materials Research Society (EMRS) - Fall Meeting*, Warschau, Polen, **2018**.
- K8 S. Gräf, C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller; Formation of laser-induced periodic surface structures on silicate glasses. *7<sup>th</sup> LIPSS Workshop*, Cottbus, Deutschland, **2017**.
- K7 S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller; Evolution and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Marseille, Frankreich, **2017**.

- K6 S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller; Influence of temperature on evolution and properties of laser-induced periodic surface structures on fused silica. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Marseille, Frankreich, **2017**.
- K5 C. Kunz, F.A. Müller, S. Gräf; Hierarchical surface morphologies by fs-laser induced direct writing on fused silica. *Conference of Laser Ablation (COLA)*, Marseille, Frankreich, **2017**.
- K4 S. Gräf, C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller; Temperature-dependent evolution and properties of laser-induced periodic surface structures on fused silica. *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, San Jose, CA, USA, **2017**.
- K3 S. Gräf, C. Kunz, S. Engel, F.A. Müller; Temperature-dependent formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica. *6<sup>th</sup> LIPSS Workshop*, Heraklion, Griechenland, **2016**.
- K2 S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller; Laserbasierte Herstellung nanoskaliger Strukturen auf Kohlenstofffasern. *10. Lasertagung*, Jena, Deutschland, **2016**.
- K1 C. Kunz, F.A. Müller, S. Gräf; Herstellung funktioneller Materialoberflächen mittels fs-Laserstrahlung. *10. Lasertagung*, Jena, Deutschland, **2016**.

## Lebenslauf

Kunz, Clemens

31.03.1990 geboren in Lauchhammer

08/1996 - 01/2000 1. Gesamtschule Senftenberg

01/2000 - 07/2000 Staatliche Grundschule „Am Stollen“ Ilmenau

08/2000 - 06/2008 Goetheschule Ilmenau

17.06.2008 Allgemeine Hochschulreife

10/2008 - 06/2009 Grundwehrdienst

10/2009 - 10/2012 Bachelor-Studium Werkstoffwissenschaft  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

01.10.2012 Abschluss als Bachelor of Science

10/2012 - 03/2015 Master-Studium Werkstoffwissenschaft  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

10.03.2015 Abschluss als Master of Science

05/2015 - 08/2019 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Professur für Oberflächen- und Grenzflächentechnologie am Otto-Schott-Institut für Materialforschung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

09/2019 - 12/2020 Elternzeit

ab 01/2021 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Komplexe Materialien im Bereich Legierungsdesign und Prozesstechnologien am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

Jena, 04.06.2021

---

Clemens Kunz