

Konditionierung von metallischen Schichten durch Laser- und Plasmawechselwirkung

Bachelorarbeit

im

Studiengang

„Bachelor of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Robin Labenski

aus

Bochum

Bochum (2021)

Abstract

In the effort of modifying catalysts studies have shown an increased catalytic efficacy for a variety of morphologies and chemical compositions of the used electrodes. This work presents a reliable method to alter the surfaces morphology by inducing periodic surface structures (LIPSS) via pulsed Lasers (ns-Nd:YAG with 532nm/1064nm, 20Hz) onto metal layers (Cr, Ti, Cu) with thickness ranging from 20-100nm on Si-wafer and onto the wafer itself. For normal incidence the structures show a periodicity roughly equal to the used wavelength with an orientation perpendicular to the Lasers polarization. Both characteristics are independent of layer-thickness and material. For Ti, an increasing angle of incidence, both s- and p-polarized rays and both wavelengths these LIPSS show a rising periodicity while maintaining their perpendicular orientation - each also layer-thickness-independent. At angles above 40° (layer-thickness- and wavelength-dependent) and p-polarized Lasers parallel LIPSS can be observed, which (especially for a wavelength of 532nm on the Ti 20nm-layer) are extraordinarily well oriented and spread over a large area. These LIPSS did not appear on the wafer itself, however this material gave rise to a second type of to the polarization perpendicular oriented LIPSS showing decreasing periodicities for an increased angle of incidence. The properties of all observed structures were compared to the Interference-Ansatz, SPP-model (Surface-Plasmon-Polaritons) and efficacy-factor-theory. The latter was capable of correctly describing almost every structure in terms of periodicity and orientation towards polarization. Additionally an experimental Laser-Plasma-Setup is introduced, which enables simultaneous structuring and chemical conditioning of the surface. The second involves a deposition of reactive species (Oxygen and Nitrogen).

Für die Effizienzverbesserung von Katalysatoren sind zentrale Faktoren die Morphologie und chemische Komposition der benutzten Elektroden. Mithilfe eines ns-Nd:YAG (532nm/1064nm, 20Hz) Lasers konnten in dieser Arbeit periodische Oberflächenstrukturen (kurz LIPSS) auf den für Katalyse interessanten Materialien Ti, Cr und Cu (20-100nm Beschichtungen auf Si-Wafern) und dem Si-Wafer selbst induziert werden. Bei senkrechtem Lasereinfall zur Oberfläche besitzen die LIPSS (unabhängig von Material und Beschichtungsdicke) eine Periodizität von in etwa der benutzten Wellenlänge und richten sich senkrecht zur Polarisationsrichtung aus. Bei Vergrößerung des Einfallswinkels weisen die LIPSS auf Ti für beide Wellenlängen für s- und p-polarisierte Strahlen und beschichtungsdickenunabhängig steigende Periodizitäten bei jeweils gleichbleibender Ausrichtung zur Polarisation auf. Für p-polarisierte Strahlen können ab Einfallswinkeln $>40^\circ$ (beschichtungsdicken- und wellenlängenabhängig) parallel zur Polarisation erzeugte LIPSS beobachtet werden, welche vor allem bei einer Wellenlänge von 532nm auf der Ti 20nm-Beschichtung großflächig und perfekt orientiert vorzufinden sind. Für p-polarisierte Strahlen konnten diese parallelen LIPSS auf dem Si-Wafer nicht induziert werden, jedoch eine weitere senkrecht zur Polarisation stehende Struktur, welche mit einem erhöhten Einfallswinkel abnehmende Periodizitäten aufweist. Die Eigenschaften der Strukturen wurden mit dem klassischen Interferenz-Ansatz, SPP-Modell (Surface-Plasmon-Polaritons) und der efficacy-factor-Theorie verglichen, wobei Letztere fast ausnahmslos alle beobachteten Ausrichtungen und Periodizitäten richtig vorhersagt. Zusätzlich wird ein Laser-Plasma-Aufbau vorgestellt, der die Oberflächenstrukturierung bei gleichzeitiger Behandlung der Probe mit reaktiven Spezies (Sauerstoff und Stickstoff) ermöglicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1. Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS)	8
2.2. Theorien zur Beschreibung von LSFL-I und -II	9
2.2.1. Klassische Interferenz-Theorie	9
2.2.2. Surface-Plasmon-Polaritons (SPP)	10
2.2.3. Efficacy-Factor-Theorie (Sipe-Theorie)	14
3. Versuchsaufbauten	18
3.1. Laseraufbau	18
3.2. Laser- und Plasmajetaufbau	19
4. Ergebnisse	20
4.1. Auswertungsmethodik für LIPSS-Periodizitäten	20
4.2. Senkrechte Einstrahlung auf Metalle	21
4.3. Polarisationsabhängigkeit der LIPSS	24
4.4. LIPSS nach einem Laserpuls	25
4.5. Winkelabhängigkeiten der LIPSS auf Titan	26
4.6. LIPSS auf Si-Wafern	30
5. Fazit	35
A. Anhang	37
Literaturverzeichnis	39

1. Einleitung

Eine der vielversprechendsten Methoden zur Begrenzung der globalen Erderwärmung ist eine kontrollierte Abgabe von Treibhausgasen in die Atmosphäre. [1] Das von der Menschheit meist emittierte Gas, welches zur Erderwärmung beiträgt, ist CO_2 , dessen Emission reduziert werden muss, um einen rapiden globalen Temperaturanstieg zu vermeiden. [1, 2] Da eine wachsende Weltbevölkerung mit einem stetig steigendem Energiebedarf eine CO_2 -Emissionsvermeidung (durch zum Beispiel einen Umstieg auf erneuerbare Energieträger) erschwert, sind Methoden von großem Interesse, durch die bereits produzierte CO_2 -Moleküle in wiederverwertbare Bestandteile zerlegt werden können. [1] Eine aussichtsreiche Methode ist dabei die elektrochemische Reduktion von CO_2 in organische, nutzbare Stoffe wie Ethanol, Methanol oder Ethylen. [3] Derartige Reaktionen konnten bereits mit verschiedenen Metallen als Katalysatoren realisiert werden [4], für diese Prozesse sind jedoch hohe Überspannungen nötig und die derzeitigen Katalysatoren besitzen nur eine geringe Selektivität für die gewünschten Produkte. [4, 5] Bei dem Versuch diese Eigenschaften zu optimieren, wurden bei verschiedenen Katalysatoren veränderte/verbesserte Selektivitäten und Überspannungen in Abhängigkeit von der Morphologie der Elektroden dokumentiert. [6, 7] Die studierten Morphologien reichen von Kristallstrukturen (und deren Defekte) über verschiedene Rauheitsgrade bis hin zu durch Reduktion von Kupferoxiden erzeugte Nanopartikel auf der Oberfläche. [8] Letztere besitzen in der Regel eine Größe von mehreren zehn bis 100 Nanometern. [7]

Eine zuverlässige und präzise beeinflussbare Strukturierung von Oberflächen bieten Bestrahlungen mit (in der Regel gepulsten) Lasern. Zwei der dadurch häufig induzierten Formationen lassen sich einteilen in PLiDs (Pulsed-Laser-induced Dewetting) und LIPSS (Laser-Induced Periodic Surface Structures). [9] Die zuerst genannte Oberflächenmodifikation wird durch die instantane Aufschmelzung der Oberfläche des mit dem Laser bestrahlten Materials erreicht. Aufgrund von intrinsischen Instabilitäten dieses induzierten Flüssigkeitsfilms bilden sich Strukturen aus, welche nach dem Laserbeschuss erhärten. [9] Entspricht die Struktur noch nicht der gewünschten Modifikation, kann die Oberfläche noch weitere Male mit dem Laser bestrahlt werden und den eben beschriebenen Zyklus erneut durchlaufen. [9] Die nach verschiedenen Zyklen typischerweise auftretenden Strukturen sind in Abbildung 1 für einen mit einem Nanosekunden (ns)-Laser beschossenen ultra-dünnen Silber-Film auf einem SiO_2 Substrat gezeigt. Während nach etwa 10 Pulsen eine Formation von Löchern zu erkennen ist, entstehen nach etwa 1000 Pulsen polygonale Netzstrukturen und nach 10000 Zyklen ebenfalls Nanopartikel mit einem definierten Abstand zum nächsten Nachbar. Diese Struktur ist stabil - d.h. weitere Zyklen ändern die Oberflächenbeschaffenheit nicht mehr. [10]

Diese Arbeit fokussiert sich bezüglich der Morphologie der Oberflächen nicht auf PLiDs, sondern auf die bereits genannten LIPSS-Formationen. Diese sind im Vergleich zu PLiDs

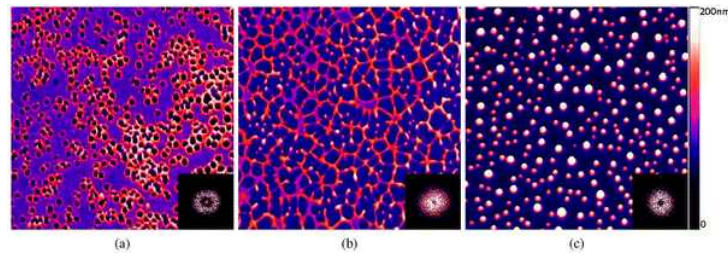


Abbildung 1: PLiD Strukturen erzeugt durch ns-Laser auf ultra-dünnen Ag Filmen auf SiO_2 -Substraten nach (a) ~ 10 , (b) ~ 1000 , (c) ~ 10000 Pulsen (Abmessungen der Bilder jeweils: $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$)[10]

stark periodisch angeordnete Strukturen, welche sich ebenfalls durch die Bestrahlung von Oberflächen mit einem Laser ausbilden und deren Eigenschaften durch die Wahl von verschiedenen Parametern ebenso manuell gesteuert werden können:

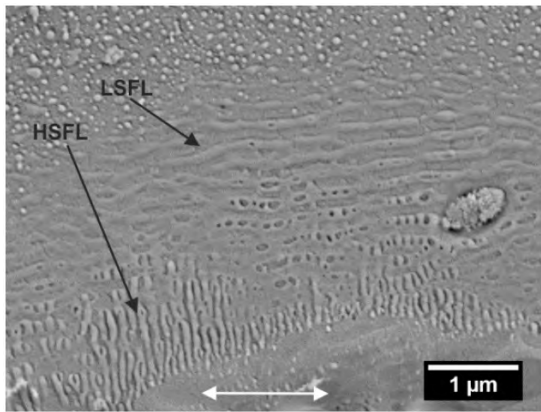


Abbildung 2: LIPSS nach Bestrahlung von Polycarbonat durch ps-Laser mit Wellenlänge $\lambda = 343\text{nm}$ [11], weißer Pfeil ist Indikator der Polarisationsrichtung

So sind die Ausrichtungen und Periodizitäten der Strukturen in der Regel abhängig von dem Material (speziell Dielektrikum oder Metall), der Wellenlänge λ und Polarisationsrichtung des verwendeten Lasers, sowie dessen Einfallswinkel zur Oberfläche, der Pulslänge (meist ns-, ps-, oder fs-Bereich) und bei ps- und fs-Lasern ebenfalls der Pulsanzahl. [12, 11] Wie beispielhaft in Abbildung 2 gezeigt, sind eine Reihe von Strukturen mit unterschiedlichen Ausrichtungen, Größen, Tiefen und weiteren Eigenschaften möglich. [12, 11] LIPSS sind demnach die idealen Kandidaten zur kontrollierten Oberflächenstrukturierung von Katalysatoren. Da hier als Ausgangsmaterialien besonders Metalle (und für die CO_2 -Reduktion ganz speziell Cu [13])

von Interesse sind, thematisiert diese Arbeit die Induzierung von LIPSS auf metallischen Schichten (Ti, Cu, Cr) auf Si-wafern durch ns-Laser bei verschiedenen Schichtdicken, Wellenlängen und (exklusiv auf Ti und dem Si-wafer selbst) Polarisationsrichtungen in Kombination mit dem Einfallswinkel.

Ebenfalls kann die Selektivität von Katalysatoren durch die chemische Komposition der Oberfläche beeinflusst werden. Dafür bietet sich ein Plasma-Jet an, welcher reaktive Spezies (zum Beispiel Sauerstoff oder Stickstoff) auf der Oberfläche deponiert. [14] Bisher undokumentiert ist jedoch die Modifikation von Oberflächen, bei denen Laser und Plasma-Jet gleichzeitig das Metall bestrahlen. Deshalb wird in dieser Arbeit ebenfalls ein experimenteller Aufbau angeführt, der die Induzierung von LIPSS durch einen ns-Laser bei

gleichzeitiger Bestrahlung mit einem COST-Reference Plasma-Jet (für mehr Informationen siehe [15]) ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind nicht mehr Teil der Arbeit.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS)

Bezüglich der Morphologie der Oberflächen beschäftigt sich diese Arbeit mit der Untersuchung von periodischen Oberflächenstrukturen, welche nach Bestrahlung mit Lasern auftreten können. Diese Strukturen werden in der wissenschaftlichen Literatur seit der Einführung durch Sipe und Mitarbeiter 1982 mit dem Begriff LIPSS abgekürzt. [16] Die Eigenschaften der auftretenden LIPSS sind dabei primär abhängig von den Parametern des Lasers, sowie des Oberflächentyps und lassen sich daher wie folgt kategorisieren [12]:

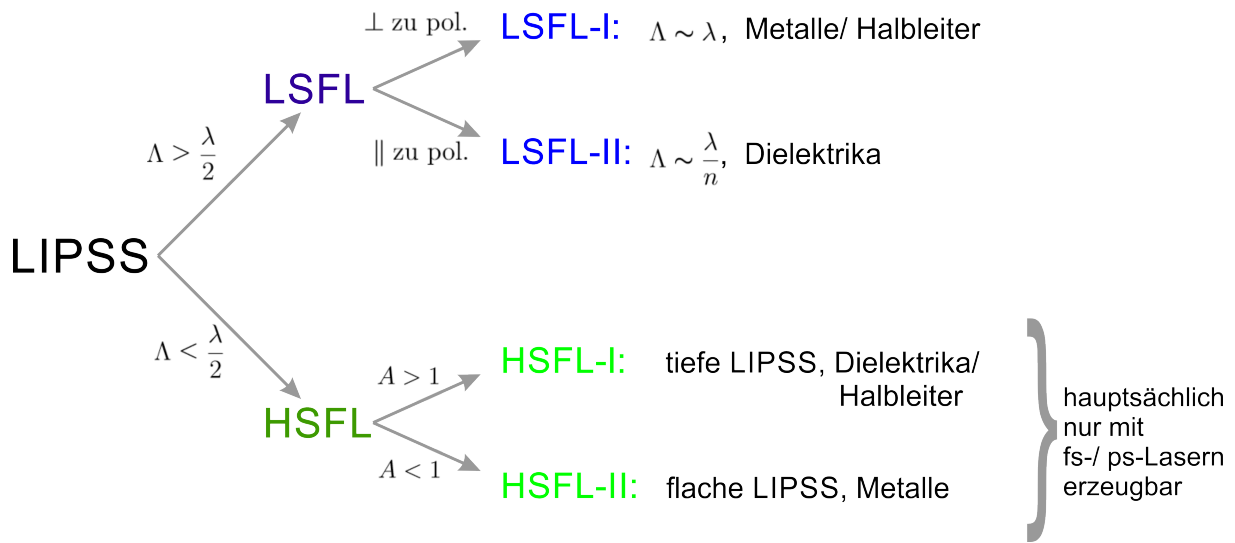


Abbildung 3: Kategorisierung von LIPSS (Laserwellenlänge λ , LIPSS-Periodizität Λ , Brechungsindex n , Tiefen zu Periodizitätsverhältnis A); Abbildung inspiriert durch Fig. (4) aus [12]

Laser-induzierte Strukturen sind sowohl bei un gepulsten (cw), als auch gepulsten Lasern bis hinunter zu Pulslängen von Femtosekunden beobachtbar. [17, 18] Wie in Abbildung 3 gezeigt, lassen sich LIPSS in Low Spatial Frequency LIPSS (LSFL) mit Periodizitäten im Bereich der Wellenlänge des Lasers und High Spatial Frequency LIPSS (HSFL) mit signifikant kleineren Periodizitäten relativ zur eingestrahnten Wellenlänge klassifizieren. Da letztere in der Regel nur mit ultra-kurzpulsigen Lasern erzeugbar und vergleichsweise unerforscht sind, wird bei einem Großteil der zuletzt veröffentlichten Paper zu LIPSS auf fs-Laser zurückgegriffen. [12] Aufgrund der Benutzung eines ns-Lasers konzentriert sich diese Arbeit ausschließlich auf die Physik der LSFL. Diese sind aufteilbar in die Typen LSFL-I und LSFL-II. Während Erstere zumeist auf stark absorbierenden Materialien, wie Metallen und Halbleitern, auftreten und sich dadurch auszeichnen, dass sie senkrecht auf der Polarisation des Lasers stehen und als Periodizität in etwa die Wellenlänge des Lasers besitzen, entstehen LSFL vom Typ II eher auf Dielektrika. Sie richten sich im Gegensatz

zu den Typ I Strukturen parallel zur Polarisationsrichtung aus und skalieren neben der Wellenlänge auch mit dem Kehrwert des Brechungsindex der Oberfläche.

2.2. Theorien zur Beschreibung von LSFL-I und -II

2.2.1. Klassische Interferenz-Theorie

Die ersten Beobachtungen von LIPSS wurden 1965 von Birnbaum verzeichnet. Den Ursprung der mit einem gepulsten Rubinlaser ($\lambda = 694,3\text{nm}$) unter einem Auftreffwinkel von 75° auf einem Gallium-Kristall erzeugten LIPSS führte er auf Diffraktionseffekte der benutzten Blende zurück. [19] Basierend auf seinem Aufbau leitete er zur Beschreibung der LIPSS-Periodizität d folgende Formel her:

$$d = 2\lambda \left(\frac{f}{a} \right)^2 \quad (1)$$

mit Wellenlänge λ , Linsenbrennweite f und Blendengröße $2a$.

Nachdem sich Birnbaums Ansatz bei weiteren LIPSS-Sichtungen als nicht anwendbar erwies, wurden weitere Theorien entwickelt. Eine zuerst von Emmanuel et al. 1973 aufgestellte Theorie postuliert LIPSS als eine Folge von Interferenzeffekten auf der Oberfläche. [20] Dabei wird davon ausgegangen, dass die eingehende Planarwelle des Lasers an einem Streuzentrum auf der Oberfläche gestreut wird und die daraus entstehende Kugelwelle mit den weiterhin eingehenden Wellen interferiert. Die Herleitung der für einen s- bzw. p-polarisierten Laser (definiert gemäß Abbildung 6) daraus resultierenden Periodizitäten und Ausrichtungen der LIPSS ist in [21] ausführlich dargelegt. Hier ist zu entnehmen, dass für die jeweiligen Periodizitäten Λ der Strukturen gilt:

$$\Lambda_s = \frac{\lambda}{\cos(\Theta)} \quad (2)$$

$$\Lambda_p = \frac{\lambda}{1 \pm \sin(\Theta)} \quad (3)$$

wobei sich diese periodischen Strukturen jeweils senkrecht zu der Polarisationsrichtung des Lasers ausrichten. [21] In Abbildung 4 ist vereinfacht dargestellt, wie die Periodizitäten des p-polarisierten Lasers durch die Interferenz von eingehender und an der Oberfläche gestreuter Welle zustande kommen können. Interferenz links vom Streuzentrum entsteht genau dann, wenn für die beiden Wege der Wellen gilt: $0A = 1A$, $0B = 2B$ (usw.). Konstruktive Überlagerung rechts vom Streuzentrum dementsprechend bei $0X = 1X$, $0Y = 2Y$ (usw.). [20]

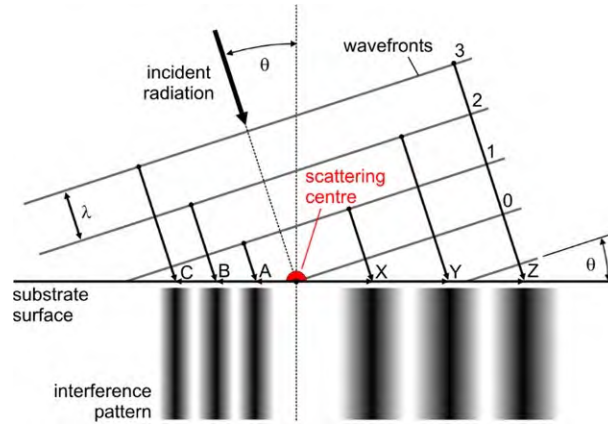


Abbildung 4: vereinfachte Darstellung des Interferenzmodells [22]

2.2.2. Surface-Plasmon-Polaritons (SPP)

Eine der am häufigsten benutzten Theorien unter den sogenannten Surface- Electromagnetic-Wave (SEW) Ansätzen zur Beschreibung von LIPSS ist das Surface-Plasmon-Polaritons (SPP) Modell. [22] Dieses ist vor allem für metallische Oberflächen anwendbar, welche von einem dielektrischem Medium umgeben sind. [22] Der SPP-Ansatz basiert auf der Überlegung, dass die freien Elektronen auf der Metalloberfläche mithilfe von Laserstrahlung zu Plasmaoszillationen gegenüber den stationären Ionenrümpfen angeregt werden können. [23] Für die Beschreibung der involvierten elektrischen bzw. magnetischen Felder $\vec{E}$ bzw. $\vec{B}$ bietet sich ein Ansatz gemäß der Maxwellgleichungen in Materie an. Diese lauten für den quellenfreien Fall:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (7)$$

wobei $\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}$ und $\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}$ mit Permittivität ϵ_0 und relativer Permittivität ϵ (im Folgenden immer mit dem Ausdruck „Dielektrizitätskonstante“ gemeint) bzw. magnetische Permeabilität μ_0 und Permeabilitätszahl μ . [24] Bei Grenzflächen mit dem Normalenvektor $\vec{n}$ zwischen zwei verschiedenen Medien lassen sich durch Integration von Gleichung (4) über ein Volumen V mithilfe des Satzes von Gauss und im Fall von Gleichung (7) über eine Fläche $\vec{A}$ und unter Anwendung des Satzes von Stokes folgende Beziehungen durch die Grenzübergänge $V \rightarrow 0$ bzw. $\vec{A} \rightarrow 0$ herleiten:

$$\vec{n} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = \sigma_F \quad \Rightarrow \text{für } \vec{D}_{2\perp} \neq \vec{D}_{1\perp} \text{ ist } \sigma_F \neq 0 \quad (8)$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad \Rightarrow \vec{E}_{2\parallel} = \vec{E}_{1\parallel} \quad (9)$$

wobei σ_F die Oberflächenladungsdichte ist. [24]

Aus Formel (8) und (9) folgt, dass die Polarisierung des Lasers mindestens eine senkrechte Komponente zur Oberfläche haben muss, um eine Oberflächenladung auf der Grenzfläche zu erzeugen. LIPSS, die mit s-polarisierten Lasern erzeugt wurden, können theoretisch also nicht beschrieben werden. [25] Ist der Laser allerdings p-polarisiert, existiert eine senkrechte Komponente des elektrischen Feldes zur Oberfläche. Wird eine Dielektrikum-Metall-Grenzfläche betrachtet, gilt $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$, woraus dementsprechend $\sigma_F \neq 0$ folgt. Wird die Grenzfläche auf der Höhe $z = 0$ in der xy -Ebene (Dielektrikum bei $z > 0$ und Metall bei $z < 0$) und als Ausbreitungsrichtung der Welle die x -Richtung gewählt, erhält man als Ansatz im Dielektrikum (Index d) bzw. Metall (Index m) [25]:

$$\vec{E}^d = (E_x^d, 0, E_z^d) e^{-k_z^d z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (10)$$

$$\vec{H}^d = (0, H_y^d, 0) e^{-k_z^d z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (11)$$

$$\vec{E}^m = (E_x^m, 0, E_z^m) e^{k_z^m z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (12)$$

$$\vec{H}^m = (0, H_y^m, 0) e^{k_z^m z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (13)$$

Gleichungen (10) und (12) eingesetzt in Formel (4), sowie (10) und (11) bzw. (12) und (13) eingesetzt in (7) ergibt:

$$E_z^d = i \frac{k_x}{k_z^d} E_x^d \quad (14)$$

$$E_z^m = -i \frac{k_x}{k_z^m} E_x^m \quad (15)$$

$$-k_z^d E_x^d - i k_x E_z^d = i k H_y^d \quad (16)$$

$$k_z^m E_x^m - i k_x E_z^m = i k H_y^m \quad (17)$$

(mit dem Wellenvektor $k = \frac{\omega}{c}$ im Vakuum), welche mit

$$(k_z^d)^2 = k_x^2 - \epsilon_d k^2 \quad (18)$$

$$(k_z^m)^2 = k_x^2 - \epsilon_m k^2 \quad (19)$$

und durch gegenseitiges einsetzen vereinfacht werden können zu:

$$\epsilon_d k E_x^d = i k_z^d H_y^d \quad (20)$$

$$\epsilon_m k E_x^m = -i k_z^m H_y^m \quad (21)$$

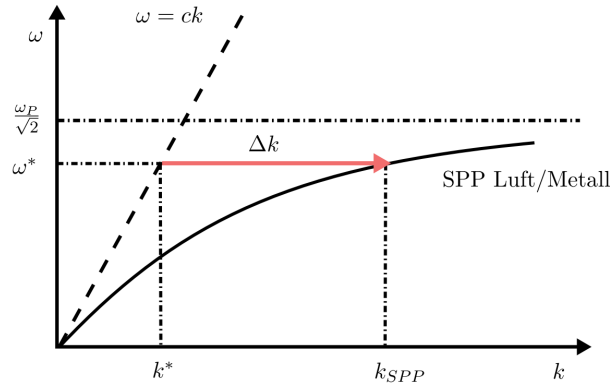


Abbildung 5: Dispersionrelation der SPP bei einer Luft/Metall Grenzschicht [28]

Aufgrund der Randbedingungen auf Grenzflächen muss für die parallele Komponente von $\vec{E}$ und $\vec{H}$ gelten: $E_x^d = E_x^m$ (siehe Gleichung (9)) und $H_y^d = H_y^m$. [25] Damit lassen sich die Relationen (20) und (21) zusammenfassen zu:

$$\frac{k_z^d}{k_z^m} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m} \quad (22)$$

Wird in dieser Relation Real- und Imaginärteil getrennt betrachtet, folgt unter der Forderung, dass $\text{Re}(k_z^d) > 0$ und $\text{Re}(k_z^m) > 0$ [26]:

$$\text{Re}(\epsilon_d)\text{Re}(\epsilon_m) + \text{Im}(\epsilon_d)\text{Im}(\epsilon_m) < 0 \quad (23)$$

Für ein perfektes dielektrisches Medium ($\text{Im}(\epsilon_d) = 0$) können SPPs daher nur auf der Grenzfläche zu Metallen entstehen. [26] Aus (22) ergibt sich durch Substitution mithilfe von (18) und (19):

$$k_x = k \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (24)$$

Bei SPPs handelt es sich demnach um eine sich in x -Richtung ausbreitende ebene Welle, dessen Feldstärken sowohl in Ausbreitungsrichtung (k_x ist komplex) als auch mit zunehmenden Abstand senkrecht von der Grenzfläche weg in das Dielektrikum bzw. Metall abnimmt. [27]

In Abbildung 5 ist die Dispersionsrelation von SPPs bei einer Luft($\epsilon_d \approx 1$)-Metall Grenzschicht aufgetragen, welche sich für große Wellenzahlen asymptotisch der Frequenz $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ mit der Elektronenplasmafrequenz ω_p annähert. Eine direkte optische Anregung von SPPs mit Licht ist nur bedingt möglich. [28] Wie in Abbildung 5 gezeigt, schneidet die Dispersionskurve der SPP nicht die von Licht - es fehlt bei gleicher Frequenz zur Anregung ein Impuls $\propto \Delta k$. Eine solche Kopplung zwischen Lichtquant und Plasmon

kann unter anderem aufgrund von Oberflächenrauheiten, die durch Defekte oder bereits entstandener LIPSS auftreten, dennoch möglich gemacht werden. [29]

Die LIPSS-Periodizität folgt aus Gleichung (24) zu:

$$\Lambda_{\text{SPP}} = \lambda \text{Re} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d \epsilon_m}} \right) \quad (25)$$

während die Ausrichtung der Strukturen in y -Richtung (und somit senkrecht zur Polarisation) erfolgt, da die Wellenausbreitung mit k_x in x -Richtung stattfindet.

Eine Erweiterung von SEW Modellen für Lasereinstrahlung unter einem Winkel Θ zur Normalen der Oberfläche entwickelten unter anderem Akhmanov et al. für p- und s-polarisierte Strahlung [30]:

$$\Lambda_p \sim \frac{\lambda}{\xi \pm \sin(\Theta)} \quad (26)$$

$$\Lambda_s \sim \frac{\lambda}{\sqrt{\xi^2 - \sin^2(\Theta)}} \quad (27)$$

mit $\xi^2 = \frac{|\text{Re}(\epsilon_m)|}{|\text{Re}(\epsilon_m)|-1}$, welche sich für stark absorbierende und plasmonisch aktive Materialien $\text{Re}(\epsilon_m) \ll -1$ vereinfachen zu [22]:

$$\Lambda_p \sim \frac{\lambda}{1 \pm \sin(\Theta)} \quad (28)$$

$$\Lambda_s \sim \frac{\lambda}{\cos(\Theta)} \quad (29)$$

und somit ein ähnliches Verhalten wie dem in Kapitel 2.2.1 diskutierten klassischen Interferenz-Ansatz aufzeigen.

2.2.3. Efficacy-Factor-Theorie (Sipe-Theorie)

Die Efficacy-Factor-Theorie, oft auch Sipe-Theorie genannt, ist die bis heute leistungsstärkste Theorie zur Beschreibung von LSFL. Entwickelt wurde sie 1983 von einer Arbeitsgruppe rund um Sipe. [31] In einer Serie von Publikationen studierten sie sowohl experimentell als auch theoretisch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit rauen Oberflächen. [31, 32, 33]

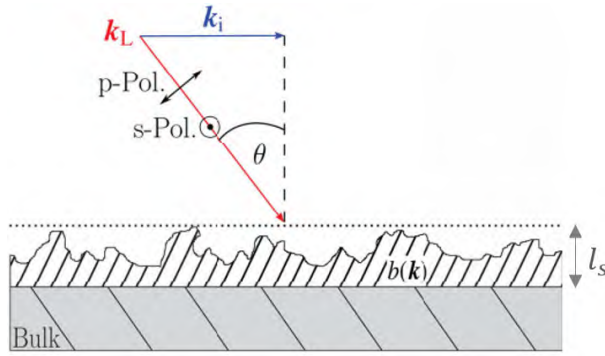


Abbildung 6: Laserbestrahlung von rauen Oberflächen [29]

Laut dieser Theorie trifft der Laserstrahl mit Wellenvektor k_L und Projektion k_i zur Oberfläche auf die inhomogene Oberflächenstruktur mit Rauheit $b(\vec{k})$ des Materials und wird gestreut. Die Interferenz dieser gestreuten Strahlen mit den zusätzlichen „normalen“ gebrochenen Strahlen auf der Oberfläche führt zu einer inhomogenen Energieabsorption $A(\vec{k})$ unmittelbar unter der Rauheitsregion [34]:

$$A(\vec{k}) \propto \eta(\vec{k}, \vec{k}_i) |b(\vec{k})| \quad (30)$$

Während $b(\vec{k})$ vor allem bei gleichmäßiger Rauheit eine im Fourierraum langsam ändernde Größe darstellt, ist der sogenannte efficacy factor η eine vergleichsweise dynamische Quantität, welche bei bestimmten Wellenvektoren $\vec{k}$ distinkte Maxima und Minima ausbilden kann. [29] Die Energieabsorption auf der Oberfläche wird also maßgeblich durch den efficacy factor bestimmt. LIPSS entstehen in der Regel daher genau an denjenigen Positionen im Fourierraum, an denen der efficacy factor einen Spitzenwert annimmt oder eine starke Änderung erfährt. [22] Zur Anwendung der Sipe-Theorie müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$l_s < \lambda, \quad l_s < \Lambda \quad (31)$$

Die Wellenlänge λ des Lasers, sowie potentielle LIPSS Periodizitäten Λ , müssen größer sein als die Skala l_s , auf der die Rauheit herrscht. [34] Der efficacy factor kann in Abhängigkeit von mehreren Parametern des Lasers und benutzten Materials bestimmt werden: Zum einen muss zur Berechnung von η die Oberflächenbeschaffenheit bekannt sein, welche durch den Shape-Factor s und Filling-Factor F charakterisiert wird. Als Standardwerte werden in den meisten Veröffentlichungen $s = 0,4$ und $F = 0,1$ gesetzt, wie von Sipe selbst unter anderem auch. [32, 35, 36, 37] $s = 0.4$ korrespondiert dabei zu lokalen Feldkorrekturen gemäß sphärischer Streuzentren. [32] Ebenso fließt bei der Bestimmung von η die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\lambda)$ des Materials für die benutzte Wellenlänge λ des

Lasers als Parameter mit ein, genauso wie die Polarisationsrichtung s oder p zur Oberfläche und der Einfallswinkel Θ des Laserstrahls zur Oberflächennormale. Da die Resultate des ursprünglichen Papers [31] für die tatsächliche Anwendung unhandlich sind, wurde (ohne die physikalische Gültigkeit zu verlieren) die Berechnung von η durch Bonse et al. 2005 reformuliert. [38] Dadurch lässt sich der efficacy factor durch das gegenseitige Einsetzen von 14 komplexwertigen Funktionen an einem Punkt im Fourierraum in Abhängigkeit von $s, F, \lambda, \epsilon, \Theta$ und der Polarisationsrichtung (s oder p) analytisch bestimmen.

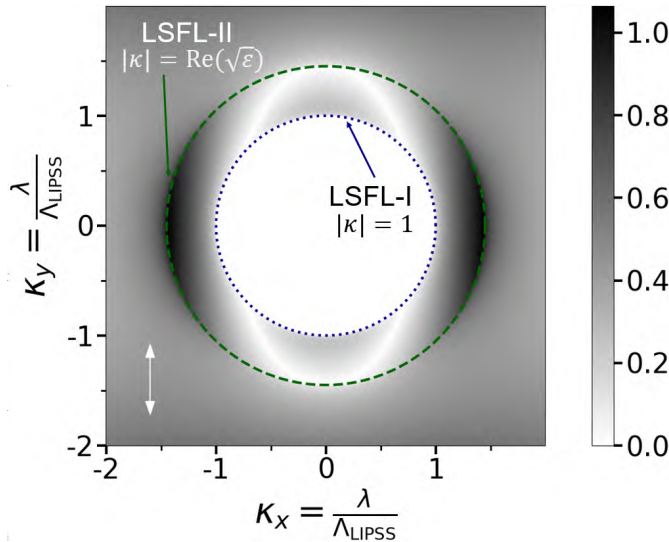


Abbildung 7: efficacy-factor-Map für Quarzglas (26°C Temperatur), $\lambda = 1014\text{nm}$, $\epsilon(1014\text{nm}) = 2,1036$, $\Theta = 0^\circ$, Parameter entstammen [39]

Wird der efficacy factor für mehrere Positionen im Fourierraum berechnet, ergeben sich efficacy-factor-Maps, wie sie unter anderem in Abbildung 7 für einen senkrechten Lasereinfall ($\Theta = 0$) auf Quarzglas gezeigt ist. Der Pfeil in der unteren linken Ecke gibt dabei die Polarisationsrichtung des Lasers an. Der efficacy factor an den einzelnen Positionen wird als lineares Graustufenbild dargestellt, wobei die dunklen Bereiche einem großen efficacy factor entsprechen (siehe die nebenstehende Skala). Wie eine solche Map in Hinblick auf potentielle LIPSS analysiert werden kann, wird im Folgenden beschrieben: Die für Quarzglas abgebil-

dete Map bildet sowohl für $\kappa_x = 0$ in κ_y -Richtung als auch bei $\kappa_y = 0$ in κ_x -Richtung distinkte Maxima aus, welche in Abbildung 8 dargestellt sind. Das erste lokale Maximum tritt bei $|\kappa| \approx 1$ auf. Dieser Peak entspricht $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \lambda$ und demnach LIPSS des Typs LSFL-I.

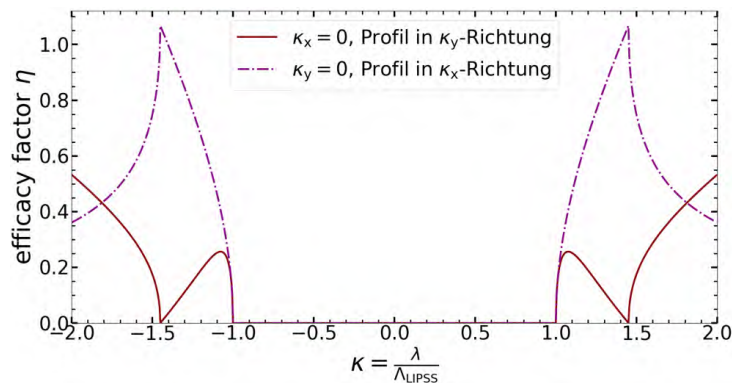


Abbildung 8: Profile der efficacy-factor-Map aus Abbildung 7

Anhand der Beobachtung des efficacy factors in der Umgebung dieses Maximums ist ersichtlich, dass sich diese LIPSS laut der Theorie senkrecht zur Polarisationsrichtung ausbilden müssen. Der zweite beobachtbare Peak liegt beim Brechungsindex n des Materials: $|\kappa| = n = \text{Re}(\sqrt{\epsilon}) = 1,4504$. Die Periodizität der vorhergesagten LIPSS liegt demnach bei: $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \frac{\lambda}{n}$ und sie orientieren sich, wie in Abbildung 7 ersichtlich, parallel zur Polarisationsrichtung. Es handelt sich also um LIPSS des Typs LSFL-II. Da bei letzteren LIPSS η jedoch das fünffache der LSFL-I aufweist, ist bei Quarzglas unter den in Abbildung 7 gelisteten Parametern primär mit LSFL-II auf den Oberflächen zu rechnen.

Dass die Maps tatsächlich sensibel für die Polarisationsrichtung sind, wird in der nebenstehenden Abbildung 9 deutlich. Wird die Polarisation um 90° gedreht, rotieren auch die LIPSS mit - sie behalten also ihre Ausrichtung zur Polarisation bei und ändern dabei ihre Periodizität nicht. Wird dagegen der Einfallswinkel Θ ebenfalls variiert, kommt es zu einer p- bzw. s-polarisationsabhängigen Periodizität. Ein Beispiel dafür liefert Abbildung 10. Sie zeigt die efficacy-factor-Map für einen s-polarisierten Laser mit einem Einfallswinkel von $\Theta = 50^\circ$ und den Oberflächenparametern aus Abbildung 7. Die Radien der beiden gestrichelten Kreise geben jeweils die Größe der LIPSS bei senkrechtem Lasereinfall ($\Theta = 0^\circ$) an. Es ist zu beobachten, dass sich das Fourierbild in der Regel in zwei symmetrisch zum Ursprung liegende Fourierbilder aufteilt, bei denen ein zunehmender Auftreffwinkel dazu führt, dass sich die Bilder in κ_y (bzw. $-\kappa_y$)-Richtung vom Ursprung entfernen. Dementsprechend variieren die Abstände der Maxima zum Ursprung, was letztendlich zu veränderlichen LIPSS-Periodizitäten führt. Wie in Abbildung 10 zu sehen, sind mehrere Maxima entstanden, die alle zu entweder neuen LIPSS oder alten LIPSS mit einer verändernden Periodizität korrespondieren können (siehe zum Beispiel die Abstände der beiden LSFL-II Maxima zum Ursprung). Die Verschiebung der Fourierbilder und Ausbildung der Maxima ist dabei s- und p-polarisationsspezifisch.

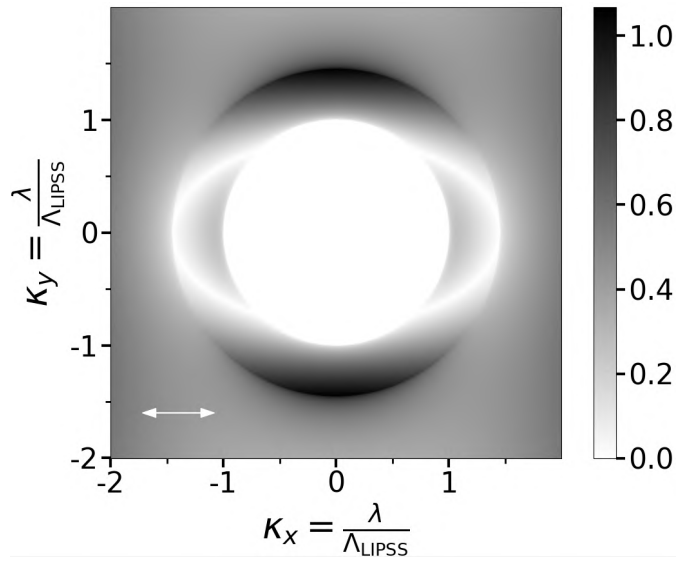


Abbildung 9: efficacy-factor-Map für Quarzglas (Oberflächenparameter aus Abbildung 7) für $\Theta = 0^\circ$ und gedrehter Polarisationsrichtung

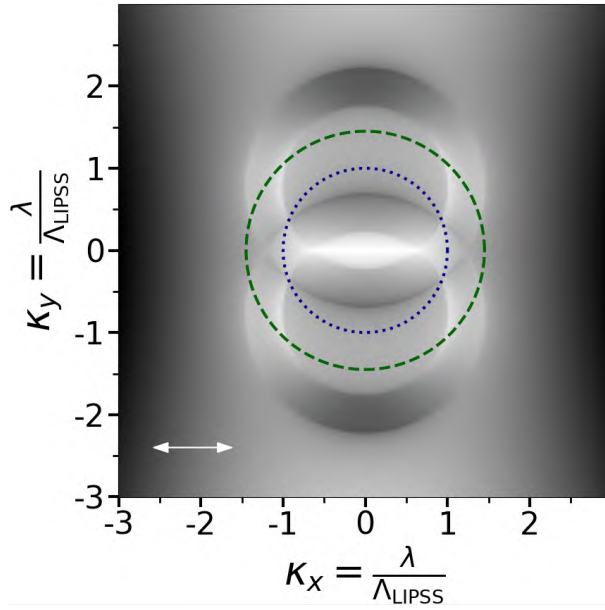


Abbildung 10: efficacy-factor-Map für Quarzglas und s-polarisiertem Laser mit $\Theta = 50^\circ$ (mit Parametern aus Abbildung 7)

3. Versuchsaufbauten

3.1. Laseraufbau

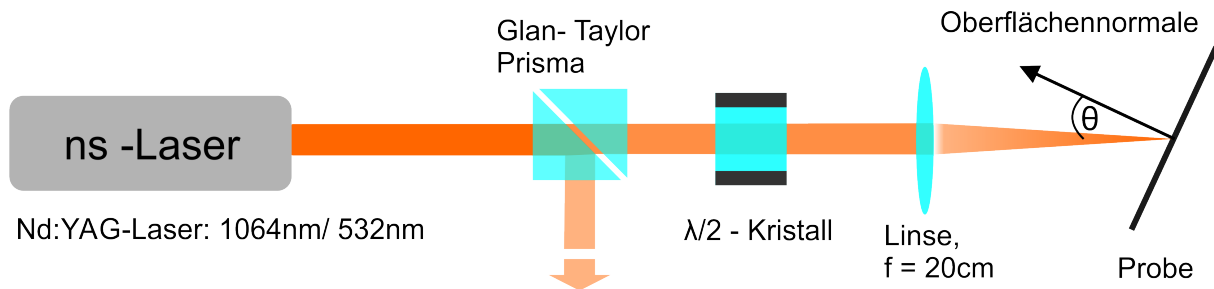


Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Erzeugung von LIPSS

Die periodischen Strukturen wurden mit dem in Abbildung 11 gezeigten experimentellen Aufbau erzeugt. Als Strahlungsquelle dient ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (kurz Nd:YAG) mit einer fundamentalen Wellenlänge von $\lambda = 1064\text{nm}$. Mithilfe eines Verdopplerkristalls kann ebenfalls die zweite Harmonische mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532\text{nm}$ angeregt werden. Beide Wellenlängen kamen (getrennt voneinander) zum Einsatz. Der Laser wurde im Q-Switch Modus betrieben, welcher eine Pulszeit im Bereich von ns ermöglicht. Die Pulsfrequenz betrug standardmäßig 20Hz (Ausnahme siehe Kapitel 4.4) und die Strahlung ist für beide Wellenlängen linear polarisiert. Um die Pulsleistung des Lasers zu regulieren, wird auf ein Glan-Taylor Prisma zurückgegriffen - ein doppelbrechender Kristall, welcher eingehende Strahlung in einen ordentlichen (Polarisation senkrecht zur optischen Achse) und außerordentlichen Strahl (Polarisation parallel zur optischen Achse) aufteilt, wobei nur Letzterer den Kristall passieren kann, während der Andere im Kristall totalreflektiert und demnach seitlich ausgekoppelt wird. Je nach Polarisationsrichtung des eingehenden Lasers relativ zur optischen Achse des Kristalls kann dadurch die Strahlungsleistung reguliert werden. Die darauf folgende $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte dient der Ausrichtung der Polarisation relativ zur Oberfläche, indem die Polarisation durch diesen um das Doppelte der Winkeldifferenz zwischen dessen optischer Achse und der eingehenden Polarisationsrichtung gedreht wird. Fokussiert wird die Strahlung durch eine konvexe Linse mit einer Brennweite von $f = 20\text{cm}$, welche in einem Abstand von 23,75cm zur Oberfläche steht. Die bestrahlte Fläche A auf der Probe beträgt bei senkrechter Einstrahlung ($\Theta = 0$) dadurch: $A \approx 1\text{mm}^2$. Die Probe selbst kann durch ein drehbares Gestell um eine der eigenen Symmetrieachsen relativ zum Laser gedreht werden (quantifiziert durch den Einfallswinkel Θ). Ob es sich bei den auf der Oberfläche auftreffenden Strahlen um einen (definiert gemäß Abbildung 6) s- bzw. p- polarisierten Laser handelt, wird durch Drehung der Polarisation mithilfe der $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte gewährleistet. Als metallische Präparate wurden Cu-, Ti- und Cr- Beschichtungen mit teilweise verschiedenen Schichtdicken verwendet. Diese befinden sich auf Si-Wafern und

wurden mit der HiPIMS-Methode (kurz für: High Power Impulse Magnetron Sputtering) aufgetragen. Ebenfalls getestet wurde der Beschuss von den Si-Wafern selbst. Vor der Laserbestrahlung wurden die Proben lediglich mit leichtem Luftdruck von Störpartikeln befreit, darüber hinaus fand keine weitere Behandlung statt. Die Strukturen konnten danach mit der Kamera oder Laserkamera eines Laser-Scanning-Microscopes (LSM) bzw. Scanning-Electron-Microscopes (SEM) aufgenommen werden.

3.2. Laser- und Plasmajetaufbau

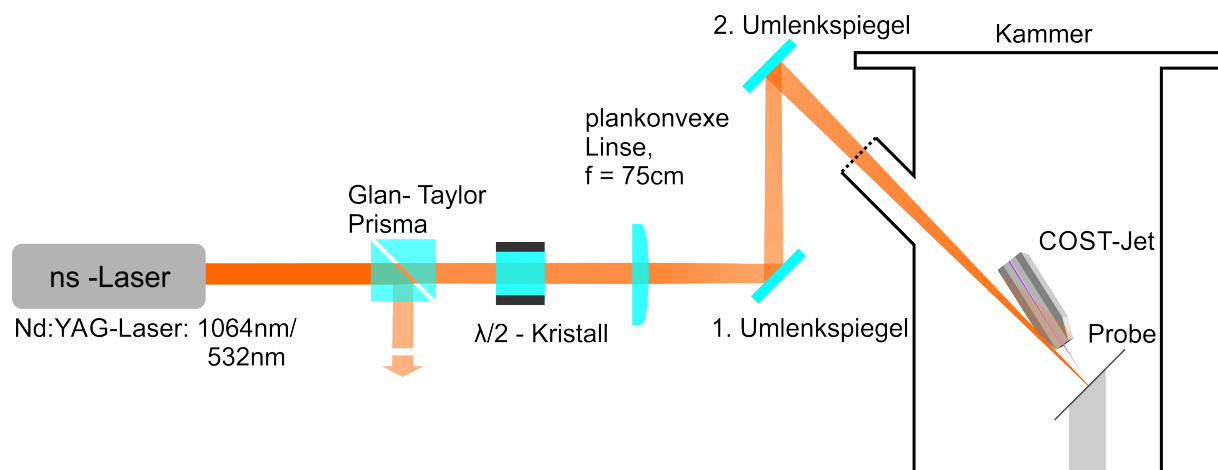


Abbildung 12: Aufbau zur Induzierung von LIPSS bei gleichzeitiger Deponierung reaktiver Spezies durch einen Plasma-Jet auf der Probe

Für eine chemische Modifikation der Oberfläche bietet sich ein Plasma-Jet gemäß Abbildung 12 an. Insbesondere der COST-Reference Plasma-Jet, ein Mikroplasma-Jet, dessen Eigenschaften bereits in einer Reihe von Publikationen untersucht wurden [15, 40, 41], stellt eine zuverlässige Quelle für eine potentielle Deposition von Stickstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche dar. Der Laseraufbau ist prinzipiell derselbe, wie in Abbildung 11, mit dem Unterschied, dass der Laser über zwei Umlenkspiegel auf die Oberfläche in der Kammer fokussiert wird. Die bestrahlte Fläche beträgt dadurch ebenfalls $A = 1\text{mm}^2$. Der Plasma-Jet steht in einem Winkel von 45° zum Laserstrahl und trifft ebenfalls auf dessen fokussierte Stelle auf der Probe. Eine orts aufgelöste Analyse der chemischen Komposition der Oberfläche kann durch die X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) vollzogen werden. Die zu dem Aufbau gehörigen Messungen und Ergebnisse sind allerdings nicht mehr Teil dieser Arbeit.

4. Ergebnisse

4.1. Auswertungsmethodik für LIPSS-Periodizitäten

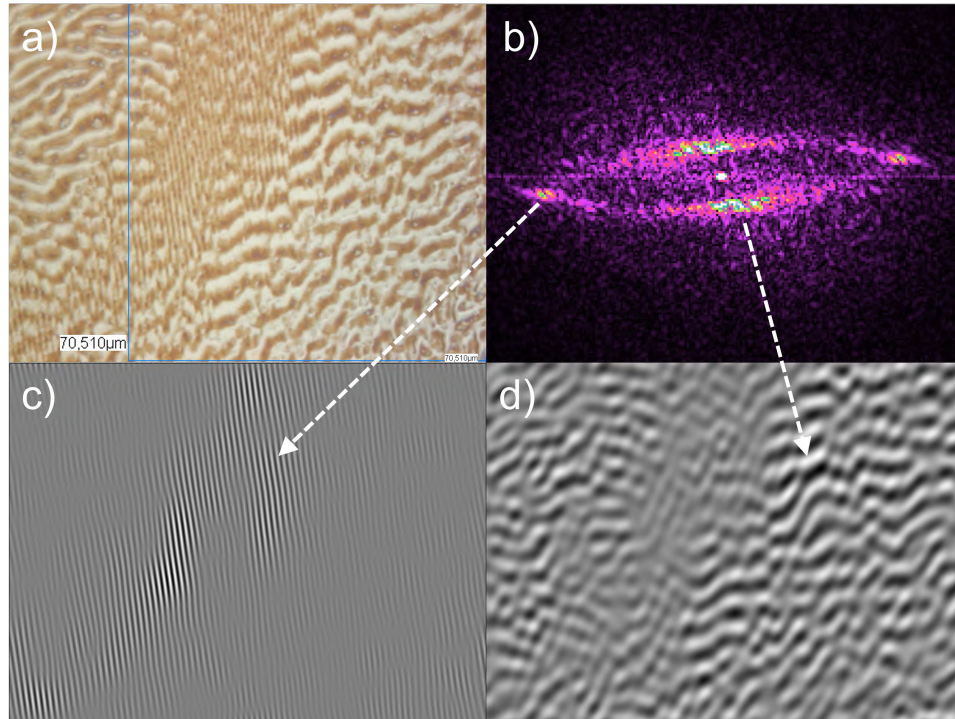


Abbildung 13: a) Original LSM-Bild; b): herangezoomtes Fourierbild nach FFT; c) und d): gefilterte Rücktransformationen für bestimmte Frequenzbereiche

Um aus den Mikroskopbildern der LIPSS die jeweiligen Periodizitäten zu bestimmen, bietet sich eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) des Bildes mit einer darauf folgenden gefilterten Rücktransformation an. Ein in der LIPSS-Community verbreitetes und häufig eingesetztes Programm ist dabei gwyddion [42, 43, 44], welches auch in dieser Arbeit durchgängig für alle Analysen verwendet wird. Wie einem der vermeintliche Umweg über den Fourierraum die Auswertung erleichtert, wird in Abbildung 13 deutlich: Das originale Mikroskopbild (13a)), auf dem neben LIPSS in der Regel noch weitere Strukturen zu sehen sind (oder wie in diesem Fall eine Superposition von zwei verschiedenen LIPSS zeigt), besitzt für eine verlässliche Auswertung daher zu viele Störquellen. Bildet man dieses farbige Bild allerdings auf ein Graustufenbild ab und transformiert dieses mithilfe einer FFT, werden die im Ursprungsbild auftretenden Frequenzen getrennt sichtbar (13b)). Wird darauf für bestimmte Frequenzbereiche eine gefilterte Rücktransformation angewendet, können die Strukturen auch im Realraum separat und vergleichsweise störfrei dargestellt werden (13c) und d)). Die Periodizitäten lassen sich dann aus den Abständen der Peaks auf diesen finalen Graustufenbildern berechnen.

4.2. Senkrechte Einstrahlung auf Metalle

Mithilfe der soeben vorgestellten Methodik können die LIPSS-Periodizitäten zuverlässlich bestimmt werden. In Tabelle 1 sind LIPSS-Strukturen dargestellt, die durch einen senkrechten Einfall ($\Theta = 0^\circ$) mit dem Aufbau aus Kapitel 3.1 induziert und mit dem LSM aufgenommen wurden. Aufgelistet sind dort die getesteten Materialien inklusive Schichtdicke, die benutzten Laserparameter und Bestrahlungszeit, sowie die LIPSS-Periodizität und ihre Ausrichtung.

Tabelle 1: LIPSS auf Metallen induziert durch ns-Laser bei Einfallswinkel $\Theta = 0^\circ$ und Pulsfrequenz $f = 20\text{Hz}$

Material	λ [nm]	Λ_{LIPSS} [nm]	Pulsenergie E_{Puls} [mJ]	Bestrahlungszeit [s]	Ausrichtung zur Polarisation
Ti 20nm	1064	1050 ± 24	3,8	7	$\perp$
Ti 60nm	1064	1065 ± 131	3,8	4	$\perp$
Ti 100nm	1064	1042 ± 35	3,8	2	$\perp$
Ti 20nm	532	520 ± 6	3,4	25	$\perp$
Ti 60nm	532	514 ± 29	3,4	5	$\perp$
Ti 100nm	532	507 ± 19	3,4	7	$\perp$
Cr 20nm	532	521 ± 38	5	10	$\perp$
Cr 60nm	532	515 ± 15	8,4	5	$\perp$
Cu 20nm	532	514 ± 41	5	2	$\perp$

Da für die erzeugten Strukturen offensichtlich gilt $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \lambda$ und sie sich senkrecht zur Polarisationsrichtung ausrichten, sind sie gemäß Abbildung 3 dem Typ LSFL-I zuzuordnen, wie es speziell für Metalle zu erwarten ist.

Als die jeweiligen Pulsenergien und Bestrahlungszeiten wurden für die einzelnen Materialien diejenigen gewählt, bei denen LIPSS möglichst großflächig und störungsfrei beobachtbar waren. Ein guter Anhaltspunkt, wie erfolgreich diese Eigenschaften erfüllt werden konnten, ist der Fehler der LIPSS-Periodizität Λ_{LIPSS} , welche aus der Mittelung von jeweils 35 bis 40 Perioden hervorgeht. Da der benutzte Laser für beide Wellenlängen eine räumlich inhomogene Energieverteilung besitzt, kann aus der Pulsenergie und der Bestrahlungszeit nicht geschlossen werden, bei welchen lokalen Energien oder Intensitäten LIPSS tatsächlich auftreten. Beobachtbar waren LIPSS hauptsächlich in Regionen, in denen vermutlich dieselbe Laserenergie deponiert wurde, da das Material dort dieselbe Farbe und Struktur aufwies. In der Regel waren sie in Bereichen sichtbar, die entweder bereits aufgeschmolzen oder kurz davor waren.

Bei Betrachtung der Tabelle 1 wird deutlich, dass sich die LIPSS-Periodizität bei senkrechter Einstrahlung unabhängig vom verwendeten Material verhält. Einen ebenso geringen Einfluss darauf haben die benutzten Schichtdicken. Man erkennt zwar, dass Λ_{LIPSS} mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, allerdings ist diese Änderung im Vergleich zum Fehler vernachlässigbar. Ebenfalls anzumerken ist, dass sich die LIPSS über die Schichtdicken

und Materialien hinweg senkrecht zur Laserpolarisation ausgerichtet haben, was nicht unbedingt der Fall sein muss. In einem Paper von Nürnberger et al. zeigte sich, dass sich die Orientierung von ns-Laser induzierten LSFL mit der Schichtdicke von SiO_2 auf Silizium änderten. Während bei Beschichtungen $< 80\text{nm}$ zur Polarisation senkrechte LIPSS gesichtet wurden, änderte sich für größere Schichtdicken die Orientierung hin zu einer parallelen Ausrichtung, was das Team auf die Eindringtiefe der SPP in das Material zurückführte. [45] Da die in dieser Arbeit getesteten Beschichtungen, anders als zum Beispiel SiO_2 , keine dielektrischen Eigenschaften aufweisen, ist in diesem Fall daher eine senkrechte Ausrichtung zur Polarisation für alle Beschichtungsdicken zu erwarten.

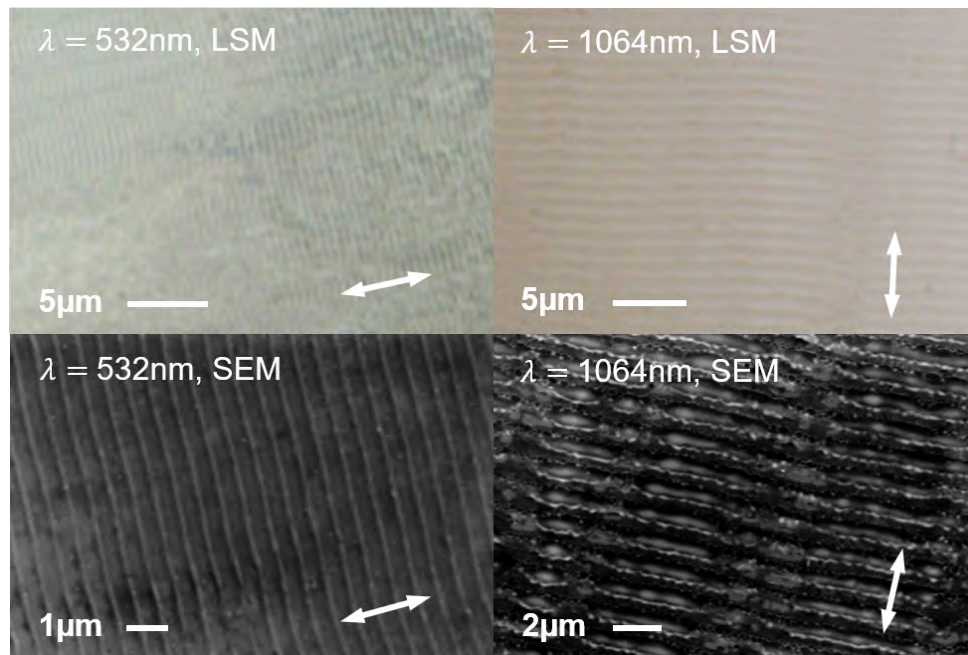


Abbildung 14: SEM und LSM-Kamera Bilder von LIPSS auf Ti 20nm bei senkrechtem Lasereinfall

Die auf Ti 20nm bei senkrechtem Lasereinfall auftretenden LIPSS sind in Abbildung 14 gezeigt. Speziell die SEM Bilder zeigen eindrücklich, wie perfekt sich die LIPSS zur Polarisationsrichtung (weißer Pfeil) ausrichten. Ebenso wird deutlich, dass Unterschiede in der Morphologie der LIPSS bei den verschiedenen Wellenlängen vorliegen. Während für $\lambda = 532\text{nm}$ klar definierte Täler und Berge abgegrenzt durch scharfe Kanten zu erkennen sind, haben die Strukturen für $\lambda = 1064\text{nm}$ ausgefrante Kanten und besitzen weichere Übergänge.

Im Folgenden sind die einzelnen Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Metalle und des Silizium-Wafers gelistet, welche für die SPP und Sipe-Theorie benutzt werden:

$$\epsilon_{\text{Ti}}(1088\text{nm}) = (3,5 + 4,02i)^2 = -3,91 + 28,14i \quad (32)$$

$$\epsilon_{\text{Ti}}(521\text{nm}) = (2,44 + 3,3i)^2 = -4,94 + 16,1i \quad (33)$$

$$\epsilon_{\text{Cr}}(521\text{nm}) = (2,94 + 3,33i)^2 = -2,45 + 19,58i \quad (34)$$

$$\epsilon_{\text{Cu}}(521\text{nm}) = (1,18 + 2,608i)^2 = -5,41 + 6,15i \quad (35)$$

$$\epsilon_{\text{gSi}}(514,5\text{nm}) = (3,11 + 4,89i)^2 = -14,2 + 30,4i \quad (36)$$

für Ti und Cr siehe [46], für Cu [47] und gSi [48]

Die Bezeichnung gSi sei hier eine Abkürzung für geschmolzenes Silizium. Da die gesichteten LIPSS offenbar in der Umgebung der Schmelztemperatur der Materialien auftreten (siehe Kapitel 4.2), ist es gut möglich, dass bei diesen dünnen Beschichtungen auch das Bulkmaterial Silizium eine tragende Rolle einnimmt, welches durch Schmelzung eine Dielektrizitätskonstante mit einem hoch-negativen Realteil aufweist, somit plasmonisch aktiv werden könnte und demnach bei der Auswertung der einzelnen Theorien in Tabelle 2 mitberücksichtigt wird:

Tabelle 2: Vorhersagen der Theorien in Bezug auf Periodizität und Ausrichtung der LIPSS auf Metallen

Theorie	Material	λ [nm]	$\Lambda_{\text{LIPSS,Theorie}}$ [nm]	Ausrichtung zur Polarisation
Interferenz	Ti	1064	1064	$\perp$
Interferenz	Ti	532	532	$\perp$
Interferenz	Cr	532	532	$\perp$
Interferenz	Cu	532	532	$\perp$
Sipe-Theorie	Ti	1064	1053,98	$\perp$
Sipe-Theorie	Ti	532	521,57	$\perp$
Sipe-Theorie	Cr	532	523,70	$\perp$
Sipe-Theorie	Cu	532	506,67	$\perp$
SPP	Ti	1064	917,91	$\perp$
SPP	Ti	532	475,11	$\perp$
SPP	Cr	532	409,27	$\perp$
SPP	Cu	532	480,32	$\perp$
SPP	gSi	532	512,93	$\perp$

Während das Interferenzmodell materialunabhängig als Periodizität die Laserwellenlänge vorhersagt, ergeben sich sowohl bei der Sipe-Theorie als auch dem SPP Modell materialspezifische Perioden, die jeweils, wie die Messwerte auch, unter der Wellenlänge liegen (alle in Tabelle 2 aufgetragen). Mit den gemessenen Perioden stimmen allerdings hauptsächlich nur die Vorhersagen der Sipe-Theorie überein (vgl. Tabelle 1 und 2), dessen Genauigkeit aufgrund der großen Fehlerintervalle der Messungen nicht überprüft werden kann. Eine SPP-Ausbildung auf den Beschichtungen selbst kann infolge der großen Diskrepanz zu den gemessenen Periodizitäten bereits zum jetzigen Zeitpunkt ausgeschlossen werden. Lediglich für geschmolzenes Silizium generiert das SPP Modell eine Periodizität vergleichbar zu den Beobachtungen.

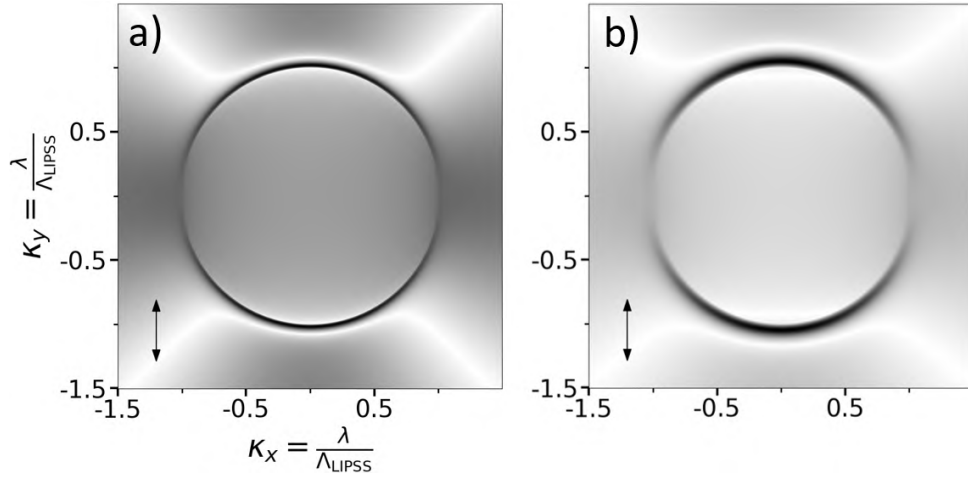


Abbildung 15: efficacy-factor-Map unter $\Theta = 0^\circ$ und $\lambda = 532\text{nm}$ für a) Ti bzw. b) Cu

Die efficacy-factor-Maps der drei Metalle sehen in ihrer Form sehr ähnlich aus. Als Beispiel sind in Abbildung 15 die Maps für Ti und Cu bei $\lambda = 532\text{nm}$ dargestellt. Alle Metalle bilden einen maximalen efficacy-factor für LIPSS mit $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \lambda$ aus, die sich, wie in der Abbildung ersichtlich, jeweils senkrecht zur Polarisierung ausbilden. Wie in Tabelle 2 ebenfalls dargestellt, wird auch von den beiden anderen Theorien eine senkrechte Ausrichtung der Strukturen zur Polarisationsrichtung prognostiziert, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt (vgl. Tabelle 1).

4.3. Polarisationsabhängigkeit der LIPSS

Dass sich die LIPSS tatsächlich senkrecht zur Polarisierung ausrichten und die in Kapitel 4.2

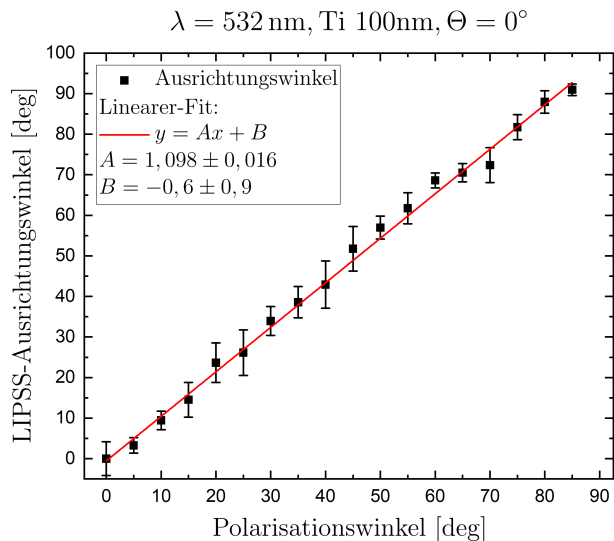


Abbildung 16: LIPSS-Drehung bei Änderung der Polarisationsrichtung

Fit zu erkennen, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen LIPSS- und Polarisations-

gesichteten Orientierungen nicht rein zufällig sind, ist für Ti 100nm bei senkrechter Einstrahlung mit der Wellenlänge von $\lambda = 532\text{nm}$ durch die Drehung der LIPSS mit der Änderung der Polarisationsrichtung in Abbildung 16 belegt. Hierbei wurde die Polarisationsrichtung des Lasers mithilfe des $\lambda/2$ -Kristalls in 5° -Schritten gedreht und die Ausrichtung der LIPSS anhand von LSM Bildern analysiert. Im Diagramm aufgetragen sind die relative Drehung von LIPSS und Polarisierung, wobei die von jenen aus der Mittelung von 10 zufällig ausgewählten LIPSS-Gruppierungen eines LSM Bildes entstammen. Wie an dem linearen

drehung - die LIPSS drehen sich also mit der Polarisierung mit und behalten demnach ihre senkrechte Ausrichtung. Die Abweichung von 9,8% zur tatsächlichen Steigung $A = 1$ ist auf lokale Störungen zurückzuführen (zum Beispiel Unreinheiten oder Mikro- bzw. Nanorisse auf der Oberfläche), welche die LIPSS in ihrer Ausrichtung beeinflussen können. Dass überhaupt für 5°-Schritte und nur jeweils 10 Mittelungen sichtbare Unterschiede in den Orientierungen erkennbar sind, ist ein Beweis dafür, wie präzise LIPSS mithilfe der Polarisierung manuell auf der Oberfläche ausgerichtet werden können. Das Mitdrehen der LIPSS konnte bei allen Wellenlängen- und Materialienkombinationen beobachtet werden - so auch auf Ti 20nm, wie in Abbildung 17 eindrücklich veranschaulicht.

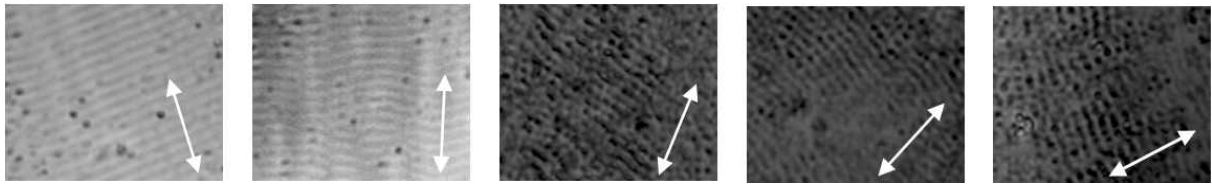


Abbildung 17: LIPSS-Ausrichtung bei Polarisationsdrehung in 20°-Schritten ($\lambda = 532\text{nm}$, $\Theta = 0^\circ$, Ti 20nm)

4.4. LIPSS nach einem Laserpuls

Ebenfalls kann gezeigt werden, dass die periodischen Strukturen nicht zwingend ein Multipuls-Phänomen sind, sondern bei den richtigen Bedingungen bereits nach einem Laserpuls induziert werden können.

In der nebenstehenden Abbildung 18 sind LIPSS zu sehen, die für einen Puls mit $E_{\text{Puls}} = 4,8\text{mJ}$ erzeugt werden konnten. Die Periodizität der Strukturen ist im Rahmen der Fehler die Gleiche wie die in Tabelle 1. Wie im LSM Bild zu sehen, sind die LIPSS nach einem Puls noch anfällig für Störungen bezüglich ihrer Ausrichtung. Insbesondere auf der Oberfläche auftretende Kanten scheinen einen erhöhten Einfluss für die lokale Orientierung zu haben. Bei den in Kapitel 4.2 für $\lambda = 1064\text{nm}$ benutzten Pulsenergie $E_{\text{Puls}} = 3,8\text{mJ}$ sind LIPSS (bei einer Pulsfrequenz von 2Hz) erst nach 3 Pulsen beobachtbar und nach 8 Pulsen vergleichsweise störungsfrei zur Polarisierung orientiert.

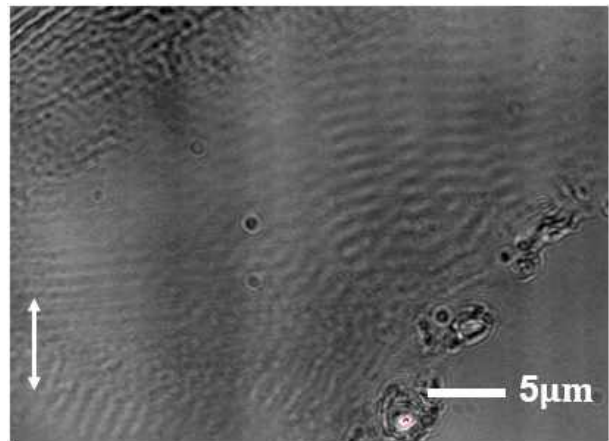


Abbildung 18: LSM Laserbild von LIPSS induziert durch $\lambda = 1064\text{nm}$ auf Ti 20nm bei $\Theta = 0^\circ$ nach einem Puls mit $E_{\text{Puls}} = 4,8\text{mJ}$

4.5. Winkelabhängigkeiten der LIPSS auf Titan

Um einen aussagekräftigen Beleg zu erhalten, welche der in Kapitel 2 angesprochenen Theorien für die Beschreibung der LSFL passt, bietet sich die Analyse der LIPSS bei verschiedenen Einfallswinkeln des Lasers zur Oberfläche an. Da sich LIPSS am zuverlässigsten auf Titan (insbesondere bei der 20nm Beschichtung) erzeugen ließen, wurden die Messungen für einen variablen Lasereinstrahlwinkel Θ zur Oberfläche ebenfalls mit diesem Metall durchgeführt. Gemessen und ausgewertet wurden die LIPSS-Strukturen bei einem Laser mit sowohl $\lambda = 1064\text{nm}$, als auch $\lambda = 532\text{nm}$, für 20, 60 und 100nm Ti-Beschichtungen auf Si-Wafern mit jeweils p- bzw. s-polarisierten Strahlen in $\Delta\Theta = 5^\circ$ Winkelschritten. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 3 gelistet:

Tabelle 3: benutzte Parameter für LIPSS-Induzierung auf Titan durch ns-Laser mit Pulsfrequenz $f = 20\text{Hz}$ bei verschiedenen Einfallswinkeln Θ

Material	λ [nm]	Pulsenergie E_{Puls} [mJ]	Zeit [s]
Ti 20nm	1064	3,8	7 - 20
Ti 60nm	1064	3,8	4 - 16
Ti 100nm	1064	3,8	2 - 8
Ti 20nm	532	3,4	25
Ti 60nm	532	3,4	5
Ti 100nm	532	3,4	7

Bei den Bestrahlungen mit $\lambda = 1064\text{nm}$ mussten die Bestrahlungszeiten mit zunehmendem Einfallswinkel erhöht werden, um für jeden Winkel ein in etwa gleichstarkes Brennbild zu erzeugen. Bei $\lambda = 532\text{nm}$, war dies nicht nötig, da zwar die Verkipfung der Oberfläche zu einer größeren Bestrahlungsfläche führt, welche jedoch dadurch kompensiert wurde, dass die Oberfläche mit größerem Winkel dem Fokus des Lasers näher kam und dadurch die bestrahlte Fläche etwa gleich groß war und sich nur in der Form (von rund zu länglich) änderte. Dass diese Kompensation bei der fundamentalen Wellenlänge nicht zu beobachten war, könnte an dem Reflektionsverhalten der Oberflächen liegen. Die Messresultate für beide Laserwellenlängen und der 20nm Beschichtung sind in Abbildung 19 bzw. 20 zusammengefasst (alle anderen Beschichtungen siehe Anhang). Bei allen Beschichtungen, Wellenlängen und beiden Polarisationsrichtungen ist zu erkennen, dass sich die LIPSS unabhängig vom Einfallswinkel senkrecht zur Polarisation ausrichten (in Abbildung 19 und 20 notiert mit s^- und cs für die zugehörigen LIPSS, Erklärung folgt weiter unten). Die Periodizität der LIPSS nimmt dagegen mit einer erhöhten Neigung der Oberfläche zum Laser stark zu. Beide Eigenschaften sind in den Kamerabildern des LSM deutlich sichtbar und in Abbildung 21 beispielhaft gezeigt. Dort ebenfalls zu erkennen sind neuartige LIPSS-Strukturen, die bei p-polarisierten Strahlen auftraten (außer auf Ti 60nm mit $\lambda = 1064\text{nm}$). Für $\lambda = 532\text{nm}$ wurden sie je nach Schichtdicke ab einem Einfallswinkel von 40° bis 55° und $\lambda = 1064\text{nm}$ erst ab 65° gesichtet (in Abbildung 19(a) und 20(a)

notiert mit c , Erklärung folgt weiter unten). Diese LIPSS vergrößern ihre Periodizität ebenfalls mit der Zunahme des Auftreffwinkels des Lasers und sind dabei durchgängig parallel zur Polarisation ausgerichtet.

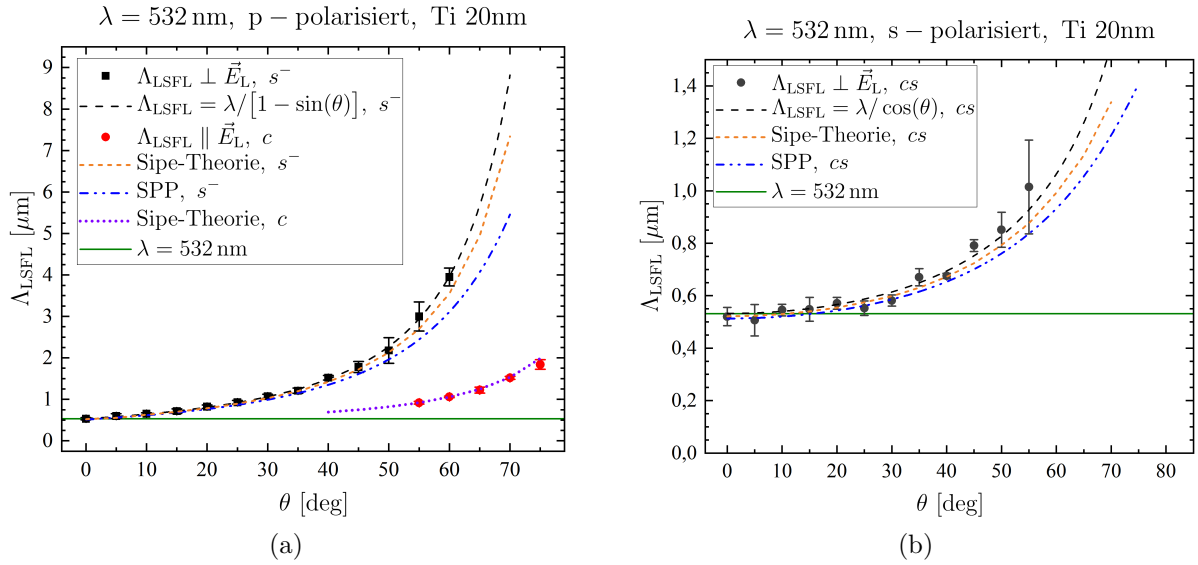


Abbildung 19: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 20nm mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ für (a) p- und (b) s-Polarisation; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

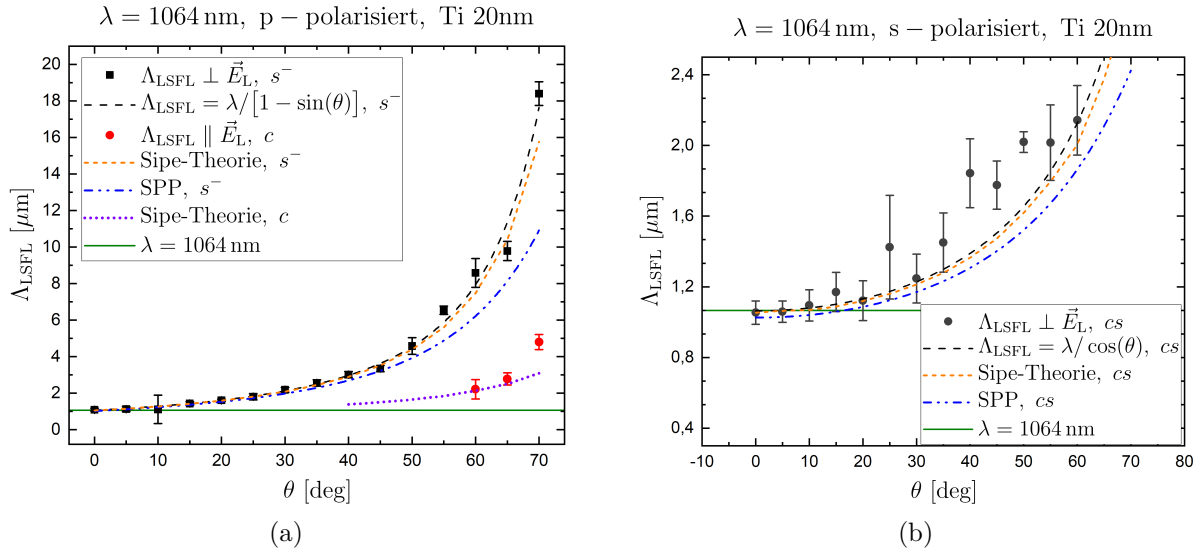


Abbildung 20: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 20nm mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für (a) p- und (b) s-Polarisation; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

Speziell auf Ti 20nm mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ fällt auf, wie perfekt sich diese c -LIPSS ausrichten und sich teils über größere Flächen (siehe Abbildung 22) komplett störungsfrei mit identischen Periodizitäten ausbilden (erkennbar durch die kleinen Fehlerbalken in Abbildung 19(a)). Ebenfalls fällt (wie unter anderem auch in Abbildung 21) auf, dass für die benutzten Parameter auf Ti 20nm die senkrechten s^- -LIPSS mit zunehmendem Winkel Θ eher auf

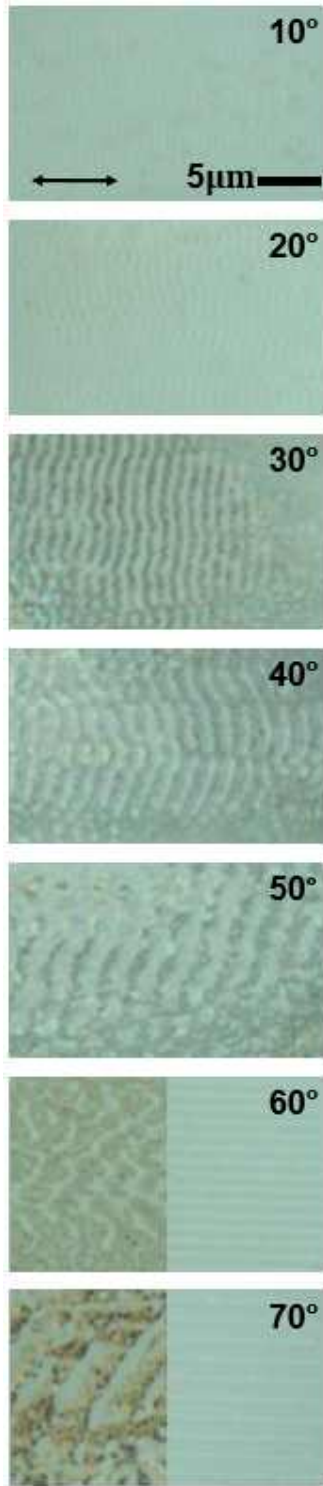


Abbildung 21: s^- - c -LIPSS in Abh. von Θ ($\lambda = 532\text{nm}$, p-pol., Ti 20nm)

dunklen, stärker bestrahlten Flächen vorzufinden sind, während die parallelen c -LIPSS auf nieder-bestrahlten Flächen vorherrschen. Bei Übergängen zwischen den unterschiedlich bestrahlten Bereichen kann zudem ein fließender Übergang zwischen den beiden LIPSS-Arten vorgefunden werden (hier nicht gezeigt). Allerdings konnte bei wesentlich höheren Pulsenergien auch eine Superposition der beiden LIPSS gesichtet werden (siehe Bild a) aus Abbildung 13).

In ihrem zweiten Paper zu LIPSS konnten vom Team rund um Sipe neben den senkrechten LIPSS ebenfalls die parallelen LIPSS beobachtet werden. Getestet wurden die Wellenlängen $\lambda = 532\text{nm}$ und $\lambda = 1064\text{nm}$ auf Ge, Si und Al für ns- Lasern, wobei nur die parallelen LIPSS auf Ge (für beide Wellenlängen und bei Einfallswinkeln ab $\Theta = 35^\circ$) induziert werden konnten, welche sie type- c fringes nannten. [32] Im selbigen Paper wurden die bei p-Polarisation senkrecht zur Polarisation auftretenden LIPSS durch type- s^+ und type- s^- abgekürzt, wobei Letztere auch hier bei Titan auftreten. Der Vollständigkeit halber werden die in dieser Arbeit auf Titan bei s-Polarisation senkrecht zur Polarisation orientierten LIPSS mit type- cs abgekürzt.

Die LIPSS-Periodizitäten der s^- und cs -LIPSS in Abbildung 19 und 20 auf Ti 20nm, sowie auch für alle anderen Beschichtungen, können präzise durch die Gleichungen (2) und (3) des klassischen Interferenz-Ansatzes beschrieben werden (Wie in Abbildung 20(b) zu sehen gibt es allerdings beim Einfallswinkel zwischen 40° und 50° eine Abweichung, auf Ti 60nm und $\lambda = 1064\text{nm}$ konnten unter s-Polarisation außerdem gar keine auswertbaren LIPSS erzeugt werden). Auffällig ist jedoch, dass bei p-Polarisation nur die LIPSS mit Periodizität $\Lambda_p = \frac{\lambda}{1-\sin(\Theta)}$ auftreten und nicht die s^+ -LIPSS, die mit Erhöhung des Einfallswinkels verringernde Periodizitäten aufweisen. Werden die bei $\lambda = 532\text{nm}$ unter p-Polarisation auftretenden type- c LIPSS auf allen Beschichtungen betrachtet, wird deutlich, dass die Periodizitäten bei großen Winkeln eine ähnliche Winkelabhängigkeit zeigen, wie die senkrechten s^- -LIPSS bei kleinen Winkelungen (vgl. Abbildung 19(a)).



Abbildung 22: type-*c* LIPSS auf Ti 20nm induziert durch $\lambda = 532\text{nm}$ unter $\Theta = 60^\circ$

So können die parallelen LIPSS auf Ti 20nm mit $\lambda = 532\text{nm}$ durch:

$$\Lambda_{c\text{-LIPSS}, \parallel}(\text{Ti } 20\text{nm}) = \frac{0,532\text{nm}}{1 - \sin[\Theta - (29,87 \pm 0,18)^\circ]} \quad (37)$$

beschrieben werden. Auf der 60nm Beschichtung beträgt der Offset-Winkel des Fits $(27,6 \pm 1,8)^\circ$ und bei 100nm $(28,1 \pm 1,0)^\circ$. Das Winkelverhalten der parallelen LIPSS ist im Rahmen der Fehler demnach ebenfalls beschichtungs-dickenunabhängig. Im Bereich von $\Theta \in [40^\circ, 75^\circ]$ kann Gleichung (37) approximiert werden durch:

$$\Lambda_{c\text{-LIPSS}, \parallel}(\text{Ti } 20\text{nm}) = \frac{0,532\text{nm}}{\cos(\Theta)} \quad (38)$$

Die Struktur der efficacy-factor-Maps für Ti (für sowohl fundamentale als auch zweite harmonische Wellenlänge) bei veränderndem Einfallswinkel ist in Abbildung 23 veranschaulicht. Für einen s-polarisierten Laser ist der efficacy factor bis zu einem Winkel von ca. 40° im Schnittpunkt der beiden Kreise am größten. Der Abstand des Schnittpunktes zum Ursprung verhält sich in etwa wie $\cos(\Theta)$. Bei Betrachtung der Umgebung des Maximums wird deutlich, dass sich die LIPSS senkrecht zur Polarisation ausrichten müssen, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt (type-*cs*, Vorhersage der Periodizitäten durch die Sipe-Theorie in Abbildung 19(b) durch kurz-gestrichelte, orangene Kurve eingezeichnet). Bei größeren Winkeln existiert neben dem

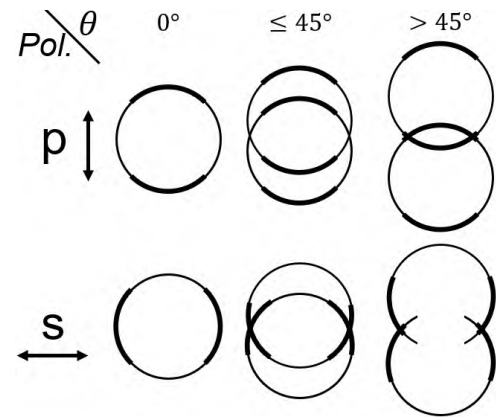


Abbildung 23: Struktur der efficacy-factor-Maps auf Titan; Abbildung inspiriert durch Fig. (7) aus [32]

Schnittpunkt noch ein weiteres Maximum, welches sich an den Rändern der Kreise ausbildet. Die dazu korrelierenden LIPSS konnten jedoch nicht gesichtet werden. Für einen p-polarisierten Laser dagegen ist zu beobachten, dass es zwei Maxima gibt, wovon sich eines mit zunehmendem Winkel vom Ursprung entfernt, während das Andere sich in seine Richtung bewegt. Die Abstände der Peaks folgen in etwa einer $(1 \pm \sin(\Theta))$ Abhängigkeit und korrelieren somit zu den type- s^+ bzw. type- s^- LIPSS, wobei Letztere richtigerweise

als senkrecht zur Polarisierung vorhergesagt werden, Erstere jedoch für beide Wellenlängen experimentell nicht beobachtet werden konnten (type- s^- , Vorhersage der Periodizitäten durch Sipe-Theorie in Abbildung 19(a) und 20(a) durch kurz-gestrichelte, orangene Kurve eingezeichnet). Der Schnittpunkt der beiden Kreise erzeugt ebenfalls eine weitere Form von LIPSS, die bereits unter dem Begriff type- c LIPSS diskutiert wurden. Der Abstand dieses Schnittpunktes zum Ursprung verläuft ebenfalls mit etwa $\cos(\Theta)$, was demnach den Beobachtungen der type- c entspricht (type- c , Vorhersage der Periodizitäten durch Sipe-Theorie in Abbildung 19(a) und 20(a) durch gepunktete, violette Kurve eingezeichnet). Auch die Ausrichtung wird richtig vorhergesagt, die in diesem Fall parallel zur Polarisationsrichtung erfolgt. Ebenso bemerkenswert ist die Tatsache, dass an dem Schnittpunkt der Kreise erst

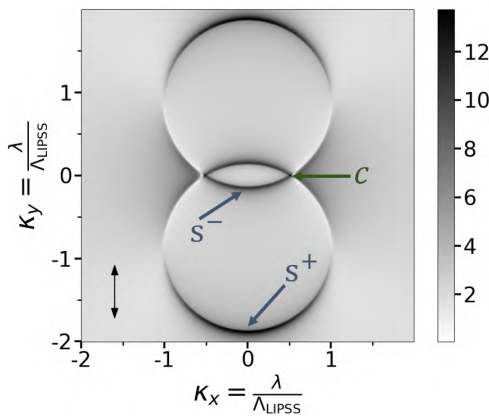


Abbildung 24: efficacy-factor-Map für $\lambda = 532\text{nm}$, p-polarisiert, $\Theta = 60^\circ$, Ti

bei ca. $\Theta = 40^\circ$ ein distinktes Maximum auftritt.

Die ersten type- c LIPSS bei $\lambda = 532\text{nm}$ konnten gleichermaßen erst ab diesem Winkel beobachtet werden (siehe Anhang). Die efficacy-factor-Map für einen mit $\lambda = 532\text{nm}$ p-polarisierten unter einem Einfallswinkel von $\Theta = 60^\circ$ auf Titan treffenden Laser ist in Abbildung 24 dargestellt und zeigt die soeben erwähnten s^- -/ s^+ -/ c -LIPSS. Aufgrund der ähnlichen Dielektrizitätskonstanten sieht die Map für $\lambda = 1064\text{nm}$ sehr ähnlich aus. Demnach werden auch hier die s^+ -, s^- - und c -LIPSS erwartet, wobei Erstere, wie bereits erwähnt, für keine Wellenlänge auf Titan gesichtet wurden.

Die SPP Kurven sind in den Abbildungen 19 und 20 ebenfalls dargestellt und für das Material gSi eingezeichnet, da lediglich für dieses ein vergleichbarer Wert zu den Messwerten bei senkrechter Einstrahlung (siehe Kapitel 4.2) erzeugbar war. Trotz der Tatsache, dass für die geringe Beschichtungsdicke von 20nm eine Involvierung von Silizium am wahrscheinlichsten ist, bieten die SPP Kurven nur für die Periodizitäten bei kleinen Einfallswinkeln einen guten Fit - selbiges gilt auch bei größeren Beschichtungsstärken. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich, bis das Silizium von Titan freigeschmolzen wird, bereits ein starkes Höhenprofil ausgebildet hat, bei welchem der SPP-Ansatz dann nicht mehr korrekte Werte liefert. [22] Eine physikalische Beschreibung der periodischen Strukturen auf den metallischen Oberflächen durch Plasmonen kann demnach gänzlich ausgeschlossen werden.

4.6. LIPSS auf Si-Wafern

Neben den Metallen wurden auch der unbeschichtete Si-Wafer mit dem selben experimentellen Aufbau und dem Laser der Wellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$ bestrahlt, um herauszufinden,

ob ein Unterschied zu den Metallbeschichtungen aus den den vorherigen Kapiteln (4.2 - 4.5) bezüglich der LIPSS-Formation besteht. Bei der Bestrahlung fällt zunächst sofort auf, dass für eine LIPSS-Bildung höhere Energien als bei den Metallen notwendig sind, was auf eine Kombination aus Reflektions- und Aufschmelzverhalten der Materialien zurückführbar sein könnte. Für Si-Wafer wurde daher eine Pulsenergie von $E_{\text{Puls}} = 11.2\text{mJ}$ und eine Bestrahlungszeit von $0,5\text{s}$ (für alle Einfallswinkel) gewählt. Hierdurch wurde ein Großteil des bestrahlten Materials aufgeschmolzen und es konnten LIPSS auf gering- bis stark-aufgeschmolzenen Flächen sowie unmittelbar daneben erzeugt werden. Bei senkrechtem Lasereinfall ergeben sich dabei LIPSS mit einer Periodizität von:

$$\Lambda_{\text{LIPSS, gSi}} = (479 \pm 19)\text{nm} \quad (39)$$

(gemittelt über 62 Perioden), welche somit deutlich geringer ist als die in Tabelle 1 für die gleiche Wellenlänge aufgeführten Periodizitäten auf den Beschichtungen. Ebenfalls beobachtbar ist eine Ausrichtung senkrecht zur Polarisation, welche unabhängig von der Drehung der Probe zur Polarisationsrichtung festzustellen ist. Unter Benutzung der Dielektrizitätskonstante für geschmolzenes Silizium (siehe Gleichung (36)) kann keine der vorgestellten Theorien die gemessene Periodizität erklären, wie durch Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Vorhersagen der Theorien in Bezug auf Periodizität und Ausrichtung der LIPSS auf Silizium

Theorie	Material	λ [nm]	$\Lambda_{\text{LIPSS, Theorie}}$ [nm]	Ausrichtung zur Polarisation
Interferenz	gSi	532	532	$\perp$
Sipe-Theorie	gSi	532	521,57	$\perp$
SPP	gSi	532	512,93	$\perp$

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment könnte bei jeder Theorie durch ein durch die Schmelzung der Oberfläche induziertes Höhenprofil erklärbar gemacht werden. Die Unzuverlässigkeit des SPP-Modells bei unebenen Flächen wurde bereits in Kapitel 4.5 diskutiert. Auch beim Interferenz-Ansatz ist eine negative Auswirkung eines Höhenprofils für eine potentielle Interferenzbildung plausibel, da es die Wellenausbreitung stört. Das Gleiche gilt für die Anwendbarkeit der Sipe-Theorie, welche für ihre Benutzbarkeit fordert, dass die Skala l_s , auf der die Rauheit herrscht, kleiner als die Wellenlänge und LIPSS-Periodizität ist, was in aufgeschmolzenen Regionen teilweise nicht gegeben ist. Neben der senkrechten Lasereinstrahlung wurden auch auf diesem Material und der Wellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$ LIPSS-Messungen in Abhängigkeit von der Polarisation und dem Einfallswinkel Θ durchgeführt. Die Ergebnisse für einen p-polarisierten Laser sind in Abbildung 25 visualisiert. Neben den bei Titan bereits gesichteten type- s^- LIPSS (25(a)) sind auf den Wafern ebenfalls type- s^+ LIPSS zu erkennen (25(b)), wobei beide jeweils senkrecht zur

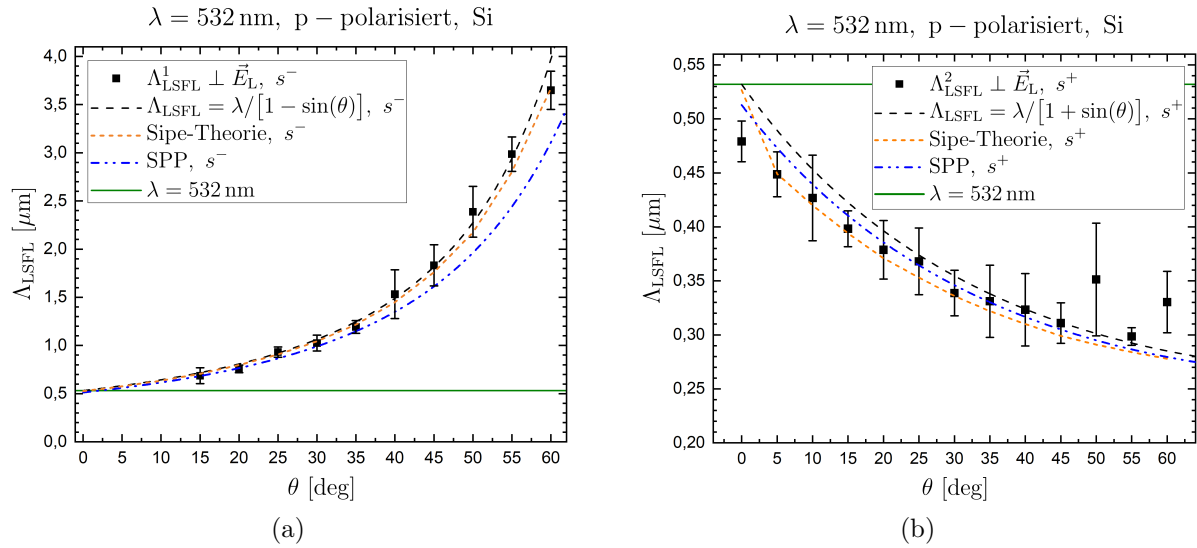


Abbildung 25: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Si mit $\lambda = 532 \text{ nm}$, p-polarisiert für (a) s^- - und (b) s^+ -LIPSS; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

Polarisation orientiert sind. Beide LIPSS-Typen scheinen aus den ehemals selben LIPSS zu entstehen, welche sich ab einem Einfallswinkel von 15° in die zwei Arten aufteilen.

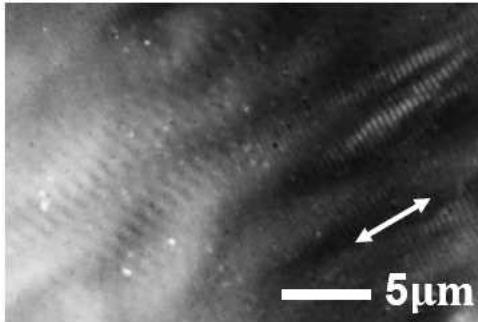


Abbildung 26: LSM-Laserbild von type- $s^+/-s^-$ LIPSS auf Si ($\lambda = 532 \text{ nm}$, p-pol., $\Theta = 25^\circ$)

Dass beide Strukturen direkt nebeneinander (und teilweise überlagert) auftreten, ist für $\Theta = 25^\circ$ in Abbildung 26 in Form eines Laserbildes des LSM gezeigt. Während auf dem Bild vor allem oben rechts die type- s^+ Strukturen zu sehen sind, können unten links primär die type- s^- LIPSS erkannt werden. Die Winkelabhängigkeit der Periodizität der s^- -LIPSS kann erneut sehr gut durch den klassischen Interferenz-Ansatz aus Kapitel 2.2.1 beschrieben werden (schwarze, gestrichelte Kurve in Abbildung 25(a)). Für die s^+ -LIPSS dagegen ist der Fit aus diesem Ansatz in Ordnung, weist jedoch sowohl für große als auch kleine Einfallswinkel größere Abwei-

chungen zu den Messdaten auf (schwarze, gestrichelte Kurve in Abbildung 25(b)). Die efficacy-factor-Maps für gSi haben, ähnlich wie Titan, die gleiche Struktur und Dynamik wie in Abbildung 23 bereits erklärt. Demnach sagt die Sipe-Theorie auch für Silizium eine Ausbildung von type- s^- , $-s^+$ und $-c$ Strukturen bei einem p-polarisiertem Laser voraus, wobei letztere experimentell nicht induziert werden konnten. Die Resultate dieser Theorie sind ebenfalls in Abbildung 25(a) (orangene, kurz-gestrichelte Kurve) eingezeichnet. Für die mit steigendem Winkel größer werdenden LIPSS ist in der Kurve kaum ein Unterschied zum klassischen Interferenz-Ansatz zu erkennen, während die s^+ LIPSS durch die efficacy-factor-Theorie deutlich besser gefittet werden (orangene, kurz-gestrichelte Kurve in

Abbildung 25(b)). Der SPP Ansatz scheint auch bei Silizium nicht anwendbar zu sein, wie der Graph für die s^- -Strukturen zeigt (blaue, gepunkt-strichelte Kurve in Abbildung 25(a)), auch wenn die s^+ durch dieses Modell gut approximiert werden (blaue, gepunkt-strichelte Kurve in Abbildung 25(b)). Der wahrscheinlichste Grund für eine Nichteignung könnte, wie bei den Metallen auch, die Ausbildung eines Höhenprofils auf der Oberfläche sein, welches im SPP Modell nicht berücksichtigt wird. [22]

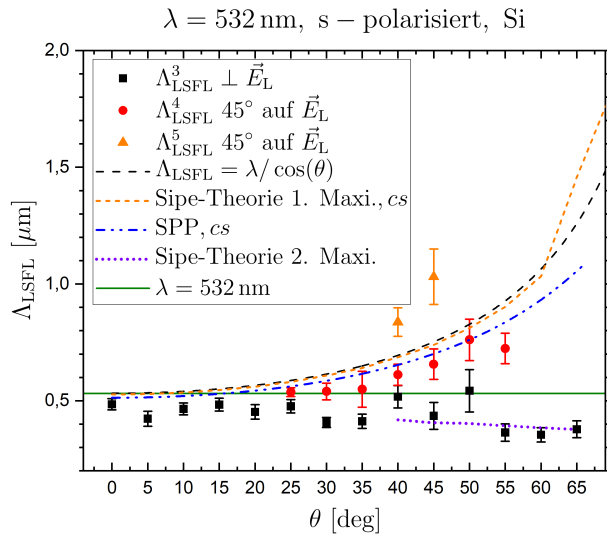


Abbildung 27: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Si mit $\lambda = 532\text{nm}$, s-polarisiert; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

Für einen s-polarisierten Laser treten eine Reihe von Strukturen auf, die sich teilweise überlagern, was eine Auswertung erheblich erschwert. Die identifizierbaren LIPSS sind in Abbildung 27 erfasst. Zum einen erkennbar sind zur Polarisation senkrechte LIPSS, welche für jeden Einfallswinkel eine Periodizität kleiner als die Wellenlänge besitzen (Λ_{LSFL}^3). Jedoch scheint auf den ersten Blick kein direkter Zusammenhang zwischen Θ und Λ_{LIPSS} zu existieren. Besonders auffällig ist allerdings die plötzliche Erniedrigung der Periodizität ab einem Winkel von 55° , welche für größere Einfallswinkel ein stabiles Verhalten zeigt. Neben diesen LIPSS konnten ab 25° auch LIPSS gesichtet werden, welche in einem Winkel zur Polarisationsrichtung stehen (in etwa

45°) und eine sich mit dem Einfallswinkel vergrößernde Periodizität besitzen (Λ_{LSFL}^4). Ähnliche LIPSS mit einer größeren Periodizität konnten nur bei Winkeln von 40° und 45° beobachtet werden (Λ_{LSFL}^5). Bei Betrachtung der Vorhersagen der einzelnen Theorien wird offensichtlich, dass sich keine der auftretenden LIPSS über die Theorien beschreiben lassen (siehe Fits in Abbildung 27). Bei s-polarisierter Strahlung bilden sich für η auf den efficacy-factor-Maps zwei Maxima aus, welche unter anderem in Abbildung 28 bei einem Einfallswinkel von 60° markiert sind. Das 1. Maximum bildet sich auf dem Schnittpunkt der beiden Kreise und besitzt einen Abstand vom Nullpunkt, welcher sich auch bei Silizium durch $\cos(\Theta)$ beschreiben lässt und zur Polarisation senkrecht stehenden LIPSS korrespondiert (Vorhersage von type-cs). Ab einem Winkel von 40° wird dieses globale Maximum übertroffen durch ein weiteres 2. Maximum, welches sich mit zunehmendem Winkel immer weiter auf den Seiten der Kreise ausbildet und dementsprechend ebenfalls senkrecht zur Polarisation orientierte LIPSS vorhersagt. Während das 1. Maximum weder Periodizität noch Ausrichtung der gemessenen LIPSS richtig beschreibt, könnte das 2. Maximum tatsächlich zu den LIPSS mit Λ_{LSFL}^3 gehören (siehe Abbildung 27), da diese

ebenfalls senkrecht zum Laser ausgerichtet sind und die Periodizität in großer Näherung durch den Abstand dieses Maximums zum Ursprung beschrieben werden kann - zumindest bei großen Einfallswinkeln, denn bei kleineren Winkeln ist dieses Maximum auch lokal auf der Map nicht gut identifizierbar (violette, gepunktete Kurve in Abbildung 27).

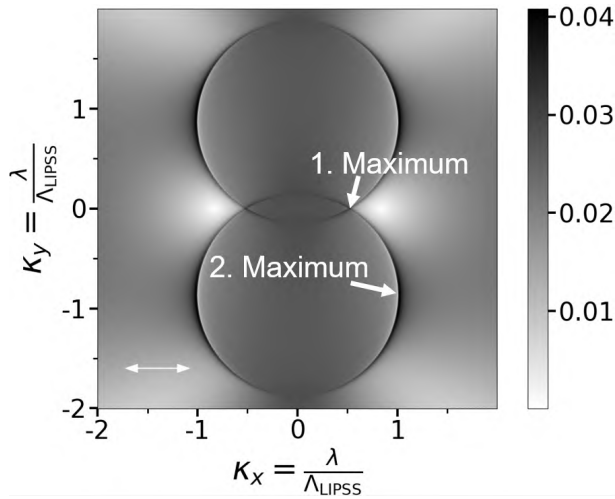


Abbildung 28: efficacy-factor-Map für $\lambda = 532\text{nm}$, s-polarisiert, $\Theta = 60^\circ$, gSi

Die im Vergleich zu den bisherigen Messungen große Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment in Abbildung 27 für die Messungen mit s-polarisiertem Laser auf Silizium ist am wahrscheinlichsten über Ungenauigkeiten der Polarisationsrichtung zur Oberfläche zu erklären. Wie schon bei den Datensätzen für Titan beobachtbar (vgl. zum Beispiel Fehlerbalken von Abbildung 20(a) zu (b)), sind LIPSS, die durch s-polarisierte Laser entstanden, im Vergleich den p-polarisierten Lasern induzierten Strukturen deutlich schwieriger großflächig und störungsfrei zu erzeugen, was daran liegen könnte, dass LIPSS auf

s-polarisierte Strahlen empfindlicher reagieren. Ein Indiz dafür bietet der efficacy factor, welcher für p-Polarisation in der Regel ein bis zwei Größenordnungen größer als bei s-Polarisation ist. Der benutzte Laser könnte also nicht gut genug s-polarisiert gewesen sein, sodass die durch die efficacy-factor-Theorie beschriebenen Strukturen nicht induziert werden konnten.

5. Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass LIPSS auf allen Proben (Beschichtungen von Cu, Ti, Cr mit Schichtdicken zwischen 20nm und 100nm auf Si-Wafern und dem Si-Wafer selbst) bei der zweiten Harmonischen Wellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$ und auf Ti ebenfalls mit der Fundamentalen $\lambda = 1064\text{nm}$ (auf Cu, Cr und dem Si-Wafer wurde dies nicht getestet) induziert werden können. Bei senkrechter Lasereinstrahlung ($\Theta = 0^\circ$) auf die Oberfläche richten sich alle beobachteten LIPSS senkrecht zur Polarisationsrichtung aus. Während die Perioden der Strukturen bei Bestrahlung mit der Fundamentalen im Bereich von $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx 1050\text{nm}$ liegen, haben LIPSS induziert durch die zweite Harmonische auf den metallischen Beschichtungen eine Periode von $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx 515\text{nm}$, auf den Si-Wafern dagegen $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx 480\text{nm}$. Somit gehören alle bei senkrechter Einstrahlung erzeugbaren LIPSS zum Typ LSFL-I, welche sich durch eine senkrechte Ausrichtung zur Polarisation und $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx \lambda$ auszeichnen.

Zwischen dem klassischen Interferenz-Ansatz, dem SPP-Modell und der efficacy-factor-Theorie, sagt nur Letztere sowohl Ausrichtung, als auch Periodizität der auf den Metallschichten auftretenden LIPSS richtig voraus. Die auf dem Si-Wafer gemessene Periodizität von $\Lambda_{\text{LIPSS}} \approx 480\text{nm}$ kann durch keine der Theorien wiedergegeben werden.

Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Ausrichtung der LIPSS sensitiv für die Polarisationsrichtung des Lasers ist. So drehen sich die LIPSS bei Rotation der Polarisationsrichtung um den gleichen Winkel mit - sie behalten also ihre senkrechte Ausrichtung zur Polarisationsrichtung bei. Dabei ist anzumerken, dass diese Ausrichtung höchst präzise erfolgt, sodass LIPSS durch Drehung der Polarisationsrichtung mit hoher Genauigkeit auf der Probe orientiert werden können.

Am Beispiel der Bestrahlung der Ti 100nm-Schicht mit dem $\lambda = 1064\text{nm}$ -Laser zeigte sich zudem, dass die LIPSS Entstehung kein reines Multipuls-Phänomen ist, sondern je nach Pulsenergie bereits nach einem einzigen Laserpuls induziert werden können.

Um die Aussagekraft der drei Theorien zu testen, bieten sich Winkelmessungen an, bei denen die Oberfläche relativ zum Laserstrahl verkippt wird. Je nach Polarisationsrichtung relativ zur Kipprichtung der Oberfläche, ergeben sich p- bzw. s-polarisierte Strahlen, welche in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel Θ unterschiedliche LIPSS hervorbringen. Die Winkelmessungen für die Metalle wurden (für beide Wellenlängen) auf Ti vorgenommen, da sich die LIPSS dort am zuverlässigsten induzieren ließen und auf den Si-Wafern (für die zweite harmonische), um herauszufinden, welchen Unterschied die metallische Beschichtung gemacht hat.

Auf Ti konnten für alle drei Beschichtungen (20nm, 60nm, 100nm) und bei beiden Wel-

lenlängen für p-Polarisation type- s^- und s-Polarisation type- cs LIPSS erzeugt werden, welche beide senkrecht zur jeweiligen Polarisationsrichtung stehen und mit steigendem Einfallswinkel erhöhte Periodizitäten aufweisen. Bei einem p-polarisiertem Laser können ab einem Einfallswinkel von 40° mit $\lambda = 532\text{nm}$ bzw. 65° mit $\lambda = 1064\text{nm}$ ebenfalls parallel zur Polarisation orientierte LIPSS gesichtet werden (type- c LIPSS), welche ebenso mit einem erhöhten Winkel größere Periodizitäten aufweisen.

Die Winkelabhängigkeiten der Periodizitäten der s^- - und cs -LIPSS sind im Rahmen der Fehler sowohl durch den Interferenz-Ansatz, als auch die efficacy-factor-Theorie beschreibbar, wobei letztere auch die jeweiligen Ausrichtungen richtig vorhersagt. Zusätzlich werden bei p-Polarisation die c -LIPSS, als auch ein weiterer Typ von LIPSS (type- s^+) für beide Wellenlängen durch diese Theorie prognostiziert, nur Erstere konnten jedoch erzeugt werden. Das SPP-Modell eignet sich überhaupt nicht zur Beschreibung einer der genannten LIPSS.

Bei der Bestrahlung der Si-Wafer mit $\lambda = 532\text{nm}$ treten unter p-Polarisation sowohl s^- - und s^+ -LIPSS (welche beide senkrecht zur Polarisation ausgerichtet sind), aber dafür keine c -LIPSS auf. Die Periodizitäten können erneut durch das Interferenzmodell und die efficacy-factor-Theorie gefittet werden. Die Ausrichtungen werden ebenfalls durch das efficacy-Modell richtig wiedergegeben. Das SPP Modell ist auch hier nicht geeignet. Die unter s-Polarisation entstandenen LIPSS können durch keine der drei Theorien beschrieben werden. Eine plausible Begründung dafür ist, dass der Laser zum Zeitpunkt der Messung nicht gut genug s-polarisiert war.

Die LIPSS-Induzierung stellt demnach eine zuverlässige Methode dar potentielle Katalysatoren zu strukturieren. Mit der efficacy-factor-Theorie existiert eine sehr leistungsstarke Theorie, welche fast alle Periodizitäten und Ausrichtungen möglicher Strukturen präzise beschreiben kann. Da eine große Vielfalt von Formationen durch die Variation von äußeren Parametern erzeugt werden können, bieten LIPSS eine ideale Grundlage für Morphologie-abhängige Analysen von Katalysatoren. Mithilfe des in Kapitel 3.2 vorgestellten Laser- und Plasma-Jet-Aufbaus kann die Oberfläche zusätzlich auch chemisch modifiziert werden, sodass verschiedenste Morphologie-Chemie Kombinationen ausgetestet werden können, um die Effizienz von Katalysatoren in Bezug auf ihr Einsatzgebiet zu verbessern. Dabei könnten außerdem die Profiltiefen der LIPSS von Interesse sein, welche vor allem bei fs-Lasern abhängig von der Pulsenergie sind [49], und je nach Lasersystem demnach sogar ebenfalls präzise gesteuert werden können.

A. Anhang

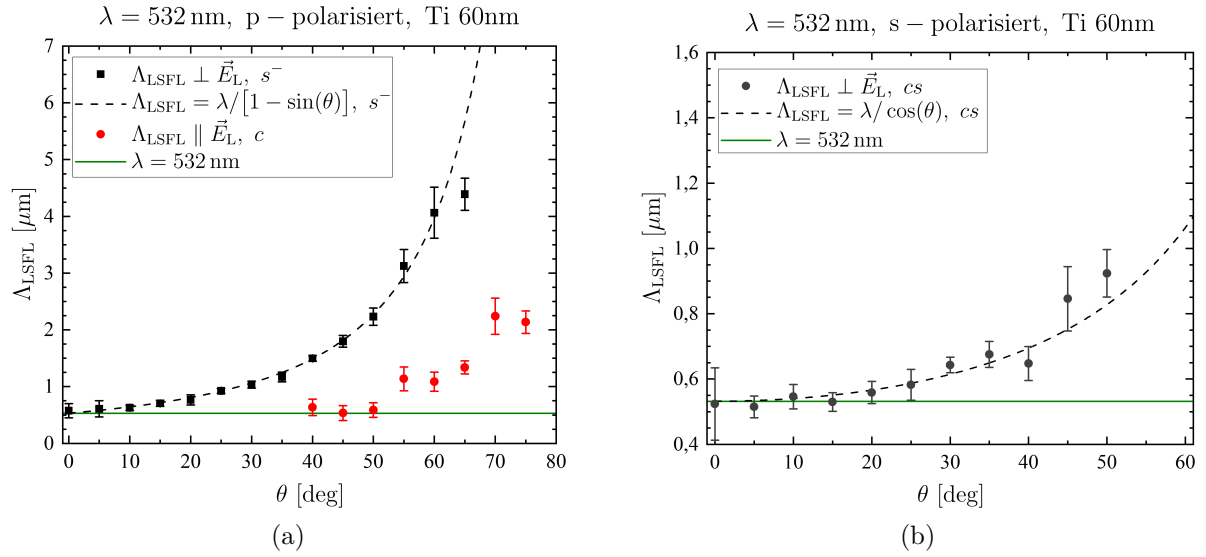


Abbildung 29: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 60nm mit $\lambda = 532\text{ nm}$ für (a) p- und (b) s-Polarisation; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

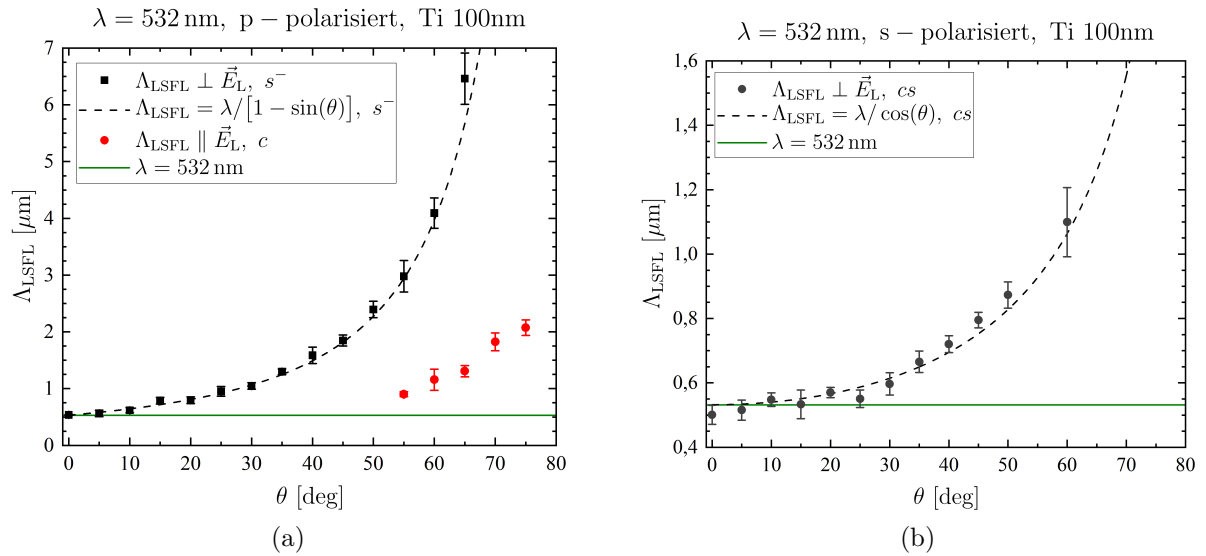


Abbildung 30: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 100nm mit $\lambda = 532\text{ nm}$ für (a) p- und (b) s-Polarisation; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

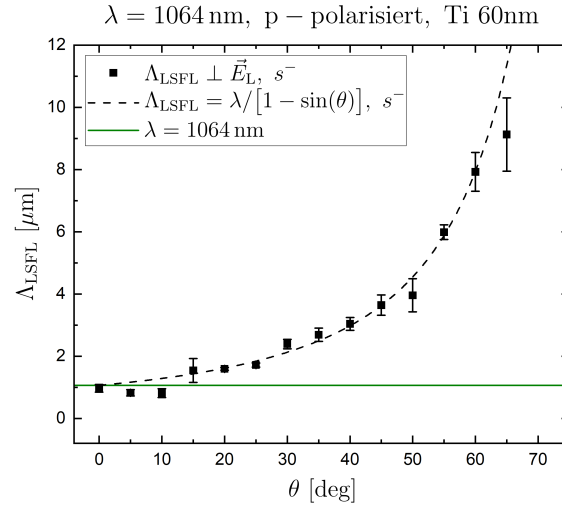


Abbildung 31: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 60nm mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für p-Polarisation (Strukturen bei s-Polarisation nicht auswertbar); $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

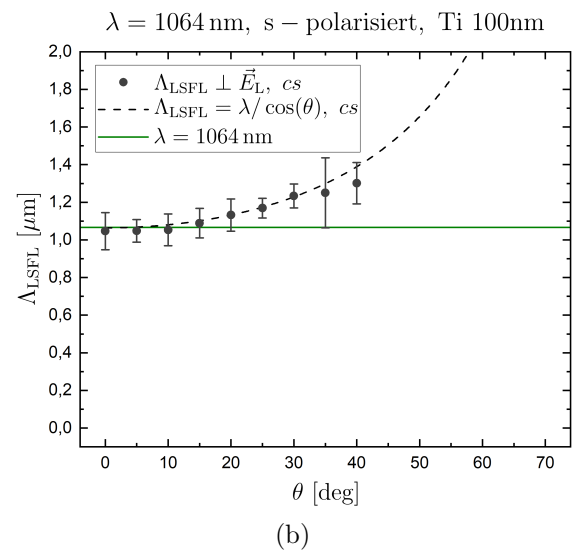
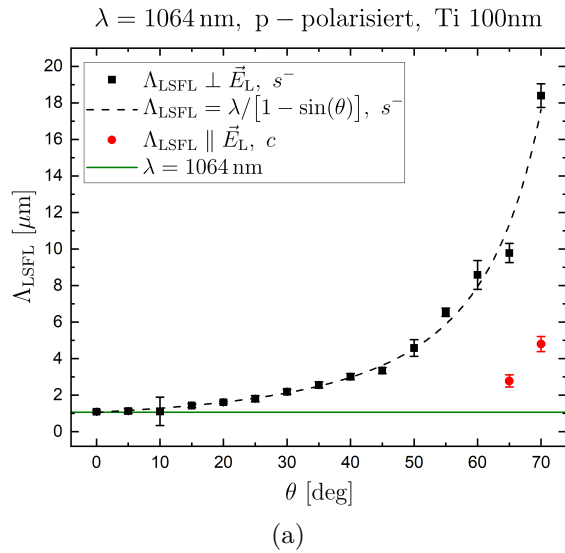


Abbildung 32: LIPSS-Periodizitäten Λ_{LSFL} bei variablem Einfallswinkel Θ auf Ti 100nm mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für (a) p- und (b) s-Polarisation; $\vec{E}_L$: Polarisationsrichtung

Literaturverzeichnis

- [1] Dagobert G Kessel. „Global warming—facts, assessment, countermeasures“. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 26.1-4 (2000), S. 157–168.
- [2] Myles Allen u. a. „Global warming of 1.5° C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5° C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty“. In: *Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty* (2018).
- [3] Dahee Kim u. a. „Insights into an autonomously formed oxygen-evacuated Cu₂O electrode for the selective production of C₂H₄ from CO₂“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.2 (2015), S. 824–830.
- [4] Kendra P Kuhl u. a. „Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces“. In: *Journal of the American Chemical Society* 136.40 (2014), S. 14107–14113.
- [5] Y i Hori. „Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes“. In: *Modern aspects of electrochemistry*. Springer, 2008, S. 89–189.
- [6] Yihong Chen, Christina W Li und Matthew W Kanan. „Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134.49 (2012), S. 19969–19972.
- [7] Wei Tang u. a. „The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.1 (2012), S. 76–81.
- [8] Recep Kas, Ruud Kortlever, Hasan Yilmaz, Marc TM Koper und Guido Mul. „Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions“. In: *ChemElectroChem* 2.3 (2015), S. 354–358.
- [9] Hendrik Martin Reinhardt. „Laser-Directed Self-Organization and Reaction Control in Complex Systems“. Diss. Philipps-Universität Marburg, 2014.
- [10] H Krishna, N Shirato, C Favazza und R Kalyanaraman. „Energy driven self-organization in nanoscale metallic liquid films“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.37 (2009), S. 8136–8143.
- [11] Marek Mezera, Martin van Drongelen und GRBE Römer. „Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on polymers processed with picosecond laser pulses“. In: *Journal of laser micro nanoengineering* 13.2 (2018), S. 105–116.
- [12] Jörn Bonse, Sandra Höhm, Sabrina V Kirner, Arkadi Rosenfeld und Jörg Krüger. „Laser-induced periodic surface structures—A scientific evergreen“. In: *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* 23.3 (2016).

- [13] Kun Chen, Xinyi Zhang, Tim Williams, Laure Bourgeois und Douglas R MacFarlane. „Electrochemical reduction of CO₂ on core-shell Cu/Au nanostructure arrays for syngas production“. In: *Electrochimica Acta* 239 (2017), S. 84–89.
- [14] Hemma Mistry u. a. „Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene“. In: *Nature communications* 7.1 (2016), S. 1–9.
- [15] Judith Golda u. a. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016), S. 084003.
- [16] HM Van Driel, JE Sipe und Jeff F Young. „Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon“. In: *Physical Review Letters* 49.26 (1982), S. 1955.
- [17] RJ Nemanich, DK Biegelsen und WG Hawkins. „Aligned, coexisting liquid and solid regions in laser-annealed Si“. In: *Physical Review B* 27.12 (1983), S. 7817.
- [18] Noemi Casquero, Yasser Fuentes-Edfuf, Raul Zazo, Javier Solis und Jan Siegel. „Generation, control and erasure of dual LIPSS in germanium with fs and ns laser pulses“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.48 (2020), S. 485106.
- [19] Milton Birnbaum. „Semiconductor surface damage produced by ruby lasers“. In: *Journal of Applied Physics* 36.11 (1965), S. 3688–3689.
- [20] DC Emmony, RP Howson und LJ Willis. „Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm “. In: *Applied Physics Letters* 23.11 (1973), S. 598–600.
- [21] Dieter Bäuerle. *Laser processing and chemistry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [22] Jörn Bonse und Stephan Gräf. „Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures“. In: *Laser & Photonics Reviews* 14.10 (2020), S. 2000215.
- [23] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [24] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. 1999.
- [25] Junxi Zhang, Lide Zhang und Wei Xu. „Surface plasmon polaritons: physics and applications“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45.11 (2012), S. 113001.
- [26] Thibault JY Derrien, Jörg Krüger und Jörn Bonse. „Properties of surface plasmon polaritons on lossy materials: lifetimes, periods and excitation conditions“. In: *Journal of Optics* 18.11 (2016), S. 115007.
- [27] Philipp Nürnberger. „Laser-induzierte Selbstorganisation an äußeren und inneren Grenzflächen“. In: (2017).
- [28] Philipp Nürnberger. „Lichtinduzierte Effekte beim elektronischen Transport durch atomare metallische Punktkontakte“. Diss. Verlag nicht ermittelbar, 2013.

- [29] Sandra Höhm. „Dynamik der Erzeugung und Mechanismen der Entstehung von periodischen Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich (LIPSS) durch die Bestrahlung von Festkörpern mit Femtosekunden-Laserpulsen“. In: (2014).
- [30] Sergei Aleksandrovich Akhmanov, Vladimir I Emel'yanov, Nikolai I Koroteev und Vladimir Nikolaevich Seminogov. „Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics“. In: *Soviet Physics Uspekhi* 28.12 (1985), S. 1084.
- [31] JE Sipe, Jeff F Young, JS Preston und HM Van Driel. „Laser-induced periodic surface structure. I. Theory“. In: *Physical Review B* 27.2 (1983), S. 1141.
- [32] Jeff F Young, JS Preston, HM Van Driel und JE Sipe. „Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass“. In: *Physical Review B* 27.2 (1983), S. 1155.
- [33] Jeff F Young, JE Sipe und HM Van Driel. „Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium“. In: *Physical Review B* 30.4 (1984), S. 2001.
- [34] JZP Skolski u. a. „Modeling of Laser Induced Periodic Surface Structures.“ In: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 5.3 (2010).
- [35] Jörn Bonse, Arkadi Rosenfeld und Jörg Krüger. „On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses“. In: *Journal of Applied Physics* 106.10 (2009), S. 104910.
- [36] Qihong Wu u. a. „Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film“. In: *Applied Physics Letters* 82.11 (2003), S. 1703–1705.
- [37] Stephan Gräf, Clemens Kunz und Frank A Müller. „Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses“. In: *Materials* 10.8 (2017), S. 933.
- [38] Jörn Bonse, Martin Munz und Heinz Sturm. „Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses“. In: *Journal of Applied Physics* 97.1 (2005), S. 013538.
- [39] JH Wray und John T Neu. „Refractive index of several glasses as a function of wavelength and temperature“. In: *JOSA* 59.6 (1969), S. 774–776.
- [40] Seán Kelly, Judith Golda, Miles M Turner und Volker Schulz-von der Gathen. „Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.44 (2015), S. 444002.

-
- [41] Yury Gorbaney, Judith Golda, Volker Schulz-von der Gathen und Annemie Bogaerts. „Applications of the COST plasma jet: More than a reference standard“. In: *Plasma* 2.3 (2019), S. 316–327.
- [42] Leonardo Orazi, Riccardo Pelaccia, Oleg Mishchenko, Barbara Reggiani und Maksym Pogorielov. „Fast LIPSS based texturing process of dental implants with complex geometries“. In: *CIRP Annals* 69.1 (2020), S. 233–236.
- [43] M Martinez-Calderon u. a. „Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS“. In: *Applied Surface Science* 374 (2016), S. 81–89.
- [44] Sabri Alamri u. a. „On the interplay of DLIP and LIPSS upon ultra-short laser pulse irradiation“. In: *Materials* 12.7 (2019), S. 1018.
- [45] Philipp Nürnberger u. a. „Orthogonally superimposed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon nanosecond laser pulse irradiation of SiO₂/Si layered systems“. In: *Applied Surface Science* 425 (2017), S. 682–688.
- [46] PB Johnson und RW Christy. „Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd“. In: *Physical review B* 9.12 (1974), S. 5056.
- [47] Peter B Johnson und R-WJPrB Christy. „Optical constants of the noble metals“. In: *Physical review B* 6.12 (1972), S. 4370.
- [48] GE Jellison Jr und DH Lowndes. „Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry“. In: *Applied Physics Letters* 51.5 (1987), S. 352–354.
- [49] B Tan und K Venkatakrishnan. „A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16.5 (2006), S. 1080.