



Elena Fadeeva (Autor)

## **Funktionalisierung von Metalloberflächen durch Femtosekundenlaserstrahlung**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6861>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



## 1 Einleitung

In der Natur sind Oberflächen selten glatt. Sie weisen meistens eine spezifische Textur auf, die im Laufe der Evolution für die bestimmten Bedürfnisse des Lebewesens optimiert wurden. So ist zum Beispiel eine Schlüsseleigenschaft des Lotusblattes die Antihaftefunktion, die dessen einzigartige Oberflächenstruktur ausmacht.

Auch bei Oberflächen industriell hergestellter Objekte können die Funktionen nach dem Vorbild der Natur optimiert werden. Eine der Eigenschaften, die durch eine Strukturierung weitgehend beeinflusst werden kann, ist die Oberflächenbenetzung. Durch die Strukturierung kann die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit in Abhängigkeit von dem Benetzungsszenario entweder vergrößert oder reduziert werden. Dabei benetzt im ersten Fall die Flüssigkeit die strukturierte Oberfläche komplett und im zweiten Fall befinden sich Lufteinschlüsse in der Struktur. Die Realisation des letztgenannten Szenarios führt wegen der starken Reduktion des Festkörperanteils und der Erhöhung des Luftanteils unter dem Wasser zu den superhydrophoben Eigenschaften. Ferner ist die Wechselwirkung vom alloplastischen Material mit Gewebezellen und Bakterien von der Beschaffenheit seiner Oberfläche abhängig. In diesem Fall kann die Grenzfläche zwischen Festkörper und Zelle auch durch Strukturierung vergrößert oder reduziert und somit die Adhäsion und Proliferation der Zellen kontrolliert werden.

Die Strukturierung der Oberfläche mit dem Ziel, bestimmte Charakteristiken bzw. Funktionen zu optimieren, kann als physikalische Funktionalisierung bezeichnet werden. Die Strukturierung der Oberflächen mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung hat viele Vorteile für die Funktionalisierung der Oberflächen: (1) Diese Technologie kann für fast alle Festkörpermateriale, einschließlich aller Metalle, angewendet werden; (2) dadurch ist eine flexible und kontrollierbare Strukturierung der Proben mit komplexen Formen möglich. (3) Diese Technik ist besonders geeignet für ein schnelles Screening der Eignung der verschiedenen Strukturen für eine bestimmte Anwendung; (4) die Strukturierung kann unter normalen Umgebungsbedingungen, d. h. ohne einen speziellen Reinraum, durchgeführt werden. Die Strukturierung erfolgt dabei durch Ablation (Materialabtrag von der Probe durch Laserstrahlung). Durch Laserablation können sowohl Strukturen definierter Geometrie als auch verschiedene quasiperiodische Strukturen generiert werden. Die quasiperiodischen Strukturen entstehen spontan unter Laserbestrahlung und haben geometrische Abmessungen,



die viel kleiner als der Fokusbereich des Laserstrahls sind. Da diese Strukturen eine Regelmäßigkeit in ihrer Anordnung aufweisen, werden sie auch als quasiperiodische Strukturen bezeichnet.

Diese Arbeit befasst sich mit der Beantwortung folgender Fragestellungen: Welche quasiperiodischen Strukturen sind für die superhydrophobe Funktionalisierung von Metalloberflächen geeignet? Sind diese quasiperiodischen Strukturen für alle Metalle universal? Wie wird die chemische Komposition der Metalloberfläche durch die Wechselwirkung mit Laserstrahlung geändert? Welche quantitativen Charakteristiken der Benetzung haben laserstrukturierte Oberflächen? Welche Strukturen sind geeignet für die Beeinflussung des Zellverhaltens? Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung?

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im zweiten Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Ultrakurzpulslaser-Materie-Wechselwirkung veranschaulicht und theoretisch beschrieben. Des Weiteren wird auf die geometrischen Parameter der kurzpulslasergenerierten Strukturen eingegangen. Darüber hinaus werden die Modelle, die die Benetzung strukturierter Oberflächen beschreiben, dargestellt. Gesondert werden dabei die superhydrophoben Oberflächen aufgeführt. Abschließend werden die Grundlagen der Wechselwirkung zwischen strukturierten Oberflächen und Zellen wiedergegeben.

Im dritten Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit zusammengefasst. Es werden der Versuchsaufbau zur Oberflächenstrukturierung und die Methoden zur Charakterisierung strukturierter Oberflächen vorgestellt.

Im vierten Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Dabei wird zunächst die Benetzung der natürlichen superhydrophoben Oberflächen des Lotusblattes und des Zikadenflügels charakterisiert und die geometrischen Parameter ihrer Oberflächenstruktur quantifiziert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Experimente zur Generierung und Charakterisierung von quasiperiodischen Strukturen – Spikes – vorgestellt. Die Universalität der Strukturierung mit Spikes im Hinblick auf diverse Metalle wird diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse der Experimente zur Generierung weiterer quasiperiodischer Strukturen – Ripples und eine Kombination von Mikro- und Nanorauigkeit – dargestellt. Der Einfluss der Laserstrahlung auf die chemische Komposition der Metalloberflächen wird diskutiert. Die Strukturen, die für die Herstellung der superhydrophoben Oberflächen auf Metallen geeignet sind, werden definiert. Schließlich werden die Ergebnisse der Charakterisierung von den durch Laserstrahlung strukturierten



superhydrophoben Oberflächen dargestellt. Außerdem werden die Resultate der Charakterisierung der strukturierten Oberflächen in Kombination mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung und einer Infusion mit Schmiermittel aufgeführt. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Wechselwirkung der strukturierten Oberflächen mit Zellen wiedergegeben. Gesondert wird dabei auf den Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung eingegangen.

Im Appendix wird eine Beschreibung des verwendeten Lasersystems (A), eine qualitative Beschreibung des Einflusses der Struktur auf die Flüssigkeitsausbreitung (B) gegeben.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung

Das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und einem Festkörper ist sowohl von den Eigenschaften des Lasers (Pulsdauer  $\tau_L$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Fluenz  $F$  (Energie pro Fläche)) als auch von optischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des Festkörpers abhängig. Die Prozesse, die während der Wechselwirkung ablaufen, können grob in drei Phasen unterschieden werden:

- **Energieabsorption,**
- **Thermalisation,**
- **Ablation.**

Die Zeitdauer der Energieabsorption ist durch die Dauer des Laserpulses ( $\tau_L$ ) bestimmt. Die Thermalisation endet nach dem Erreichen des Gleichgewichts zwischen Elektronen und Gitter. Die dazu notwendige Zeit ( $\tau_{\text{TER}}$ ) beträgt  $10^{-12}$  bis  $10^{-11}$  s [Siegal1995].

Die Definition von „langem“ und „kurzem“ Laserpuls basiert nach [Linde1997] auf dem Vergleich von Laserpulsdauer  $\tau_L$  und Zeitdauer der Thermalisationsphase  $\tau_{\text{TER}}$ . Für die „langen“ Laserpulse ( $\tau_L \gg \tau_{\text{TER}}$ ) wird das Elektronen-Gitter-Gleichgewicht noch während der Energieabsorptionsphase erreicht. Ist die Laserpulsdauer „kurz“ ( $\tau_L \ll \tau_{\text{TER}}$ ), wird der Festkörper in einen starken Nichtgleichgewichtszustand gebracht. In diesem Fall bei mäßigen Mengen absorbiertes Laserenergie vollziehen sich die einzelnen Phasen der Laser-Material-Wechselwirkung auf verschiedenen Zeitskalen und können unabhängig voneinander betrachtet werden.

In dieser Arbeit wird die Materialbearbeitung ausschließlich mit Femtosekundenlaserstrahlung durchgeführt. Dementsprechend werden im Weiteren die einzelnen Phasen der Laser-Materie-Wechselwirkung mit kurzen Laserpulsen ausführlicher dargestellt.



### 2.1.1 Energieabsorption

#### Metalle

In Metallen wird die Laserpulsenergie zumeist durch ein Subsystem der freien Elektronen absorbiert. Die Absorption eines Photons durch ein Elektron mit darauffolgender Erhöhung der kinetischen Energie des Elektrons wird als inverse Bremsstrahlung bezeichnet. Absorption in Metallen kann als ein quasi-linearer Prozess betrachtet werden. Dies ermöglicht die Verwendung des Beer-Lambert-Gesetzes für die Beschreibung der Energiedeposition in Metallen:

$$I(t, z) = I_0(t) \exp(-\alpha z) \quad (2.1)$$

Dabei sind  $I_0(t)$  die Intensität des einfallenden Laserlichtes,  $I(t)$  die Intensität des transmittierten Laserlichtes,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient bei den verwendeten Laserwellenlängen und  $z$  die Dicke der durchstrahlten Probe.

Es wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  einen konstanten Wert hat. Dieser Koeffizient ist für das gegebene Metall von den verwendeten Laserwellenlängen abhängig und wird durch die Dichte der freien Elektronen im Material bestimmt. Diese Annahme ist aber nicht exakt, da die Ionisation in Metallen nicht berücksichtigt wird [Bulgakova2010].

#### Halbleiter und Dielektrika

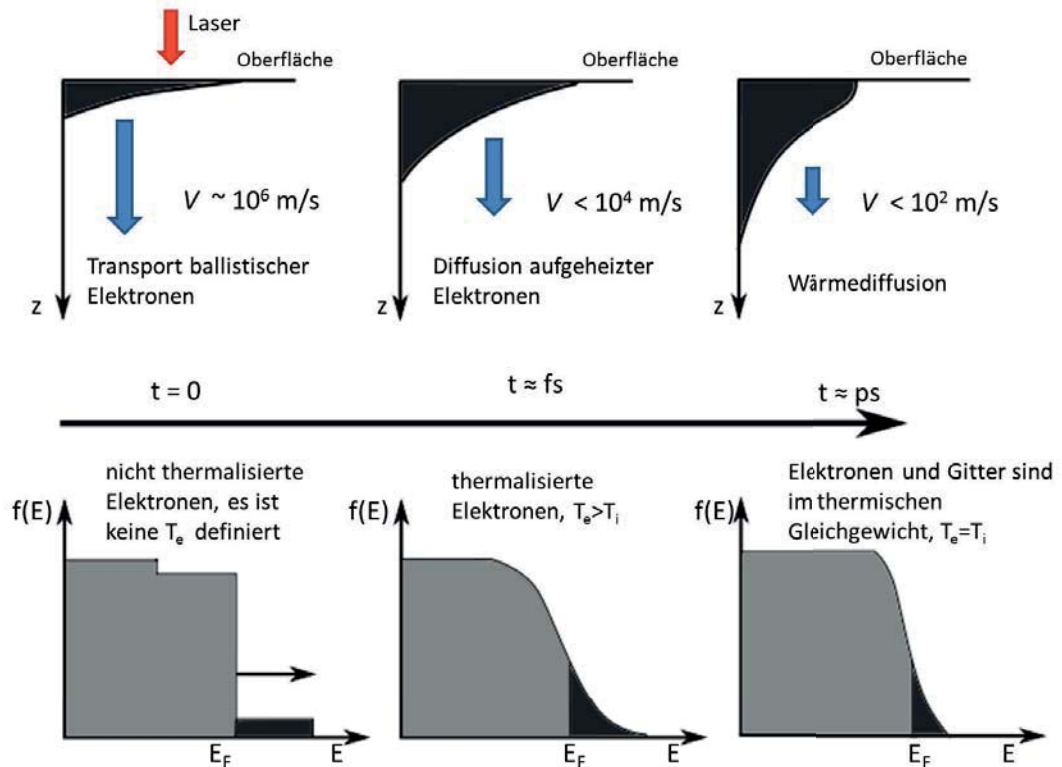
In Dielektrika und Halbleitern ist die Dichte der freien Elektronen bei Raumtemperatur deutlich geringer als in Metallen. Die bereits existierenden freien Elektronen sind die Folge thermischer Anregung oder von Fehlstellen im Gitter. Deshalb werden in Bandlückenmaterialien vor dem Absorptionsbeginn durch Ionisation freie Elektronen generiert. Zu den Ionisationsmechanismen gehören Stoß-, Multiphotonen- und Tunnelionisation [Jiang2003].

### 2.1.2 Thermalisation

Nach der Absorption der Ultrakurzpulslaserstrahlung erfolgt die Thermalisation. In dieser Phase können drei charakteristische Zeitintervalle entsprechend der folgenden drei Relaxationsphasen der optisch angeregten Elektronen unterschieden werden [Hohlfeld2000]:

- (1) Direkt nach der Energieabsorption befindet sich das Subsystem der Elektronen in einem Ungleichgewichtszustand (Abbildung 2.1, links). Zwei konkurrierende Prozesse laufen ab: der ballistische Transport der angeregten Elektronen in der Probertiefe und die Ausbildung der Elektronentemperatur ( $T_e$ ) durch Stoßprozesse zwischen angeregten Elektronen und Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus.
- (2) Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts innerhalb des Elektronensubsystems können die Elektronen durch eine Fermi-Verteilung charakterisiert werden (Abbildung 2.1, Mitte). Die Elektronentemperatur ( $T_e$ ) ist am Anfang viel höher als die Gittertemperatur ( $T_i$ ). Infolge des existierenden Temperaturgradienten diffundieren die heißen Elektronen in die Tiefe des Materials. Dies erfolgt jedoch mit langsameren Geschwindigkeiten im Vergleich zu dem ballistischen Transport. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist der Grund für das Abkühlen des Elektronensystems und eine Einschränkung in Bezug auf die Diffusionslänge der Elektronen.
- (3) Anschließend erreichen Elektronen und Gitter einen thermischen Gleichgewichtszustand. Aufgrund des erheblichen Unterschiedes der Wärmekapazitäten der Elektronen und des Gitters ist die Temperatur, die den Gleichgewichtszustand charakterisiert, ein bis zwei Größenordnungen kleiner im Vergleich zu der anfänglichen Elektronentemperatur ( $T_e$ ). Der restliche Temperaturgradient ist dementsprechend schwach. Ein finaler Wärmetransport ist die Folge dieses Gradienten und der Wärmeleitfähigkeit des Gitters.

Diese Prozesse sind anschaulich in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Verschiedene Stadien der Relaxation der durch Laserpuls eingebrachten Energie in Metalle, modifiziert nach [Hohlfeld2000]

### Das Zwei-Temperatur-Modell

Die zeitliche Entwicklung der Temperaturen der Elektronen und des Gitters nach der Wechselwirkung mit kurzen Laserpulsen kann im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben werden [Anisimov 1974].

Das Zwei-Temperatur-Modell betrachtet das Material als Kontinuum. Unter Kontinuum wird ein homogenes Medium verstanden, das durch makroskopische Eigenschaften und Parameter, wie z. B. Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Absorption, charakterisiert werden kann. Eine der Charakteristiken eines Kontinuums ist die Temperatur. Im Wesentlichen beschreibt das Zwei-Temperatur-Modell die Wechselwirkung zwischen den zwei Kontinuen Elektronensystem und Gittersystem mit dem gestörten Gleichgewicht dazwischen. Dabei befindet sich jedes System in einem lokalen Gleichgewicht. Der Energieaustausch kann durch die Gleichung

$$-C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (2.2)$$





beschrieben werden, wobei  $C_e$  und  $C_i$  die spezifischen Wärmekapazitäten des Elektronen- bzw. Gittersystems und  $T_e$  und  $T_i$  die dazugehörigen Temperaturen sind. Der Faktor  $\gamma$  gibt die Stärke der Kopplung zwischen dem Elektronensystem und dem Gittersystem an und ist materialspezifisch.

Die gesamte zeit- und ortsabhängige Energiebilanz des Prozesses basiert auf der Aufheizung der Elektronen durch Absorption der Laserenergie als Quellterm  $S(t, z)$  sowie den Gradienten des Wärmestroms, der nach dem fourierschen Gesetz berechnet wird. Im eindimensionalen Fall lauten die Gleichungen

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S(t, z) \quad (2.3)$$

und

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} k_i \frac{\partial T_i}{\partial z} + \gamma(T_e - T_i) \quad (2.4)$$

mit  $z$  als Richtungscoordinate senkrecht zur Festkörperoberfläche,  $S(t, z) = I_0(t)(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z)$  als die durch Laserstrahlung ins Elektronengas eingebrachte Energie pro Zeit und Volumen,  $I_0(t)(1 - R)$  als die an der Oberfläche vorliegende Intensität der Strahlung, die sich aus der auftreffenden Intensität  $I_0(t)$  und der Reflektivität  $R$  des Metalls ergibt, sowie  $\alpha$  als Absorptionskoeffizient. Die Koeffizienten  $k_e$  und  $k_i$  stellen die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen bzw. des Gitters dar. Da die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen viel größer als die des Gitters ist, wird der Wärmeleitungsterm der Gittergleichung in den meisten Fällen vernachlässigt [Rethfeld2000].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Energieabsorption und die Thermalisierung im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben werden können. Der prädikative Wert der Kontinuum-Modelle für z. B. die Beschreibung der Ablation ist durch die Notwendigkeit von A-priori-Annahmen über Mechanismen und Kinetik der simulierten Prozesse begrenzt. Deshalb wird die Modellierung der schnellen Phasenübergänge und des Materialabtrages oft im Rahmen der Molekulardynamik (MD) vorgenommen.

### **Molekulardynamik (MD)**

Die Molekulardynamik (MD) umfasst Computersimulationen, die die zeitliche Entwicklung eines Systems der wechselwirkenden Teilchen (Atome, Moleküle usw.) beschreiben können



[Frenkel2001]. Dabei werden die klassischen Bewegungsgleichungen für ein isoliertes System, das aus  $N$ -Teilchen besteht, wie folgt gelöst:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (2.5)$$

Dabei sind  $m_i$  und  $r_i$  die Masse und der Radiusvektor der  $i$ -Teilchen und  $F_i$  die Kraft, die auf die  $i$ -Teilchen von allen anderen Teilchen des Systems ausgeübt wird. Die Kraft  $F_i$  kann mithilfe der potenziellen Energie der Teilchenwechselwirkung  $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$  ausgerechnet werden:

$$F_i = - \frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.6)$$

Wenn die Anfangsbedingungen (die anfänglichen Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen im System) und die potenzielle Energie der Teilchenwechselwirkung gegeben sind, können die Bewegungsgleichungen (2.5) numerisch gelöst werden. Die Ergebnisse der MD-Berechnungen sind Trajektorien (Ort und Geschwindigkeit) aller Teilchen in Abhängigkeit von der Zeit. Dies ermöglicht die Berechnung der Änderungen in der Struktur und der thermodynamischen Parameter des Systems. Die Nachteile der MD-Berechnungen sind die begrenzten Längs- und Zeitskalen (typischerweise zehn nm und wenige ns), auf denen die Modellierung erfolgt.

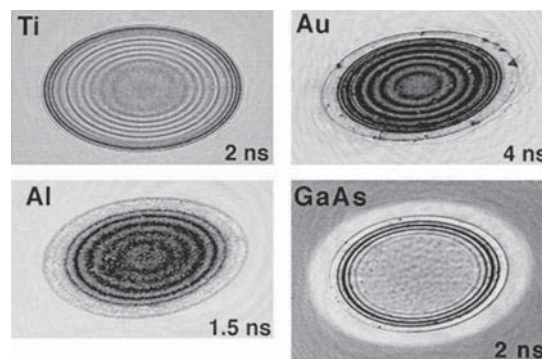
Hybride kontinuum-atomistische Modelle [Ivanov2003, Schafer2002, Lorazo2003, Zhigilei2010] kombinieren die Vorteile des Zwei-Temperatur-Modells mit den MD-Methoden. Dabei wird die Energieabsorption und Thermalisation in Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben, während die Phasenübergänge und die Ablation durch die Methoden der MD simuliert werden.

### 2.1.3 Ablation

#### Experimente zur Untersuchung des Materialabtrags

In der finalen Phase der Laser-Material-Wechselwirkung findet der Materialabtrag von der Oberfläche aus statt. Die Zeitdauer dieser Phase wird durch die Geschwindigkeit des Massentransportes bestimmt. Diese Zeitbestimmung basiert auf den Pump-Probe-Experimenten [Linde1997, Sokolowski-Tinten1998, Linde2000], bei denen die Probe von einem Pump-Puls, der eine Modifikation in der Probe erzeugt, angeregt wird. Nach einer

optisch einstellbaren Zeitverzögerung trifft ein Probe-Puls, dessen Energie das betrachtete System nicht beeinflusst, die angeregte Oberfläche. Die reflektierte Strahlung wird mit hochauflösender optischer Mikroskopie untersucht. Bei der Verwendung dieser experimentellen Methode wurde eine charakteristische Ringstruktur (Abbildung 2.2) einige Nanosekunden nach der Wechselwirkung des Pump-Pulses ( $\tau_L = 100$  fs, Fluenz etwas über der Ablationsschwelle) mit verschiedenen untersuchten Materialien (z. B. Si, GaAs, Ti, Au, Al) beobachtet.



**Abbildung 2.2:** Ringstruktur auf verschiedenen Materialien [Linde2000]

Die Experimente mit den Probe-Pulsen verschiedener Wellenlänge haben gezeigt, dass es sich bei der Ringstruktur um newtonsche Ringe handelt. Daraus folgt, dass während der Ablation zwei optisch scharfe, reflektierende Oberflächen vorliegen. Das ablatierte Material befindet sich dazwischen, ist transparent und wird durch einen hohen Brechungsindex ( $n > 2$ ) charakterisiert. Die aus diesen Experimenten abgeschätzte Geschwindigkeit der mittleren, ablatierten Materialschicht beträgt ca. 1000 m/s. Die newtonschen Ringe können ab einer bestimmten Schwellfluenz beobachtet werden. Bei großen Laserfluenzen werden die newtonschen Ringe nicht mehr beobachtet. Dies spiegelt die zeitliche Evolution und die physikalischen Eigenschaften der ablatierten Materialschicht wider.

Die nach der Ablation mit kurzen Laserpulsen modifizierten Festkörperoberflächen wurden detailliert in anderen Experimenten untersucht. [Nolte1997, Hertel2001] Es hat sich herausgestellt, dass die Materialabtragqualität stark von der Menge der laserdeponierten Energie abhängt. Es existieren unterschiedliche Ablationsregime, die sich sowohl durch die verschiedenen Abhängigkeiten der mittleren Ablationstiefe pro Puls als Funktion der Fluenz als auch durch unterschiedliche Ablationsbodenrauigkeiten unterscheiden. Dieses Verhalten