

**Dynamik der Erzeugung und Mechanismen der
Entstehung von periodischen Oberflächenstrukturen
im Nanometerbereich (LIPSS) durch die Bestrahlung
von Festkörpern mit Femtosekunden-Laserpulsen**

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin (FH)
Sandra Höhm
aus Dortmund

der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr
Berichter: Prof. Dr. Wolfgang Sandner
Berichter: Prof. Dr. Thomas Baumert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31. Oktober 2014

Berlin 2014
D 83

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Oberflächenfunktionalisierung durch LIPSS	5
1 Theoretische Grundlagen	9
1.1 Laser-Material Wechselwirkungen	9
1.2 LIPSS: Modelle zur räumlich modulierten Energieeinkopplung	13
2 Experimentelle Methoden	21
2.1 Verwendete Materialien	21
2.2 Verwendete Lasersysteme	23
2.3 Versuchsaufbauten	24
2.3.1 Parameter der LIPSS Erzeugung mit Einzelpulssequenzen	24
2.3.2 Interferometer zur Erzeugung von Doppelpulssequenzen	27
2.3.3 Pump-Probe Aufbau zur Untersuchung der LIPSS Dynamik	29
2.4 Analytische Methoden zur Quantifizierung der LIPSS Charakteristika	31
3 Ergebnisse und Diskussion	35
3.1 LIPSS auf Titan	36
3.1.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung	36
3.1.2 Doppelpulsmessungen	42
3.2 LIPSS auf Silizium	48
3.2.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung	48
3.2.2 Doppelpulsmessungen	51
3.3 LIPSS auf Siliziumdioxid	64
3.3.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung	64
3.3.2 Doppelpulsmessungen	70
3.4 Pump-Probe Messungen	82
3.4.1 Statische Beugungsexperimente	83
3.4.2 Nachweis Einzelpulssensitivität	84
3.4.3 Dynamische Beugungsexperimente	86
4 Zusammenfassung	91

Abkürzungsverzeichnis	95
Abbildungsverzeichnis	97
Literaturverzeichnis	98
Publikationsliste	111
Danksagung	119

Einleitung

Laser-induced Periodic Surface Structures (LIPSS, Ripples) stellen ein universelles Phänomen dar und werden nach Laserbestrahlung mit linear polarisiertem Licht auf fast allen Materialklassen (Metalle [2–11], Halbleiter [12–23] und Dielektrika [14, 18, 24–30]) nachgewiesen. LIPSS wurden erstmalig bereits kurz nach der technischen Realisierung des ersten Rubinlasers 1960 [31] von Birnbaum im Jahr 1965 [32] nach Bestrahlung von Halbleiteroberflächen beobachtet und sind seitdem ein „scientific evergreen“. Der Vorteil dieser Oberflächenstrukturierungstechnologie besteht darin, daß sich in einem Einschritt-Verfahren Nanostrukturen herstellen lassen. Die erzielten Strukturgrößen können weit unterhalb der eingestrahlenen Wellenlänge liegen und erfüllen den industriellen Bedarf nach immer kleineren Strukturgrößen. Durch eine Kontrolle der optischen, mechanischen oder chemischen Oberflächeneigenschaften können LIPSS zur Funktionalisierung von Oberflächen genutzt werden. Mögliche Anwendungen sind z.B. die strukturelle Färbung durch Änderung der Reflexionseigenschaften [5, 33–35], die gezielte Kontrolle der Benetzungseigenschaften (Hydrophobie, Hydrophilie) [36–39], das Management der Reibeigenschaften (Tribologie) [40–44] oder die Optimierung des Zellwachstums im biomedizinischen Bereich [45, 46].

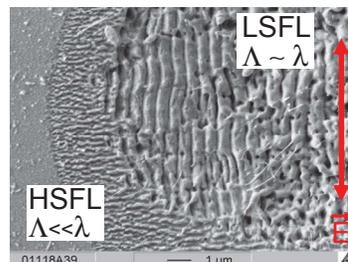


Abb. 0.1: LIPSS (LSFL und HSFL) auf einer SiO_2 Oberfläche. Bestrahlungsparameter: Laserwellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$, Pulsdauer $\tau = 150 \text{ fs}$, Pulszahl $N = 10$, Peakfluenz $\phi_0 = 7,2 \text{ J/cm}^2$.

Man unterscheidet in der Literatur zwei verschiedene LIPSS Typen, die exemplarisch in Abbildung 0.1 illustriert sind. Für senkrechten Strahleinfall werden zumeist sogenannte „Low Spatial Frequency LIPSS“, LSFL mit einer Periode in der Größenordnung der Wellenlänge der einfallenden Laserstrahlung beobachtet. Es ist bekannt, daß die Orientierung der LIPSS von der Polarisation der einfallenden linear polarisierten Laserstrahlung abhängt. In stark absorbierenden Materialien (Metalle und Halbleiter) sind diese LSFL senkrecht zur Polarisation ausgerichtet, wohingegen sie in Dielektrika sowohl senkrecht [25, 29] als auch

parallel [30, 47] (für Dielektrika mit sehr großer Bandlückenenergie E_{gap}) zur Polarisation orientiert sein können. Ein weiterer Unterschied zwischen stark und schwach absorbierenden Materialien liegt in der beobachteten LSFL Periode. Typischerweise folgt Λ_{LSFL} in Metallen und Halbleitern der Beziehung $\Lambda_{\text{LSFL}} \approx \lambda$, während für Dielektrika häufig kleinere Perioden $\Lambda_{\text{LSFL}} \approx \lambda/n_{\text{real}}$ berichtet werden (n_{real} : Realteil des komplexen Brechungsindex) [1, 25, 48]. Ein zweiter LIPSS Typ, die sogenannten HSFL („High Spatial Frequency LIPSS“) weisen signifikant kleinere Perioden auf, verglichen mit der Laserwellenlänge ($\Lambda_{\text{HSFL}} \ll \lambda$). HSFL werden überwiegend für transparente Materialien nach Laserbestrahlung mit Pulsdauern im Pikosekunden- (ps) bis Femtosekundenbereich (fs) beobachtet. Ihre Ausrichtung ist materialabhängig an die Polarisation der Strahlung gekoppelt und ist entweder parallel oder senkrecht dazu orientiert [49].

Der nachgewiesene Einfluss der Polarisation, des Einfallswinkels und der Wellenlänge der Laserstrahlung auf die LSFL Bildung weist in großem Maße darauf hin, daß dieses Phänomen durch das elektromagnetische Feld der Laserstrahlung dominiert wird. Emmony et al. [12] schlugen 1973 eine erste grundlegende Idee vor, welche die LSFL als Konsequenz von optischer Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit einer durch den Laserpuls erzeugten elektromagnetischen Oberflächenwelle („Surface Electromagnetic Wave“, SEW) erklärt. Im Jahre 1983 veröffentlichten Sipe et al. [1] darauf basierend einen mittlerweile etablierten mathematischen Formalismus zur Beschreibung der inhomogenen Energiedeposition in das bestrahlte Material. Diese innovative Theorie schließt die mögliche Anregung von Oberflächenplasmonen („Surface Plasmon Polariton“, SPP's) mit ein, berücksichtigt allerdings kein Multipulsfeedback. Young et al. [13], Clark und Emmony [50] wendeten diese Theorie erfolgreich zur Vorhersage experimentell beobachteter LSFL Perioden an. Es sollte erwähnt werden, daß Sipe's Theorie für Nanosekunden Laserstrahlung entwickelt wurde und daß transiente Änderungen der optischen Eigenschaften, wie sie für Femtosekundenbestrahlung zu erwarten sind, nicht berücksichtigt werden. Zur Behebung dieser Beschränkung wurde die Sipe Theorie von Bonse et al. [20] vereinfacht dargestellt und um ein Drude-Modell [25] erweitert. Darüber hinaus stellt die numerische Berechnung der inhomogenen Energiedeposition mittels der FDTD („Finite-Difference Time-Domain“) Methode einen zusätzlichen Ansatz dar [51]. Dieser erlaubt es, zumindest qualitativ einen Multipulsfeedbackmechanismus zu berücksichtigen. Ergebnisse dieser Methode [52] liefern eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Sipe-Drude Theorie für fs-bestrahltes Silizium [15].

Seit der zweiten Hälfte der 90er Jahre ist ein wachsendes Interesse der Wissenschaft am Thema LIPSS zu verzeichnen. Dies ist teils durch die kommerzielle Verfügbarkeit ultrakurzgepulster Lasersysteme mit Pulsdauern im fs-Bereich bedingt. Ein weiterer wichtiger Faktor stellt die Beobachtung der HSFL mit Strukturgrößen von nur wenigen 100 nm dar. Die Entstehungsmechanismen der HSFL werden derzeit kontrovers in der Literatur diskutiert. Als mögliche Ursachen wurden nichtlineare Frequenzkonversion (SHG, „Second Harmonic Generation“) [14, 25], spezifische Plasmonenmoden („nanoplasmonic excitation“) [53]

oder „Selbstorganisation“ [30] postuliert. Ein allgemeingültiger Formalismus der HSFL Entstehung, welcher die fundamentalen Wirkmechanismen erklärt, existiert derzeit nicht. Außerdem ist nichts über die Dynamik der LIPSS Entstehung bei fs-Bestrahlung bekannt. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Zur Identifizierung der involvierten Mechanismen wurden sowohl „statische“ als auch „dynamische“ Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse wurden auf Basis existierender und erweiterter Theorien interpretiert. Im Rahmen der *statischen* Messungen mit Einzelpulssequenzen wurden die relevanten experimentellen Bestrahlungsparameter (Pulszahl N und Peakfluenz ϕ_0) systematisch variiert und die resultierenden LIPSS in ex-situ Studien charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.1, 3.2.1 und 3.3.1). Es wurden drei technisch relevante Materialien ausgewählt, die jeweils eine Materialklasse repräsentieren (Titan, Silizium und Siliziumdioxid). Zur theoretischen Beschreibung der LIPSS wurde der Ansatz von Sipe et al. [1] in Kombination mit einem Drudemodell zur Beschreibung der transienten Änderung der optischen Eigenschaften durch fs-Laserbestrahlung gewählt (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.3.2).

Die elementare Frage, ob der modulierte Energieeintrag oder eine Reorganisation des Materials (Selbstorganisation) zur LIPSS Bildung führt, wird durch die *dynamischen* Experimente in dieser Arbeit adressiert. Zu diesem Zweck wurden zwei komplementäre Ansätze entwickelt und experimentell realisiert. Zeitliche Pulsformung wurde in Form eines Mach-Zehnder Interferometer-basierten Aufbaus (siehe Kapitel 2.3.2) zur Erzeugung multipler Doppelpulssequenzen verwendet. Dieser Ansatz ermöglicht die Untersuchung eines zeitlich verteilten Energieeintrages in die Festkörperoberfläche zusammen mit den nachfolgenden Relaxationsmechanismen. Zusätzlich gestattet er eine Manipulation der Polarisationsrichtung der einzelnen Teilpulse einer Doppelpulssequenz (siehe Kapitel 3.1.2, 3.2.2 und 3.3.2).

In den 80er Jahren wurden erste zeitaufgelöste Messungen zur Untersuchung der LIPSS Dynamik auf Halbleitern bzw. Metallen in Reflektions/Beugungsgeometrie durchgeführt [54–56]. Diese Messungen waren allerdings von laserinduzierten Phasenübergängen, wie z.B. Schmelzen oder Ablation während des Pulses begleitet, da die zeitliche Auflösung durch die (ns-)Pulsdauer limitiert war. Bislang wurde nur sehr wenig Augenmerk auf die dynamische Entwicklung der LIPSS auf einer sub-ns Zeitskala gelegt [57, 58]. Dadurch bedingt fehlt ein vollständiges Verständnis des physikalischen Szenarios, welches zur LIPSS Bildung führt. Hier setzen die zeitaufgelösten Experimente dieser Arbeit an. Zur Identifikation transienter Anregungszustände im frühen Stadium der LIPSS Entstehung wurde erstmalig ein fs-zeitaufgelöstes Beugungsexperiment (siehe Kapitel 2.3.3) an den gitterartigen LIPSS im optischen Spektralbereich für SiO_2 experimentell realisiert. Dieser klassische Pump-Probe Aufbau nutzt die Fraunhofer-Beugung der Probe Strahlung an den vom Pump Strahl induzierten LIPSS Strukturen. Zur Quantifizierung der Dynamik dieser Strukturen wurde das Beugungssignal der Probe Strahlung in der ersten Ordnung zeitlich aufgelöst in nicht kollinearer Transmissionsgeometrie abgefragt (siehe Kapitel 3.4). Diese Methodik erlaubt es, die Bedeutung des Energieeintrages für die LIPSS Bildung abschließend zu bewerten (optischer Energieeintrag \leftrightarrow Selbstorganisation).

Oberflächenfunktionalisierung durch LIPSS

Um die Bedeutung der Entstehungsmechanismen von Laser-induzierten periodischen Oberflächenstrukturen (LIPSS, Ripples) und ihrer Kontrolle für die Nanostrukturierung weiter zu motivieren, wird im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über die Anwendbarkeit der LIPSS gegeben. Derzeit gibt es verschiedene internationale Arbeitsgruppen, welche praktische Anwendungen von LIPSS im industriellen und biomedizinischen Bereich untersuchen [5, 33–46, 59]. Einige Beispiele werden anhand der folgenden Abbildungen 0.2 und 0.3 erklärt.

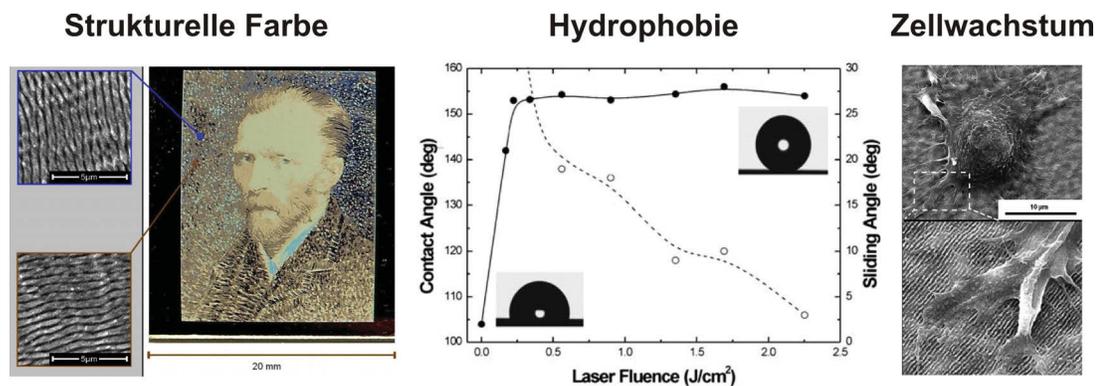


Abb. 0.2: Beispiele für verschiedene Anwendungsgebiete der LIPSS (links: strukturelle Farbe [5], mittig: Hydrophobie [39] und rechts: Zellwachstum [45]).

Strukturelle Farbe Durch Nanostrukturierung mit LIPSS lassen sich Oberflächen ohne den Einsatz von Chemie einfärben. Der Effekt basiert auf Beugung und Interferenz an den gitterartigen Strukturen, ähnlich den Farben auf Schmetterlingsflügeln [60]. Verschiedene LIPSS Perioden und ihre Ausrichtung ermöglichen eine gezielte Kontrolle der optischen Eigenschaften, so daß durch geeignete Beleuchtungs- und Beobachtungsbedingungen der gewünschte Farbeffekt entsteht. Abbildung 0.2 (links) zeigt ein Anwendungsbeispiel von Dusser et al. [5]. Durch unterschiedliche Orientierung der LIPSS (siehe Detailaufnahmen ganz links) in verschiedenen Bereichen einer Stahloberfläche entsteht ein gefärbtes optisches Bild von „van Gogh“. Der Färbungseffekt kann im Extremfall zur fast vollständigen

Absorption führen. Dies ist für laserstrukturiertes Silizium unter dem Begriff „black silicon“ bekannt [59].

Hydrophobie, Hydrophilie Weiterhin lassen sich durch Nanostrukturierung mit LIPSS gezielt die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche manipulieren [36–39]. Der Begriff „Hydrophobie“ stammt aus dem Altgriechischen und bedeutet wörtlich „wassermeidend“. Derartige Oberflächen sind wasserabweisend. Der gegensätzliche Begriff „Hydrophilie“ (ebenfalls altgriechisch) hingegen bedeutet „wasserliebend“. Er impliziert eine leichte Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser. Ein quantitatives Maß der Benetzbarkeit ist der sogenannte Kontaktwinkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und der zu benetzenden Grenzfläche eines Festkörpers. Oberflächen mit einem Kontaktwinkel kleiner als 90° werden als „hydrophil“ bezeichnet. Ist der Kontaktwinkel größer als 90° , handelt es sich um eine „hydrophobe“ Oberfläche. Abbildung 0.2 (mittig) zeigt exemplarisch ein Ergebnis von Zorba et al. [39] für die Kontrolle der Benetzungseigenschaften durch Oberflächenstrukturierung von Silizium. Hier ist der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der zur Bearbeitung verwendeten Laserfluenz dargestellt (Graph in der Mitte, linke Skala). Für eine unbestrahlte und somit unstrukturierte Oberfläche wurde ein Kontaktwinkel von $\sim 100^\circ$ bestimmt und die Oberfläche ist leicht hydrophob. Dies ist durch einen Wassertropfen im linken unteren Teil des Graphen dargestellt. Für die mittels fs-Laserpulsen nanostrukturierten Oberflächen ist ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels auf $\sim 155^\circ$ zu erkennen und die Oberfläche ist hydrophob. Dies ist durch den Wassertropfen im oberen rechten Teil des Graphen visualisiert.

Zellwachstum Eine weitere zukunftsweisende Anwendung der LIPSS findet sich im biomedizinischen Bereich. Hier werden die Nanostrukturen zur Optimierung des Zellwachstums auf Materialien für medizinische Implantate genutzt [45, 46]. Ein Beispiel von Wallat et al. [45] ist im rechten Teil der Abbildung 0.2 illustriert. Die obere Aufnahme zeigt beispielhaft eine Zelle, die auf einer nanostrukturierten Siliziumoberfläche kultiviert wurde. In der vergrößerten Aufnahme (unten) sind die LIPSS unterhalb der Zelle deutlich zu erkennen.

Tribologie In der Industrie besteht ein starkes Interesse an der gezielten Kontrolle der Reibeigenschaften von Festkörperoberflächen. Die wissenschaftliche Beschreibung von Reibung und Verschleiß ist unter dem Begriff Tribologie (griechisch: Reibungslehre) bekannt. Derzeit verfolgen mehrere Arbeitsgruppen das Ziel einer tribologischen Charakterisierung von fs-LIPSS [40–44]. Für verschiedene, technisch relevante Werkstoffe [z.B. Siliziumkarbid, diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC), Stahl (100Cr6), Titanlegierung (Ti6Al4V)] konnte durch die Laser-induzierte Nanostrukturierung eine effektive Reduktion des Reibungskoeffizienten erreicht werden.

Abbildung 0.3 zeigt repräsentativ eigene Ergebnisse zur tribologischen Untersuchung von LIPSS auf einer Titanlegierung (Ti6Al4V), die in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt

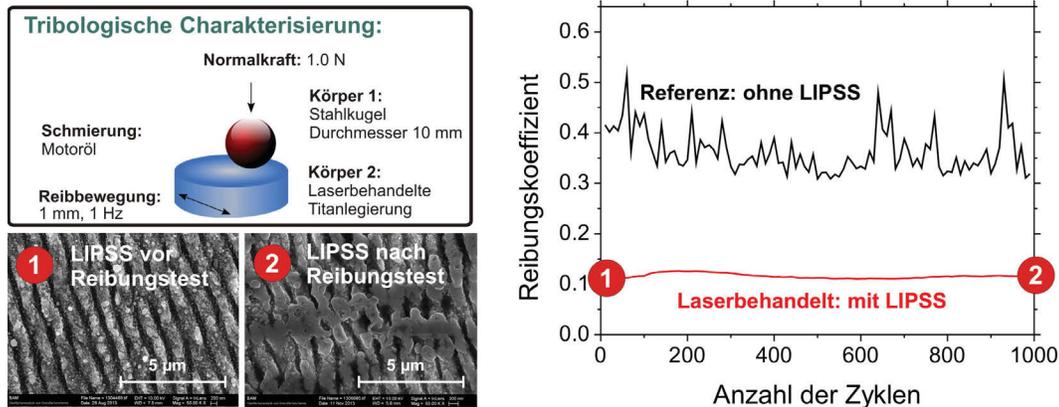


Abb. 0.3: Schematische Darstellung der tribologischen Charakterisierung mittels „oszillierender Gleitbeanspruchung“ (links oben). Resultierende LIPSS vor (1) und nach (2) Reibungstests (links unten) und Reibungskoeffizient in Abhängigkeit der Reibzyklenzahl (rechts) Ti6Al4V Oberfläche (Referenz, schwarze Kurve) und eine nanostrukturierte Oberfläche (rote Kurve). Bereits veröffentlicht in [42].

für Materialforschung und -prüfung erzielt wurden [42]. Als Charakterisierungsmethode wurde hier die sogenannte „oszillierende Gleitbeanspruchung“ verwendet. Das Prinzip dieser Methode ist im linken oberen Teil der Abbildung 0.3 illustriert. Eine Stahlkugel wird mit einer definierten Normalkraft (1.0 N) auf den Probekörper gedrückt und es wird eine 1 mm weite Reibbewegung bei einer Frequenz von 1 Hz insgesamt 1000-fach wiederholt. Als Schmiermittel im Reibkontakt wird kommerzielles Motoröl genutzt. Eine Detailaufnahme aus dem Zentrum der resultierenden Verschleißspur ist in der rechten rasterelektronischen Aufnahme (2) der Abbildung dargestellt. Als Referenz wird links (1) die unbeanspruchte, mit LIPSS strukturierte Oberfläche vor Durchführung der Reibungstests gezeigt. Der direkte Vergleich zeigt, daß die LIPSS durch die oszillierende Gleitbeanspruchung nur minimal geschädigt und größtenteils noch erkennbar sind. Der rechte Graph in Abbildung 0.3 zeigt den zugehörigen Verlauf des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reibzyklenanzahl für eine unstrukturierte/polierete Ti6Al4V Oberfläche (Referenz, schwarze Kurve) und eine nanostrukturierte Oberfläche (rote Kurve). Es ist eine signifikante Reduktion des Reibungskoeffizienten der mit LIPSS strukturierten Probe gegenüber der unbestrahlten Oberfläche um mehr als einen Faktor Zwei zu erkennen. Dies unterstreicht den positiven Effekt der LIPSS für tribologische Anwendungen.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Laser-Material Wechselwirkungen

In diesem Kapitel werden die fundamentalen Mechanismen der involvierten fs-Laser-Materialwechselwirkung zusammengefasst präsentiert, um ein grundlegendes Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu ermöglichen. Hierbei sind insbesondere nichtlineare Absorptionseffekte zusammen mit möglichen Kanälen der nachfolgenden Energielaxation und deren materialabhängige Zeitskalen von Interesse.

Allgemein können die Wechselwirkungsmechanismen anhand der interagierenden Anteile folgendermaßen klassifiziert werden:

- Photon-Elektron Wechselwirkung
- Elektron-Elektron Wechselwirkung
- Elektron-Phonon Wechselwirkung
- Phonon-Phonon Wechselwirkung

Abb. 1.1 zeigt exemplarisch die relevanten Energieeinkopplungs- und Relaxationsmechanismen eines typischen Halbleiters oder Dielektrikums. Zuerst erfolgt die Laseranregung über die Wechselwirkung der Photonen (Einzelphotonenenergie E_{photon}) mit den gebundenen Elektronen des Festkörpers. Abhängig vom bestrahlten Material und seinen optischen Eigenschaften kann die Energieeinkopplung der Laserstrahlung linear erfolgen, wenn die Bandlückenenergie (E_{gap}) des Materials kleiner oder gleich der Einzelphotonenenergie ist:

$$E_{\text{gap}} \leq E_{\text{photon}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Hierin ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und λ die Laserwellenlänge. Die Bandlückenenergie gibt die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsbandkante eines Festkörpers an. In stark absorbierenden Materialien wie Metallen wird die Laserstrahlung fast ausschließlich durch „quasi-freie“ Elektronen im Leitungsband linear absorbiert. In schwach absorbierenden Materialien ($E_{\text{gap}} > E_{\text{photon}}$) wie Dielektrika oder Halbleitern hingegen sind nichtlineare Absorptionsprozesse notwendig (oder Defektzustände in der Bandlücke), da die Einzelphotonenenergie nicht ausreicht, um die Bandlücke zu überwinden. Durch ausreichend hohe Intensitäten, die bei fs-Bestrahlung leicht erreicht werden können, treten nichtlineare Absorptionseffekte auf, wie z.B. Multiphotonenabsorption. Darunter versteht man Prozesse, bei denen mehrere Photonen gleichzeitig

absorbiert werden und die Energie zur Ionisation liefern. Unter Ionisation versteht man in diesem Zusammenhang die Erzeugung eines Elektron-Loch Paares. Wird durch lineare oder nichtlineare (Interband-)Absorption ein freies Elektron im Leitungsband erzeugt, kann dieses seine Energie in Form von Relaxations- und Rekombinationsprozessen (strahlend oder nicht strahlend) wieder abgeben. Außerdem können hohe Laserintensitäten dazu führen, daß diese „Seed“ Elektronen im elektromagnetischen Feld des Laserstrahls weiter beschleunigt werden und in Anwesenheit eines Festkörnergitters zusätzliche Energie aufnehmen können. Dieser Effekt wird als „Free-carrier-absorption“ bzw. „inverse Bremsstrahlung“ bezeichnet. Ist die so gewonnene kinetische Energie des Leitungselektrons größer als die Bandlücke,

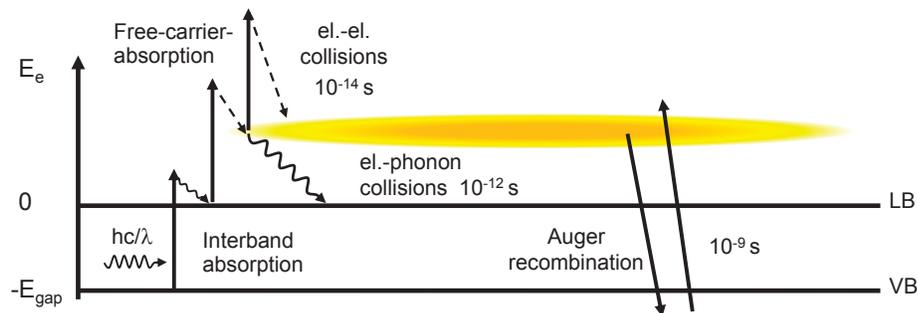


Abb. 1.1: Schema der Energieeinkopplungs- und Relaxationsmechanismen eines typischen Halbleiters/Dielektrikums (nach Ref. [61], die Zeitskalen beziehen sich auf einen typischen Halbleiter).

kann es diese durch Stöße an ein Valenzbandelektron weitergeben (Elektron-Elektron Wechselwirkung). Dies wird als „impact ionization“ bezeichnet und geschieht üblicherweise auf Zeitskalen im Bereich von 10 fs bis 1 ps [62]. Durch diese Stoßionisation steigt die Anzahl freier Elektronen im Leitungsband lawinenartig an und es bildet sich ein dichtes Elektronenplasma (gelb angedeutet in Abb. 1.1). Die Kombination aus „Free-carrier-absorption“ und Stoßionisation wird daher als „Avalancheionisation“ bezeichnet.

Nach einem kurzzeitigen Ungleichgewicht thermalisieren die Elektronen untereinander und wechselwirken mit dem Phononsystem des Festkörpers (Festkörnergitter). Bei diesen Elektron-Phonon Wechselwirkungsprozessen findet ein Energieübertrag zwischen den angeregten Elektronen und dem Festkörnergitter auf typischen Zeitskalen von 1 bis 100 ps statt [62].

Auf einer Zeitskala von Nanosekunden bis Mikrosekunden breitet sich die an der Oberfläche derart deponierte Energie durch Wärmediffusion in das Volumen des Festkörpers aus (Phonon-Phonon Wechselwirkung). Die vollständige Prozesskette:

Erzeugung von „Seed“ Elektronen (z.B. durch Multiphotonenabsorption) → Erzeugung zusätzlicher freier Elektronen durch Stoßionisation und nachfolgender Elektronen Avalanche → Energiedeposition in das Elektronenplasma bzw. das Festkörnergitter bis eine kritische

Ladungsträgerdichte N_{krit} ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [62]) im Leitungsband überschritten wird, bezeichnet man als optischen Durchbruch bzw. „Laser-induced breakdown“.

Dynamik der laserangeregten Ladungsträgerdichte im Leitungsband Die zeitliche Dynamik der laserangeregten Ladungsträgerdichte N_e im Leitungsband schwach absorbierender Festkörper ($E_{\text{photon}} < E_{\text{gap}}$) kann allgemein durch eine nichtlineare partielle Differentialgleichung mathematisch beschrieben werden [63, 64]:

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \underbrace{\nabla(k_B T_e \mu_e \nabla N_e)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{G_e}_{\text{Erzeugung}} - \underbrace{R_e}_{\text{Rekombination}} \quad (1.2)$$

Zu dieser tragen drei Terme bei. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die temperaturabhängige Diffusion der Ladungsträger (T_e : Elektronentemperatur, μ_e : Elektronenmobilität, k_B : Boltzmannkonstante), der zweite die optische Erzeugung und der dritte Rekombinationseffekte.

Die optische Erzeugungsrate der Ladungsträger ergibt sich mit der Laserintensität $I(t)$ unter Berücksichtigung von Multiphotonenabsorption (MPA) und nachfolgender Avalancheionisation (AI) zu [65]:

$$G_e = \underbrace{\sum_m \sigma_m \cdot I^m}_{\text{MPA}} + \underbrace{\delta \cdot I \cdot N_e}_{\text{AI}} \quad (1.3)$$

σ_m im ersten Term der Gleichung beschreibt den Absorptionskoeffizienten für einen m-Photonenabsorptionsprozess. Der zweite Term der Gleichung beschreibt die Ladungsträgererzeugung durch Avalancheionisation, mit dem Avalanchekoeffizienten δ . Abhängig vom Material und dem zeitlichen Intensitätsverlauf unterscheiden sich die Beiträge durch MPA und AI [62]. Mit einer Erweiterung dieses Modells wurde z.B. für Laserbestrahlung von SiO_2 abgeschätzt, daß Stoßionisation erst nach etwa 100 fs einen signifikanten Beitrag zur Ladungsträgerdichte im Leitungsband liefert. Avalancheionisation dominiert erst nach etwa 1,5 ps (bei ähnlichen Bestrahlungsintensitäten, wie im Rahmen dieser Arbeit verwendet) [66]. Für Laserintensitäten oberhalb von $10^{13-14} \text{ W/cm}^2$ beschreibt die Multiphotonenabsorption alleine den Ionisationsprozess nicht mehr adäquat. Bei so hohen Intensitäten erreicht das elektrische Feld der Laserstrahlung die gleiche Größenordnung wie die des inneren elektrischen Feldes eines Atoms. Infolgedessen wird Tunnelionisation zum dominierenden Absorptionsprozess [62]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit und der darin verwendeten Intensitäten spielt die Tunnelionisation allerdings keine relevante Rolle und wird hier nicht näher diskutiert.

Die involvierten Rekombinationsprozesse (Gl. 1.2) können entweder „strahlend“ oder „nicht strahlend“ erfolgen. Ein Elektron rekombiniert „strahlend“ unter Aussendung eines Photons mit entsprechender Energie ($E_{\text{photon}} \sim E_{\text{gap}}$). In Halbleitern ist ein wichtiger „nicht

strahlender“ Rekombinationsprozess die Augerrekombination. Hierunter versteht man die Rekombination eines Leitungsbandelektrons mit einem Loch bei gleichzeitiger (strahlungsloser) Aufnahme der freiwerdenden (potentiellen) Energie durch ein weiteres Elektron aus dem Leitungsband. Dieses gewinnt hierdurch zusätzliche kinetische Energie. Da es sich hierbei um einen Dreiteilchenprozess handelt, ist die Augerrekombination erst für hohe lasergenerierte Ladungsträgerdichten im Leitungsband relevant und ihre Wahrscheinlichkeit skaliert mit N_e^3 .

In SiO_2 ist ein anderer wichtiger Inter-Puls Energielaxationsprozess die ultraschnelle Erzeugung von „Self-Trapped Excitons (STE)“, welche die Vorläufer zeitlich stabiler Farbzentren darstellen [67]. Unter einem Exziton versteht man in diesem Zusammenhang ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Durch Absorption eines Photons [oder mehrerer (m) Photonen, MPA] mit einer Gesamtenergie größer als die Bandlückenenergie [$(m \cdot E_{\text{Photon}} > E_{\text{gap}}$] entsteht zunächst ein freies Elektron-Loch-Paar. Bei der Bildung von Exzitonen reduziert sich diese Energie dann um deren Bindungsenergie [68]. Die Bildung eines solchen gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton), dessen diskrete Energiezustände unterhalb der Leitungsbandkante und somit innerhalb der Bandlücke liegen, ist schematisch im linken Teil von Abb. 1.2 illustriert [69]. Die starke (laserinduzierte) Anregung von Elektronen aus dem

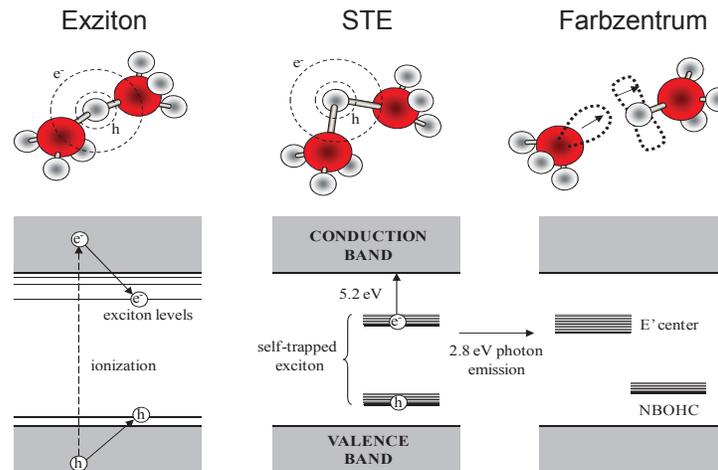


Abb. 1.2: Schema der STE („Self-Trapped Exciton“) Erzeugung in $a\text{-SiO}_2$, aus Referenz [69].

Valenzband kann zu einer starken lokalen Verzerrung des Festkörperrgitters führen. Durch diese Gitterdeformation entsteht ein lokales elektrisches Feld, durch das die Exzitonen über Coulombwechselwirkung immobilisiert werden. Dieser Prozess wird als „Self-Trapping“ und die gefangenen Exzitonen als „Self-Trapped Excitons“ bezeichnet. Abb. 1.2 (mittig) zeigt schematisch die Transformation der lasergenerierten Ladungsträger in STE's [69]. Für kleine und moderate Anregungsgrade geschieht dies innerhalb ~ 150 fs [70, 71]. Der energetische Zustand eines STE in $a\text{-SiO}_2$ liegt etwa 5,2 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Innerhalb von einigen 100 ps [72] können die metastabilen STE's in permanente

Farbzentren zerfallen (engl. „Colour Centers“). Solche Defekte sind hier zum Beispiel „E’ Center“ (nicht abgesättigte Silizium-Bindung) oder sogenannte „Non-Bridging Oxygen Hole Center, NBOHC“ (nicht abgesättigte Sauerstoff-Bindung) [73], wie in Abb. 1.2 (rechts) dargestellt.

Zwei-Temperatur Modell Zur theoretischen Beschreibung der Laser-Materialwechselwirkung für stark absorbierende Materialien mit ultrakurzen Laserpulsen im Femtosekundenbereich hat sich das sogenannte Zwei-Temperatur Modell als geeignet erwiesen [74]. Für ultrakurze Laserpulse ist die optische Anregungsdauer (τ) bedeutend kürzer als die Elektron-Phonon Wechselwirkungsdauer ($\tau \ll \tau_{e-ph}$). Infolgedessen entsteht unmittelbar nach der Anregung ein „heißes Elektronengas“. Das transiente Nicht-Gleichgewicht zwischen den laserangeregten Elektronen und dem Festkörpergitter kann durch die jeweiligen Temperaturen T_e und T beschrieben werden. Das Zwei-Temperatur Modell beschreibt die genannten Prozesse mathematisch durch einen Satz gekoppelter partieller Differentialgleichungen [62]:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k_g \nabla T) + \gamma(T_e - T) \quad (1.4)$$

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \underbrace{\nabla(k_e \nabla T_e)}_{\text{Wärmediffusion}} - \underbrace{\gamma(T_e - T)}_{\text{e-ph Kopplung}} + \underbrace{Q_e}_{\text{optische Anregung}} \quad (1.5)$$

Gleichung 1.4 und Gleichung 1.5 beschreiben jeweils die zeitliche Änderung der Temperatur des Festkörpergitters bzw. des Elektronengases mittels der zugehörigen spezifischen Wärmekapazitäten [C (Festkörpergitter) und C_e (Elektronen)] und der zeitlichen Änderung der Temperatur $\frac{\partial T}{\partial t}$. Der erste Term nach dem Gleichheitszeichen beschreibt für Phononen bzw. Elektronen die Wärmediffusion in das umliegende Material. Darin gibt k_g bzw. k_e die jeweilige Wärmeleitfähigkeit an. Der zweite Term auf der rechten Seite beider Gleichungen beschreibt den Energietransfer zwischen dem Elektronensystem und dem Festkörpergitter über eine Elektron-Phonon Kopplungskonstante γ . Die Laseranregung des Elektronensystems wird durch den optischen Anregungsterm Q_e berücksichtigt, der vom materialspezifischen Absorptionsmechanismus abhängt.

1.2 LIPSS: Modelle zur räumlich modulierten Energieeinkopplung

Der grundlegende physikalische Mechanismus der zu einer räumlich modulierten Energieeinkopplung und konsequenterweise zu einem modulierten Materialabtrag führt (LIPSS), ist ein aktiver Bereich der aktuellen wissenschaftlichen Forschung und bisher nicht abschließend geklärt. Typischerweise werden nach Bestrahlung unterschiedlicher Festkörper mit fs-Laserpulsen zwei verschiedene LIPSS Typen beobachtet. Der erste Typ, die sogenannten

LSFL („Low Spatial Frequency LIPSS“) zeichnen sich durch eine Periode nahe der Bestrahlungswellenlänge ($\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda$) aus. Für stark absorbierende Materialien sind diese zumeist senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung ausgerichtet. Es ist allgemein akzeptiert, daß diese LSFL durch optische Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit einer durch den Laserpuls erzeugten elektromagnetischen Oberflächenwelle („Surface Electromagnetic Wave“, SEW) entstehen [1, 12]. Letzteres kann z.B. ein Oberflächenplasmon („Surface Plasmon Polariton“, SPP) [1, 15, 75] einschließen. Dabei wird die einfallende Laserstrahlung durch Streuung an der mikroskopisch rauhen Oberfläche teilweise in eine SEW und möglicherweise in ein SPP transformiert. Interferenz führt zu einer räumlich modulierten Energieeinkopplung ins Material, welche nachfolgend durch Ablation zu topographischen Änderungen des Oberflächenprofils führt.

Der zweite Typ, die sogenannten HSFL („High Spatial Frequency LIPSS“) weisen deutlich kleinere Perioden auf ($\Lambda_{\text{HSFL}} \ll \lambda$) und werden überwiegend für transparente Materialien beobachtet. Ihre Ausrichtung ist materialabhängig an die Polarisation der Strahlung gekoppelt und ist entweder parallel oder senkrecht dazu orientiert [49]. Für die HSFL existiert derzeit keine allgemeingültige Theorie. Ihre Entstehungsmechanismen werden kontrovers in der Literatur diskutiert. Als mögliche Ursachen wurden nichtlineare Frequenzkonversion (z.B. SHG, „Second Harmonic Generation“) [14, 25], spezifische Plasmonenmoden („nanoplasmonic excitation“) [53] oder „Selbstorganisation“ [30] postuliert.

Die ursprüngliche Idee der Interferenz aus SEW und einfallender Laserstrahlung als Ursache der LIPSS (LSFL) wurde bereits 1973 von Emmony et al. vorgeschlagen [12] und später von anderen Gruppen angewendet, erweitert und optimiert [1, 20, 76]. Darauf basierend entwickelten Sipe et al. 1983 [1] einen mathematischen Formalismus zur Beschreibung der inhomogenen Energiedeposition in das bestrahlte Material. Diese wegweisende/innovative Theorie schließt auch die mögliche Anregung von Oberflächenplasmonen (SPP's) mit ein, welche im späteren Verlauf dieses Abschnitts genauer erläutert werden.

„efficacy factor“ Theorie (Sipe et al. [1]) Mittels dieses theoretischen Ansatzes ist es möglich, eine skalare Funktion $\eta(\mathbf{k})$ - den sogenannten „*efficacy factor*“- zu berechnen. Diese Funktion gibt an, mit welcher Effizienz eine raue Oberfläche Energie bei bestimmten LIPSS Wellenvektor-Werten (\mathbf{k} , mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\Lambda$) absorbieren kann. Der „*efficacy factor*“ η ist abhängig von Laserbestrahlungsparametern (Wellenlänge λ , Einfallswinkel θ), von Materialparametern (dielektrische Funktion ϵ) und weiteren Parametern der bestrahlten Oberfläche (Rauheit, beschrieben durch den „Formfaktor“ s und den „Füllfaktor“ F ; genaue Definition siehe [1]). Abbildung 1.3 zeigt schematisch die Laserbestrahlung einer rauhen Oberfläche mit s - oder p -polarisierter Strahlung unter einem Einfallswinkel θ .

Hierbei ist \mathbf{k}_L der Wellenvektor der Laserstrahlung (mit $|\mathbf{k}_L| = \frac{2\pi}{\lambda}$), welcher eine Komponente parallel zur bestrahlten Oberfläche \mathbf{k}_i (mit $|\mathbf{k}_i| = \mathbf{k}_L \sin \theta$) hat. Die Rauheit der Oberfläche wird durch das Amplitudenspektrum ihrer Raumfrequenzen $b(\mathbf{k})$ beschrieben. Für eine

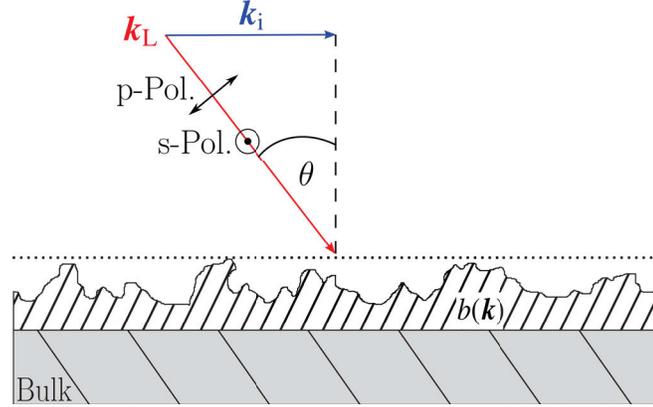


Abb. 1.3: Laserbestrahlung einer rauhen Oberfläche mit s - oder p -polarisierter Strahlung [Wellenvektor der Laserstrahlung \mathbf{k}_L , Komponente \parallel zur Oberfläche \mathbf{k}_i , Einfallswinkel θ , Oberflächenrauheit $b(\mathbf{k})$] nach [1].

Oberfläche mit einer gleichmäßigen Rauheit ist $b(\mathbf{k})$ typischerweise eine sich langsam ändernde Funktion ohne ausgeprägte Peaks. Die inhomogene Absorption $A(\mathbf{k})$ der Energie im laserbestrahlten Material ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$A(\mathbf{k}) \propto \eta(\mathbf{k}, \mathbf{k}_i) \times |b(\mathbf{k})| \quad (1.6)$$

Die skalare Antwortfunktion des Materials η hingegen kann für bestimmte Wellenvektoren der Oberfläche \mathbf{k} scharfe Peaks (Maxima oder Minima) aufweisen. Die \mathbf{k} -Werte dieser sogenannten „LIPSS Features“, welche im zweidimensionalen Frequenzraum üblicherweise sichelförmig sind, bestimmen dann die räumlichen Perioden der hier entstehenden LIPSS. Das Fourierspektrum der Oberfläche $b(\mathbf{k})$ kann bei diesen Raumfrequenzen analoge Peaks aufweisen, sobald LIPSS entstanden sind. Dies wiederum bedeutet, daß die Energieeinkopplung durch Multipulsbestrahlung wesentlich effektiver erfolgen kann. Dieser Feedbackmechanismus ist in der „efficacy factor“-Theorie jedoch nicht enthalten. Zum Vergleich der theoretischen Vorhersagen der „efficacy factor“-Theorie mit experimentellen Daten wurden folgende, von Bonse [20] auf Basis der Theorie nach Sipe [1] vereinfachte Gleichungen verwendet:

$$\eta(\mathbf{k}, \mathbf{k}_i) = 2\pi |w(\mathbf{k}_+) + w^*(\mathbf{k}_-)| \quad (1.7)$$

definiert mathematisch den „efficacy factor“. Für die beiden Fälle s - oder p -polarisierter Strahlung, welche unter einem Winkel θ mit einer Vektorkomponente \mathbf{k}_i einfällt (vergl. Abb. 1.3) ist die komplexe Funktion w gegeben als:

$$w(\mathbf{k}_\pm, s\text{-pol.}) = \left[h_{ss}(k_\pm) (\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{y}})^2 + h_{kk}(k_\pm) \times (\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{x}})^2 \right] \gamma_i |t_s(\mathbf{k}_i)|^2, \quad (1.8a)$$

oder

$$\begin{aligned}
 w(\mathbf{k}_\pm, p\text{-pol.}) = & \left[h_{ss}(k_\pm)(\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{x}})^2 + h_{kk}(k_\pm) \times (\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{y}})^2 \right] \gamma_t |t_x(\mathbf{k}_i)|^2 \\
 & + h_{kz}(k_\pm) \times (\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{y}}) \gamma_z \epsilon t_x^*(\mathbf{k}_i) t_z(\mathbf{k}_i) + h_{zk}(k_\pm) \\
 & \times (\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{y}}) \gamma_t t_x(\mathbf{k}_i) t_z^*(\mathbf{k}_i) + h_{zz}(k_\pm) \gamma_z \epsilon |t_z(\mathbf{k}_i)|^2
 \end{aligned} \tag{1.8b}$$

mit den inneren Produkten:

$$(\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{y}}) = (\sin \theta \pm \kappa_y) / \kappa_\pm \tag{1.9}$$

und

$$(\hat{\mathbf{k}}_\pm \cdot \hat{\mathbf{x}}) = \kappa_x / \kappa_\pm \tag{1.10}$$

Darin wurde die Definition $\kappa_\pm = \sqrt{\kappa_x^2 + (\sin \theta \pm \kappa_y)^2}$ verwendet. Zusätzlich wurden alle Längenangaben mit dem Faktor $\lambda/(2\pi)$ normiert. Infolgedessen wird der dimensionslose LIPSS Wellenvektor $\kappa = k \times \lambda/(2\pi) \equiv \lambda/\Lambda$ im Folgenden benutzt. Zusammen mit der wellenlängenabhängigen komplexwertigen dielektrischen Funktion ϵ können die Hilfsfunktionen h_{ss} , h_{kk} , h_{kz} , h_{zk} und h_{zz} aus Gleichungen 1.8a und 1.8b folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$h_{ss}(\kappa_\pm) = \frac{2i}{\sqrt{1 - \kappa_\pm^2} + \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}, \tag{1.11}$$

$$h_{kk}(\kappa_\pm) = \frac{2i \sqrt{(1 - \kappa_\pm^2)(\epsilon - \kappa_\pm^2)}}{\epsilon \sqrt{1 - \kappa_\pm^2} + \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}, \tag{1.12}$$

$$h_{kz}(\kappa_\pm) = \frac{2i \kappa_\pm \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}{\epsilon \sqrt{1 - \kappa_\pm^2} + \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}, \tag{1.13}$$

$$h_{zk}(\kappa_\pm) = \frac{2i \kappa_\pm \sqrt{1 - \kappa_\pm^2}}{\epsilon \sqrt{1 - \kappa_\pm^2} + \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}, \tag{1.14}$$

$$h_{zz}(\kappa_\pm) = \frac{2i \kappa_\pm^2}{\epsilon \sqrt{1 - \kappa_\pm^2} + \sqrt{\epsilon - \kappa_\pm^2}}, \tag{1.15}$$

Die komplexwertigen Funktionen t_s , t_x und t_z sind gegeben durch:

$$t_s(\mathbf{k}_i) = \frac{2 |\cos \theta|}{|\cos \theta| + \sqrt{\epsilon - (\sin \theta)^2}}, \tag{1.16}$$

$$t_x(\mathbf{k}_i) = \frac{2 \sqrt{\epsilon - (\sin \theta)^2}}{\epsilon |\cos \theta| + \sqrt{\epsilon - (\sin \theta)^2}}, \tag{1.17}$$

und

$$t_z(\mathbf{k}_i) = \frac{2 \sin \theta}{\epsilon |\cos \theta| + \sqrt{\epsilon - (\sin \theta)^2}} \quad (1.18)$$

Die Oberflächenrauheit ist über die Faktoren γ_t und γ_z mithilfe zweier Parameter, dem „Formfaktor“ s und dem „Füllfaktor“ F beschrieben:

$$\gamma_t = \frac{\epsilon - 1}{4\pi \left\{ 1 + \left(\frac{1}{2}\right) (1 - F)(\epsilon - 1) [G(s) - R \times H(s)] \right\}}, \quad (1.19)$$

$$\gamma_z = \frac{\epsilon - 1}{4\pi \{ \epsilon - (1 - F)(\epsilon - 1) [G(s) + R \times H(s)] \}}, \quad (1.20)$$

mit $R = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 1)$ und den skalaren Funktionen

$$G(s) = \sqrt{s^2 + 1} - s, \quad (1.21)$$

und

$$H(s) = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\sqrt{s^2 + 4} + s \right) - \sqrt{s^2 + 1}. \quad (1.22)$$

In Sipe's Theorie repräsentiert der Füllfaktor F den Anteil der Oberfläche, der mit Streuzentren bedeckt ist [1]. Je größer der Wert für F , desto dichter sind die Streuzentren räumlich angeordnet. Die Standardparameter des Formfaktors und des Füllfaktors betragen $s = 0,4$ und $F = 0,1$ [1, 15, 25, 77]. Der Standardformfaktor $s = 0,4$ beschreibt flächig angeordnete sphärische Streuzentren [1]. Auf Basis dieser Theorie ist es möglich, den „efficacy factor“ als Funktion der normierten Wellenvektorkomponenten κ_x, κ_y für gegebene Bestrahlungsparameter (θ , λ und Polarisationsrichtung) für ein bestimmtes Material (beschrieben durch dielektrische Funktion ϵ und die Eigenschaften der Oberflächenrauheit s und F) quantitativ zu berechnen. Zum Vergleich dieser LIPSS Theorie mit Experimenten, wurde der „efficacy factor“ für alle untersuchten Materialien für die gegebenen experimentellen Parameter ($\theta = 0^\circ$) jeweils die Orientierungen parallel (x) bzw. senkrecht (y) zum Polarisationsvektor der Laserstrahlung berechnet, so daß eine zweidimensionale „efficacy factor“ $\eta(\kappa_x, \kappa_y)$ Darstellung entsteht.

Erweiterung der „efficacy factor“ Theorie (Sipe-Drude Modell) Bedingt durch die kurzen fs-Pulsdauern kann ein starker Ungleichgewichtszustand zwischen dem Elektronensystem und dem Festkörpergitter entstehen, der die optischen Eigenschaften des Festkörpers (ϵ) transient verändert. Da dies nicht in der „efficacy factor“ Theorie von Sipe enthalten ist, wurde diese von Bonse et al. durch ein Drude Modell [15, 25] ergänzt, das den Einfluss der Ladungsträgerdichte N_e berücksichtigt. Die dielektrische Funktion ϵ des angeregten

Materials wird dann durch $\epsilon^* = \epsilon + \Delta\epsilon_{\text{Drude}}$ beschrieben. Darin ist $\epsilon = n^2$ die komplexe dielektrische Funktion des nichtangeregten Materials mit einem Brechungsindex $n = n_{\text{real}} + in_{\text{im}}$. Hier ist n_{real} der Realteil des Brechungsindex und n_{im} der Imaginärteil des Brechungsindex (Extinktionskoeffizient). Der zusätzliche Drude Term ist gegeben durch [78]:

$$\Delta\epsilon_{\text{Drude}}(N_e) = -\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e^* \omega^2 (1 + \frac{i}{\omega \tau_D})} \quad (1.23)$$

Dieser Ausdruck kann durch Verwendung der Plasmafrequenz vereinfacht geschrieben werden. Die ladungsträgerdichteabhängige Plasmafrequenz ω_p ist definiert als $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$ (mit e - Elektronenladung, m_e^* - effektive optische Masse, ϵ_0 - dielektrische Permittivität des Vakuums). Die Drude Stoßzeit der laserangeregten Ladungsträger wird durch τ_D ausgedrückt und die Laserfrequenz wird durch ω beschrieben. Damit vereinfacht sich Gleichung 1.23 zu:

$$\Delta\epsilon_{\text{Drude}}(N_e) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 (1 + \frac{i}{\omega \tau_D})} \quad (1.24)$$

Mithilfe dieser Erweiterung der Sipe Theorie um das Drude Modell ist es möglich, den „efficacy factor“ für verschiedene Anregungsgrade des bestrahlten Materials zu berechnen und so die transiente Änderung der optischen Eigenschaften durch fs-Laserpulse zu berücksichtigen.

Ein weiterer Ansatz zur numerischen Berechnung der inhomogen absorbierten Energie stellt die sogenannte FDTD („Finite-Difference Time-Domain“) Methode dar. Diese wurde bereits im Jahr 1966 von Yee eingeführt [79] und wird seitdem erfolgreich zur numerischen Lösung der Maxwell Gleichungen verwendet. Die nach diesem Prinzip berechneten FDTD- η Maps von Skolski et al. [52] für eine laserbestrahlte Siliziumoberfläche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sipe-Drude Rechnungen für Silizium [15]. Weiterhin ist es mit diesem Ansatz möglich, zumindest qualitativ, einen Inter-Pulse Feedbackmechanismus zu berücksichtigen und auch Regionen unterhalb der Probenoberfläche zu adressieren [80].

Oberflächenplasmon Polaritonen (SPP) Durch die Bestrahlung eines Festkörpers mit fs-Laserpulsen entsteht ein laserinduziertes Elektronenplasma an der Oberfläche bei Ladungsträgerdichten im Bereich von $N_e \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Unter einem Plasma versteht man in der Festkörperphysik ein Medium mit gleicher Konzentration von negativen (Elektronen) und positiven (Ionen) Ladungen, welche kollektiv wechselwirken [68]. Es ist makroskopisch betrachtet neutral. Einer dieser Ladungstypen muss beweglich sein. Auf den Festkörper übertragen bedeutet dies, daß die Ionenrümpfe als unbeweglich angenommen werden, da diese gegenüber den Elektronen eine deutlich größere Masse haben. Kommt es (z.B. durch Laserstrahlung) zu einer Ladungsträgerverschiebung und somit zu einem lokalen Ungleichgewicht, so entstehen elektrische Felder, die dafür sorgen, daß sich die Elektronen in Richtung

des Gleichgewichtszustandes (Atomrümpfe) bewegen. Dadurch kann es zu einer kollektiven longitudinalen Oszillation des Elektronengases im Leitungsband kommen. Das Quant dieser Plasmaschwingung wird als Plasmon bezeichnet [68]. Unter einem Oberflächenplasmon versteht man eine kollektive Elektronendichteschwankung, welche sich evaneszent entlang einer metallisch \leftrightarrow dielektrischen Grenzschicht ausbreitet [81]. In einem Festkörper kann Licht mit elementaren Anregungszuständen (Exzitonen, Phononen, Plasmonen etc.) wechselwirken, die optisch aktiv sind. Hierzu zählen auch die Oberflächenplasmonen. Die resonante Kopplung mit Photonen wird als Oberflächenplasmon Polariton (SPP, „surface plasmon polariton“) bezeichnet [68, 81]. Abbildung 1.4 zeigt schematisch die Ausbildung eines SPP.

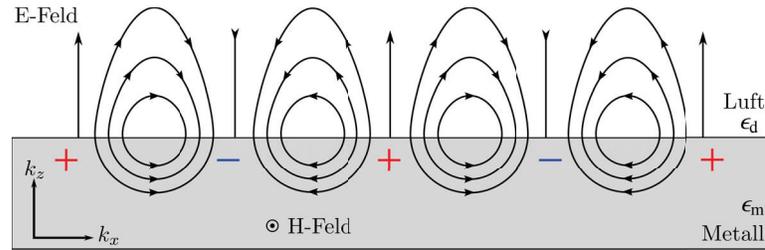


Abb. 1.4: Anregung eines Oberflächenplasmons (SPP, „surface plasmon polariton“) an einer Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum, nach [81].

Die Wellenlänge eines Oberflächenplasmons λ_{SP} ist gegeben durch [81]:

$$\lambda_{SP} = \frac{c}{\omega_{SP}} \left(\frac{\epsilon_{m,r} + \epsilon_d}{\epsilon_{m,r} \cdot \epsilon_d} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

Mit den jeweiligen dielektrischen Funktionen des Dielektrikums (Index: d) $\epsilon_d = \epsilon_{d,r} + i\epsilon_{d,im}$ und des Metalls (oder eines durch fs-Laserstrahlung hochangeregten Materials, in einem transienten metallischen Zustand) $\epsilon_m = \epsilon_{m,r} + i\epsilon_{m,im}$ (Index: m). Die zusätzlichen Indizes „r“ bzw. „im“ beziehen sich auf den Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Die Eigenfrequenz des Oberflächenplasmons ist durch ω_{SP} gegeben. Ist das dielektrische Medium Luft oder Vakuum ($\rightarrow \epsilon_d = 1$) vereinfacht sich Gleichung 1.25 zu:

$$\lambda_{SP} = \frac{c}{\omega_{SP}} \left(\frac{\epsilon_{m,r} + 1}{\epsilon_{m,r}} \right)^{1/2} \quad (1.26)$$

Zur Anregung eines SPP sind zusätzliche Anforderungen an die dielektrische Funktion geknüpft [81]:

$$\epsilon_{m,r} < 0 \quad (1.27)$$

$$|\epsilon_{m,r}| > \epsilon_d \quad (1.28)$$

und somit für Luft oder Vakuum:

$$\epsilon_{m,r} < -1 \quad (1.29)$$

Allerdings können SPP's auf einer ideal glatten Oberfläche nicht durch Licht angeregt werden, welches durch Luft oder Vakuum propagiert, denn die resonante Erzeugung von SPP's durch Licht benötigt einen zusätzlichen Kopplungsmechanismus zur Energieerhaltung [81]. Diese Kopplung kann zum Beispiel durch ein Gitter (auch in Form bereits entstandener LIPSS) oder durch vorhandene Oberflächenrauheiten (Defekte) realisiert werden. Solche durch Defekte initiierte SPP's können dann mit der einfallenden Laserstrahlung interferieren. Durch Multipulsfeedback können die Interferenzeffekte (modulierter Energieeintrag) weiter verstärkt werden, bis regelmäßige LIPPS entstehen.

2 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die experimentell angewandten Methoden dieser Arbeit vorgestellt. Der erste Abschnitt (2.1) des Kapitels gibt einen Überblick über die untersuchten Materialien und ihre relevanten physikalischen Eigenschaften. Der nachfolgende Abschnitt (2.2) präsentiert die verwendeten Lasersysteme und ihre Strahlparameter. Die letzten beiden Abschnitte befassen sich mit den Versuchsaufbauten (2.3) und den analytischen Methoden zur Quantifizierung der LIPSS Charakteristika (2.4).

2.1 Verwendete Materialien

Für die vorliegende Arbeit wurden drei repräsentative Materialien aus verschiedenen Materialklassen und mit sehr unterschiedlichen Bandlückenenergien E_{gap} ausgewählt. Der Energietransfer zwischen der Laserstrahlung und dem elektronischen System des Festkörpers erfolgt über Ein- oder Multiphotonenabsorption. Ausschlaggebend für die Ordnung der Absorption ist das Verhältnis der Einzelphotonenenergie $E_{\text{photon}} = h \cdot c / \lambda$ zur Bandlückenenergie des bestrahlten Materials (siehe Kapitel 1.1) und die Laserintensität.

Da die LIPSS Charakteristika stark materialabhängig sind, wurde jeweils ein Metall, ein Halbleiter und ein Dielektrikum untersucht. Bei der Auswahl standen die technische Relevanz zusammen mit einer sehr guten Dokumentation der Materialeigenschaften in der Literatur im Vordergrund. Die wichtigsten Eigenschaften der hier verwendeten Probenmaterialien (Titan, Silizium, Siliziumdioxid) und die Herstellerangaben sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Als repräsentatives Metall wurde kommerziell erhältliches polykristallines Titan ($E_{\text{gap}} = 0$ eV) der Firma MaTeck GmbH (Jülich, Deutschland) in Form eines Bleches mit einer Reinheit von 99,6 % verwendet. Die Proben wurden auf eine Größe von $10 \times 10 \times 1$ mm³ zugeschnitten und die Oberfläche einseitig mechanisch poliert. Allgemein ist die komplexe dielektrische Funktion eines Materials gegeben durch $\epsilon = n^2$ mit einem komplexwertigen Brechungsindex $n = n_{\text{real}} + i n_{\text{im}}$. Der Realteil des Brechungsindex von Titan beträgt $n_{\text{real}} = 2,87$. Zusammen mit dem Imaginärteil des Brechungsindex (Extinktionskoeffizienten) $n_{\text{im}} = 3,33$ ergibt sich die dielektrische Funktion von Titan zu $\epsilon(\text{Ti}) = -2,85 + i 19,1$ [82]. Für die Bestrahlungsexperimente mit einer Wellenlänge $\lambda = 800$ nm ($E_{\text{photon}} = 1,55$ eV) können im Titan ($E_{\text{gap}} = 0$ eV) Elektronen direkt über (lineare) Einphotonenabsorption angeregt werden.

Als halbleitendes Material wurden einseitig polierte einkristalline (111) Siliziumwafer mit einem indirekten Bandübergang bei $E_{\text{gap}} = 1,1$ eV [62] der Firma „Werk für Fernsehetelektronik“ (Berlin, Deutschland) selektiert. Die Standardwafer mit einer Dicke von $400 \mu\text{m}$

Material		Titan	Silizium	Siliziumdioxid
Vertrieb		MaTeck, Jülich	Werk f. Fernsehelekt., Berlin	CrysTec GmbH, Berlin
Struktur		<i>pc</i> -Ti	<i>c</i> -Si (111)	<i>a</i> -SiO ₂ (<i>c</i> -SiO ₂) amorph (0001)
Kristallorientierung				
Bandlückenenergie	E_{gap}	0 eV	1,12 eV	7,9 eV
Brechungsindex	n		$n = n_{\text{real}} + i n_{\text{im}}$	
Realteil, 800 nm	n_{real}	2,87	3,69	1,45 (1,54)
Imaginärteil, 800 nm	n_{im}	3,33	0,0065	0

Tabelle 2.1: Hersteller und Eigenschaften der verwendeten Materialien. Die Materialeigenschaften sind den Referenzen [82] und [62] entnommen.

wurden ebenfalls auf $10 \times 10 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Als Donator wurde in den verwendeten Wafern Phosphor mit einer Dotierungskonzentration (*n*-Dotierung) von $\approx 10^{18}$ Fremdatomen je cm^3 eingebracht. Der komplexe Wert der dielektrischen Funktion von Silizium beträgt $\epsilon(\text{Si}) = 13,64 + i 0,048$ [82] (mit $n_{\text{real}} = 3,692$ und $n_{\text{im}} = 0,0065$). Durch den indirekten Bandübergang im Silizium ist aufgrund der Impulserhaltung zusätzlich zur Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1,55 \text{ eV}$ ein Impulsübertrag Δk durch ein Phonon notwendig. Bei ausreichend hohen Laserintensitäten ist auch ein direkter Bandübergang bei $E_{\text{direkt}} = 3,38 \text{ eV}$ [82, 83] über Multiphotonenabsorption möglich.

Als dielektrisches Material wurde Siliziumdioxid (Probengröße: $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ oder $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) in zwei verschiedenen Kristallstrukturen gewählt. Für den überwiegenden Teil der Experimente wurde synthetisches Quarzglas (Fused Silica, Suprasil) der Firma Heraeus verwendet. Der Brechungsindex beträgt hier $n = n_{\text{real}} = 1,45$. Einige Einzelpulsmessungen wurden für kristallines SiO₂ bei einer Pulsdauer von $\tau = 150 \text{ fs}$ und einer Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ (Clark-MXR-System) durchgeführt. Dieses stand im späteren Verlauf der Arbeit nicht mehr zur Verfügung. Die optischen Eigenschaften (Brechungsindex n) von kristallinem ($n = n_{\text{real}} = 1,54$) gegenüber amorphem SiO₂ unterscheiden sich weniger als 10 %. In Siliziumdioxid SiO₂ (kristallin und amorph) werden mindestens 6 Photonen zur Überwindung der Bandlücke ($E_{\text{gap}} = 7,9 \text{ eV}$) benötigt, ausreichend hohe Peakintensitäten für Multiphotonenabsorption vorausgesetzt. Vergleichende Untersuchungen (hier nicht gezeigt) haben ergeben, daß sich amorphes und kristallines SiO₂ hinsichtlich der Parameterbereiche zur LIPSS Erzeugung und der resultierenden LIPSS Charakteristika nicht signifikant unterscheiden.

2.2 Verwendete Lasersysteme

Für die Experimente wurden drei kommerzielle Titan:Saphir Verstärkersysteme mit Pulsdauern im Bereich $30 \text{ fs} \leq \tau \leq 150 \text{ fs}$ verwendet. Da der Laser hier als Werkzeug verwendet wird, stehen die versuchsrelevanten Parameter der verschiedenen Lasersysteme im Vordergrund. Auf die Erzeugung der ultrakurzen Pulse und den genauen technische Aufbau der Laser wird daher nicht detailliert eingegangen. Alle verwendeten Lasersysteme arbeiten nach dem Prinzip der „Chirped Pulse Amplification (CPA)“. Um die Zerstörschwelle im Verstärkermedium nicht zu überschreiten, werden in dieser Technologie die im Femtosekundenoszillator (durch Kerr Lens Modelocking) erzeugten Pulse durch ein Gitter zeitlich gestreckt, bevor sie verstärkt werden. Diese nachverstärkten Pulse mit Dauern im Pikosekundenbereich durchlaufen eine „Compressor“ Einheit und werden auf Pulsdauern im Femtosekundenbereich komprimiert.

Lasersystem	Zentralwellenlänge λ	Repetitionsrate ν	Pulsdauer τ
Spectra Physics, Spitfire	800 nm	250 Hz	50 fs
Femtopower, Compact PRO	790 nm	1000 Hz	30 fs
Clark-MXR, TRA-1000	800 nm	150 Hz	150 fs

Tabelle 2.2: Versuchsrelevante Parameter der verschiedenen Titan:Saphir Lasersysteme. Die angegebenen Repetitionsraten ν sind die jeweils experimentell verwendeten.

In Tabelle 2.2 sind die versuchsrelevanten Parameter (Zentralwellenlänge, Repetitionsrate und Pulsdauer) der drei verwendeten Lasersysteme aufgelistet. Die angegebenen Repetitionsraten ν beziehen sich jeweils auf die tatsächlich verwendeten.

Der Großteil der Experimente wurde mit dem regenerativen Ti:Saphir Verstärkersystem Spitfire der Firma Spectra Physics durchgeführt. Dieses erzeugt linear polarisierte Laserstrahlung bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$. Für die Experimente wurde das System bei einer Repetitionsrate von $\nu = 250 \text{ Hz}$ betrieben. Die Pulsdauer beträgt $\tau = 50 \text{ fs}$. Das System wurde für alle Versuche verwendet, bei denen nicht explizit auf die Verwendung eines der beiden anderen Lasersysteme hingewiesen wird.

Das zweite Lasersystem, welches für ausgewählte Messungen mit Einzelpulssequenzen verwendet wurde (Kapitel 3.1.1), ist das Multipass Verstärkersystem Femtopower Compact PRO der Firma Femtolasers. Dieses Lasersystem stellt linear polarisierte Pulse mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 790 \text{ nm}$ bei einer Wiederholrate von 1 kHz zur Verfügung. Aufgrund der kurzen Pulsdauer von $\tau = 30 \text{ fs}$ wurde zur Fokussierung anstelle einer sphärischen Linse ein Hohlspiegel mit einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$ verwendet. Die zu bestrahlenden Proben wurden wenige Millimeter vor der geometrischen Fokusebene positioniert, um

nichtlineare Effekte in Luft zu reduzieren. Der resultierende Gaußsche Strahlradius auf der Probenoberfläche wurde nach der, im folgenden Abschnitt 2.3.1 detailliert beschriebenen D^2 vs E Methode nach Liu [84] zu $w_0 \sim 140 \mu\text{m}$ bestimmt.

Das dritte verwendete Lasersystem ist das Clark-MXR-System TRA-1000, welches für Untersuchungen an Siliziumdioxid (SiO_2) und Silizium eingesetzt wurde. Dieses regenerative Verstärkersystem stellt linear polarisierte Pulszüge bei einer Zentralwellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ mit einer Pulsdauer von $\tau = 150 \text{ fs}$ zur Verfügung. Die gewählte Wiederholrate beträgt $\nu = 150 \text{ Hz}$. Die zugehörigen theoretischen Betrachtungen wurden auf Basis der entsprechenden Laserparameter durchgeführt (siehe Kapitel 3.3 und 3.2). Die Verwendung dieses Systems beschränkt sich auf einzelne Messungen, da dieser Laser im späteren Verlauf der Arbeit nicht mehr zur Verfügung stand.

2.3 Versuchsaufbauten

2.3.1 Parameter der LIPSS Erzeugung mit Einzelpulssequenzen

LIPSS entstehen in fast allen Materialien bei Bestrahlung mit Fluenzen nahe der Ablationsschwelle [14, 19, 49, 85–87]. Diese Schwellfluenz ϕ_{th} kann zusammen mit anderen relevanten Parametern (verwendete Maximalfluenz ϕ_0 , Strahltaille w_0) aus der (direkt messbaren) Einzelpulsenergie E der verwendeten Gaußstrahlen ermittelt werden. Hierzu wurde die sogenannte D^2 vs E Methode von Liu [84] angewendet, welche anhand der mikroskopisch quantifizierbaren Durchmesser D der Ablationskrater als Funktion der Pulsenergie E direkt die Bestimmung der Schwellenergie E_{th} und der zugehörigen Strahltaille w_0 ermöglicht.

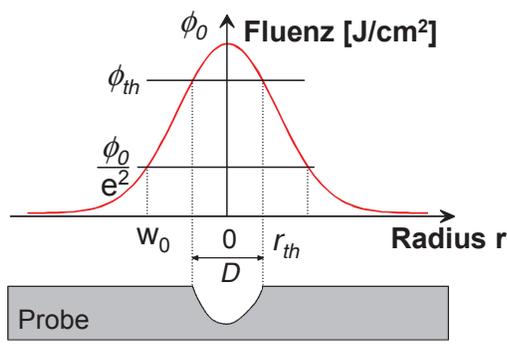


Abb. 2.1: Fluenzverteilung eines Gaußstrahls. Abkürzungen: ϕ_0 - Maximalfluenz am Ort $r = 0$, ϕ_{th} - (Ablations-)Schwellfluenz, D - Durchmesser der Ablationskrater, w_0 - Gaußscher Strahlradius.

Das räumliche Strahlprofil der verwendeten Lasersysteme kann in guter Näherung durch ein Gaußprofil beschrieben werden. Diese Gaußcharakteristik bleibt auch nach der

Fokussierung durch Linsen erhalten. Die relevanten Größen eines fokussierten Gaußprofils in der Fokusebene sind in Abb. 2.1 dargestellt. ϕ_0 ist die Maximalfluenz am Ort $r = 0$, auf die sich in der folgenden Arbeit bei der Angabe von Fluenzen bezogen wird. Die Fluenz stellt ein Maß für die Energiedichte dar und wird in J/cm^2 angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit bezieht sich ϕ_{th} auf die Ablationsschwelle des Materials, d.h. die Fluenz oberhalb derer ein Materialabtrag unter dem optischen Mikroskop zu erkennen ist. Je nach Definition können auch andere Schwellkriterien gewählt werden, die mit einer detektierbaren Materialmodifikation einhergehen, wie z.B. Amorphisierung oder Oxidation des Materials [9, 88]. Der sogenannte Gaußsche Strahlradius w_0 bezeichnet gemäß Definition den Ort an dem die Maximalfluenz auf den Faktor $(1/e^2)$ abgefallen ist.

Allgemein beschreibt eine Integration der Fluenz über die Ebene senkrecht zur Strahlausbreitung (x,y) nach Gleichung 2.1 den Zusammenhang zwischen Pulsenergie und Fluenz ϕ .

$$E = \iint_{-\infty}^{+\infty} \phi(x,y) dx dy \quad (2.1)$$

Das radiale Fluenzprofil eines Gaußstrahls in Polarkoordinaten $\phi(r)$ wird mathematisch durch die Gleichung

$$\phi(r) = \phi_0 \cdot e^{-2r^2/w_0^2} \quad (2.2)$$

beschrieben.

Setzt man diese Beziehung in Gleichung 2.1 ein, so ergibt sich nach Integration direkt ein linearer Zusammenhang zwischen Maximalfluenz ϕ_0 und Pulsenergie E :

$$\phi_0 = \frac{2 \cdot E}{\pi \cdot w_0^2} \quad (2.3)$$

Geht man nun von einer materialabhängigen Schwellfluenz ϕ_{th} aus und definiert diese als die Fluenz, bei welcher eine unter dem optischen Mikroskop erkennbare Materialschädigung mit dem Radius r_{th} auftritt [$\phi(r_{\text{th}}) = \phi_{\text{th}}$], kann Gleichung 2.2 genutzt werden, um den Zusammenhang zwischen dem experimentell bestimmten Durchmesser $D = 2r_{\text{th}}$ des Materialabtrages in Abhängigkeit von der Maximalfluenz analytisch zu beschreiben:

$$D^2 = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{\text{th}}}\right) = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{E}{E_{\text{th}}}\right) \quad (2.4)$$

Dieser Zusammenhang wird in einer einfachen Methode zur Bestimmung von Gaußschen Strahlradien w_0 von Liu [84] verwendet und im Folgenden als D^2 vs E Methode bezeichnet. Durch den linearen Zusammenhang zwischen Pulsenergie und Maximalfluenz können die experimentell zugänglichen (direkt messbaren) Größen Pulsenergie E und Durchmesser der Ablationskrater D zur Bestimmung der gesuchten Parameter (w_0 , ϕ_{th} und ϕ_0) verwendet

werden. Hierfür wird eine Probe mit einer konstanten Pulszahl N bestrahlt und dabei sukzessive die eingestrahelte Energie von einem Anfangswert (üblicherweise etwa ein Dreifaches der erwarteten Schwellenergie) reduziert. Die zugehörigen Durchmesser der Ablationskrater werden unter dem optischen Mikroskop ermittelt.

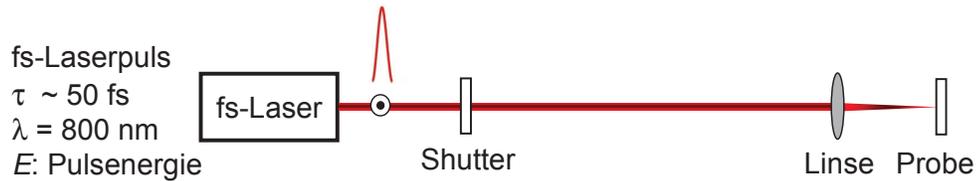


Abb. 2.2: Experimenteller Aufbau zur Bestrahlung mit Einzelpulssequenzen.

Abb. 2.2 zeigt den zugehörigen experimentellen Aufbau zur Bestimmung der Ablationsschwelle. Das im vorigen Abschnitt (2.2) beschriebene Ti:Saphir-Lasersystem der Firma Spectra Physics (Spitfire) erzeugt linear polarisierte Laserpulse und wurde mit einer Wiederholrate von $\nu = 250 \text{ Hz}$ betrieben. Die Pulsdauer beträgt $\tau = 50 \text{ fs}$ bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$. Die gewünschte Pulsanzahl N wird durch einen elektromechanischen Shutter selektiert und mit einer sphärischen Linse (Brennweite $f = 75 \text{ mm}$) auf die Oberfläche der jeweiligen Proben fokussiert.

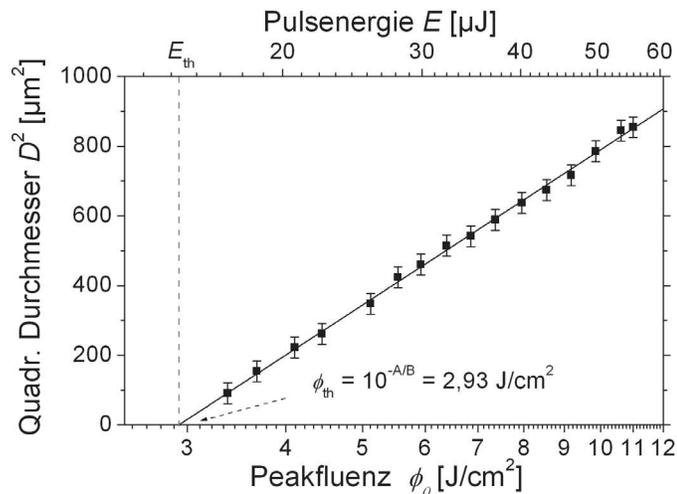


Abb. 2.3: Bestimmung der Schwellfluenz ϕ_{th} von synthetischem Quarzglas mit der D^2 vs E Methode nach Liu [84]. Bestrahlungsparameter: $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N = 5$, $\tau = 50 \text{ fs}$. Ergebnisse: $w_0 = 18 \mu\text{m}$, $E_{th} = 14,8 \mu\text{J}$, $\phi_{th} = 2,93 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Die quadrierten Kraterdurchmesser D^2 werden halb-logarithmisch über der Pulsenergie aufgetragen. Mit Hilfe eines linearen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate an diese Daten, lassen sich sowohl der Gaußsche Strahlradius w_0 als auch die Schwellenergie E_{th} (als

Schnittpunkt mit der Ordinate, s. Abb. 2.3) bestimmen. Die mathematische Beschreibung der „Fit-Funktion“ lautet: $D^2 = A + B \cdot \log(E_{th})$. Setzt man als Schwellkriterium $D^2 = 0$ ergibt sich für die Schwellenergie E_{th} :

$$E_{th} = 10^{\frac{-A}{B}} \quad (2.5)$$

Durch Umformen, Ersetzen des dekadischen durch den natürlichen Logarithmus gemäß $\log(r) = \frac{\ln(r)}{\ln(10)}$ und Koeffizientenvergleich mit Gleichung 2.4 erhält man den zugehörigen Gaußschen Strahlradius w_0 :

$$w_0 = \sqrt{\frac{B}{2 \cdot \ln(10)}} \quad (2.6)$$

Die Bestimmung der Abtragsschwelle ϕ_{th} wurde in Abhängigkeit der Pulsanzahl N für alle untersuchten Materialien durchgeführt (siehe Abschnitte 3.1, 3.2 und 3.3), da dies neben den Materialeigenschaften und weiteren experimentellen Parametern wie der Wellenlänge λ , der Pulsdauer τ und der Fokussierungsbedingung eine wichtige Einflussgröße ist. Die experimentell beobachtete Reduktion der Ablationschwelle mit der Pulsanzahl wird in der Literatur durch den Ausdruck Inkubation beschrieben und wird auf eine Materialmodifikation durch vorherige Pulse zurückgeführt wie z.B. die Entstehung sogenannter Farbzentren [2, 89, 90].

Anhand der hieraus gewonnenen Datensätze wurden - pulszahlabhängig - die Fluenzbereiche zur LIPSS Erzeugung in verschiedenen Materialien abgeleitet und durch nachfolgende mikroskopische Untersuchungen verifiziert (s. Abschnitt 2.4).

2.3.2 Interferometer zur Erzeugung von Doppelpulssequenzen

Transiente Änderungen der optischen Eigenschaften des laserangeregten Festkörpers spielen eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung von LIPSS auf Dielektrika und Halbleitern mit Laserpulsdauern im Femtosekundenbereich. Um die Einflüsse verschiedener transienter Intrapulsfeedbackmechanismen aufzuklären wurde die LIPSS Erzeugung durch Doppelpulssequenzen untersucht.

Dazu wurde ein Doppelpulsexperiment konzipiert und realisiert, welches durch den zeitlich verteilten Energieeintrag im Bereich von sup-ps bis etwa 70 ps eine experimentelle Methode bietet, um tiefere Einblicke in die Dynamik und die physikalischen Mechanismen der LIPSS Entstehung zu gewinnen. Zur Erzeugung von Doppelpulsen wurden verschiedene Interferometertypen (Michelson und Mach-Zehnder Interferometer) erprobt. Aufgrund der größeren Flexibilität des Mach-Zehnder Interferometers hinsichtlich der Energie und Polarisationskontrolle wurde das Mach-Zehnder Interferometer verwendet.

Abbildung 2.4 zeigt den Mach-Zehnder Interferometer-basierten Messplatz zur Erzeugung von LIPSS mit Doppelpulssequenzen.

Das im vorigen Abschnitt (2.2) beschriebene Ti:Saphir-Lasersystem der Firma Spectra Physics (Spitfire) wurde zur Erzeugung linear polarisierter Laserpulse mit einer Wiederholrate

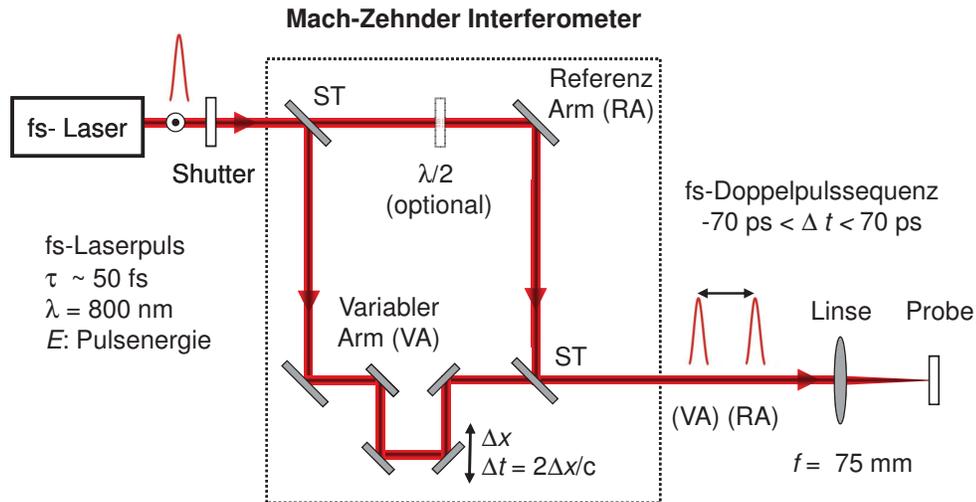


Abb. 2.4: Mach-Zehnder Interferometer-basierter Messplatz zur Erzeugung von LIPSS mit Doppelpulssequenzen. Durch Einsetzen einer optionalen $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte ist eine Erzeugung von Doppelpulssequenzen mit gekreuzter Polarisation möglich. Zeichenerklärung: ST - Strahlteiler, Δt - zeitliche Verzögerung.

von $\nu = 250$ Hz verwendet [falls nicht explizit auf die Verwendung des Clark-MXR-Systems mit abweichenden Parametern ($\tau = 150$ fs, $\nu = 150$ Hz) hingewiesen wird]. Die Pulsdauer dieses Systems beträgt $\tau = 50$ fs bei einer Zentralwellenlängen von $\lambda = 800$ nm. Die verwendete Pulsenergie E wurde mit einem Abschwächer - bestehend aus einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte in Kombination mit einem Dünnschichtpolarisator - eingestellt und am Ort der Probe mit einem pyroelektrischen Detektor (Molelectron/Coherent 3 Σ , J25LP-3 A) gemessen. Ein elektromechanischer Shutter (Uniblitz LS6, Shutter Treiber: T132) wurde verwendet, um die benötigte Anzahl an Einzelpulssequenzen N_{SPS} zu erhalten.

Diese wurden mit einem (nicht polarisierenden) Strahlteiler (ST) in zwei Strahlengänge mit gleicher optischer Weglänge aufgeteilt. Der sogenannte „Referenz Arm (RA)“ verfügt optional über eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte. Dies ermöglicht die Erzeugung von Doppelpulssequenzen mit gekreuzter Polarisation. Ein computergesteuerter Lineartisch (Physik Instrumente, M-126.DG) im 2. Interferometer Arm („Variabler Arm (VA)“) ermöglicht eine Variation der zeitlichen Verzögerung Δt zwischen den Pulsen einer Doppelpulssequenz im Bereich von -70 ps bis $+70$ ps mit einer Genauigkeit von $\sim 0,1$ ps. Negative Verzögerungswerte Δt bedeuten ein Auftreffen des Pulses aus dem Referenz Arm, vor dem des Variablen Arms. Beide Interferometer Arme beinhalten zusätzlich Filterräder mit optischen Absorptionsfiltern unterschiedlicher Transmission. Dies ermöglicht die Realisierung verschiedener Energieverhältnisse zwischen den jeweiligen Pulsen.

Nach Durchgang durch einen 2. (kombinierenden) Strahlteiler (ST) werden die so entstandenen Doppelpulssequenzen (Anzahl: N_{DPS}) kollinear mit einer Linse (Brennweite $f = 75$ mm)

auf die Probenoberfläche fokussiert. Dies resultiert in einem räumlichen Gaußstrahl mit einem Strahlradius von $w_0(1/e^2) = 18 \mu\text{m}$ auf der Oberfläche. Die Einstellung des zeitlichen Nullpunktes (zeitliche Koinzidenz beider Pulse, $\Delta t = 0$) erfolgte an Hand des streifenförmigen Interferenzbildes, welches nur für den zeitlichen Überlapp der Pulse entsteht (für parallele Polarisation)¹. Zur Beurteilung wurde ein Teil des Strahles vor der Fokussierlinse über eine dünne Glasplatte ausgekoppelt und auf eine CCD Kamera abgebildet.

2.3.3 Pump-Probe Aufbau zur Untersuchung der LIPSS Dynamik

Im folgenden Abschnitt wird ein Pump-Probe Verfahren zur Untersuchung der LIPSS Dynamik vorgestellt. Dieser Versuchsaufbau ist eine Erweiterung des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Doppelpulsexperimentes 2.3.2 mit dem Ziel, transiente Anregungszustände im frühen Stadium der LIPSS Entstehung zu identifizieren.

In diesem klassischen Pump-Probe Aufbau wird die Fraunhofer-Beugung an den induzierten LIPSS Strukturen zeitlich aufgelöst, im Verzögerungsbereich von fs bis ns, untersucht. Das räumliche Intensitätsprofil der gebeugten Probe Strahlung ($\lambda_{\text{Probe}} = 400 \text{ nm}$) wird in Transmissionsgeometrie abgefragt.

Abbildung 2.5 zeigt die experimentelle Realisierung des zuvor konzipierten Aufbaus. Linear polarisierte Laserpulse (Einzelpuls Energie E) mit einer Pulsdauer $\tau = 50 \text{ fs}$ und einer Repeatsrate von $\nu = 250 \text{ Hz}$ wurden von dem im Abschnitt 2.2 beschriebenen regenerativen Ti:Saphir fs-Lasersystem (Spectra Physics, Spitfire) zur Verfügung gestellt. Der sogenannte Pump Strahl wurde bei der fundamentalen Laserwellenlänge ($\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$) mit einer Linse (L_1 , Brennweite $f = 200 \text{ mm}$) senkrecht auf die Oberfläche einer $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ Probe aus synthetischem Quarzglas fokussiert (siehe Kapitel 2.1). Der resultierende Radius ($1/e^2$) des Gaußstrahles wurde mit der D^2 -vs- E Methode nach Liu [[84], siehe Kapitel 2.3.1] zu $w_{0,\text{Pump}} = 46 \mu\text{m}$ bestimmt. Auf synthetischem Quarzglas führen geeignet gewählte Parameter (Fluenz und Anzahl N_{Pump}) zur Bildung regelmäßiger „LSFL“ mit Perioden $\Lambda \approx 550 - 700 \text{ nm}$ und einer Ausrichtung parallel zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung über den gesamten Bestrahlungsbereich.

Ein Teil der Strahlung wird mit Hilfe eines (nicht polarisierenden) Strahlteilers (ST) abgetrennt und in einem Beta-Bariumborat (BBO) Kristall frequenzverdoppelt. Dieser sogenannte Probe Strahl mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Probe}} = 400 \text{ nm}$ wird mit einem Achromaten (L_2 ,

¹Es sei hier noch angemerkt, daß die Anforderungen an die Stabilität des Aufbaus dann gegeben sind, wenn beide Teilpulse während ihrer Propagation durch beide Teilarme (Dauer ca. 3 ns) keine unterschiedlichen Phasenänderungen erfahren. Durch den Aufbau auf einem passiv schwingungsgedämpften optischen Tisch ist dies in guter Näherung als erfüllt zu betrachten. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, daß das Interferometer als verzögerungsabhängiger „Reflektor“ im Falle des teilweise zeitlichen Überlapps beider Teilpulse wirken kann. Hierunter ist zu verstehen, daß die transmittierten Doppelpulse für destruktive Interferenz keine Energie (Fluenz) transportieren und für konstruktive Interferenz die doppelte Energie im Vergleich zu zeitlich weit getrennten Einzelpulsen.

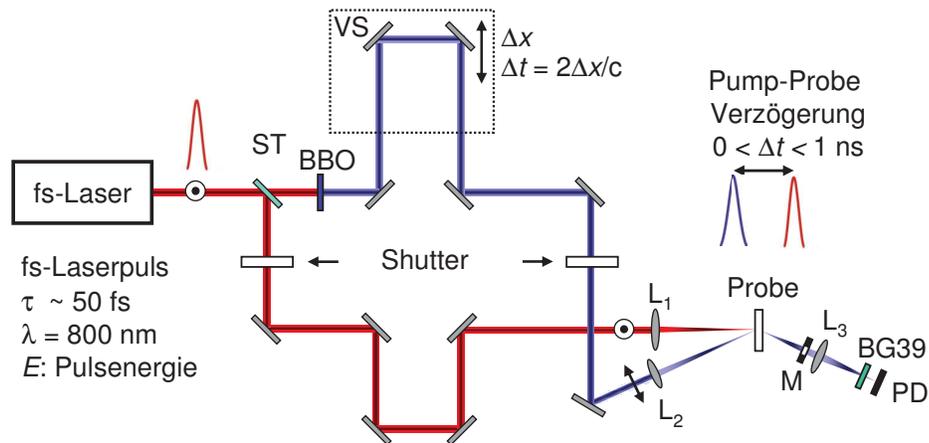


Abb. 2.5: Pump-Probe Setup für fs-zeitaufgelöste Beugungsexperimente. Zeichenerklärung: ST - Strahlteiler, BBO - Beta-Bariumborat Kristall zur Frequenzkonversion, VS - Verzögerungsstrecke, Δt - zeitliche Verzögerung, $L_{1,2,3}$ - Linsen mit den Brennweiten $f_1 = 200$ mm, $f_2 = 60$ mm, $f_3 = 25$ mm, M - Maske, BG 39 - optischer IR Bandpass Filter, PD - Photodiode.

Brennweite $f = 60$ mm) unter einem Winkel von $\approx 15^\circ$ zur Einfallsnormalen in den zentralen Bereich des Pump Strahles auf der Probenoberfläche fokussiert. Der entsprechende $1/e^2$ Radius des Probe Strahles auf der Oberfläche beträgt $w_0 \approx 10 \mu\text{m}$. Die vom Pump Strahl erzeugten regelmäßigen LIPSS Strukturen werden hier als Beugungsgitter verwendet. Der in die erste Ordnung gebeugte Probe Strahl wurde in Transmissionsgeometrie mit einer Linse (L_3 , Brennweite $f = 25$ mm) auf eine Silizium-Photodiode fokussiert (PD, Thorlabs, DET-10 A/M). Die Frequenzverdopplung im BBO Kristall hat eine Drehung der Polarisation um 90° zur Folge und somit sind Pump und Probe Strahl senkrecht zueinander polarisiert. Das gewählte Energieverhältnis zwischen Pump und Probe Puls war $> 100 : 1$, um eine Materialmodifikation durch den Probe Puls zu verhindern.

Eine sichelförmige Maske wurde in der Position der 1. Beugungsordnung platziert, um Beugung und Streuung an einer ungeordnet rauhen Oberfläche bestmöglich zu diskriminieren. Verbleibende Strahlung der Grundwellenlänge $\lambda = 800$ nm wurde durch einen Infrarot Bandpass-Filter (Schott AG, BG 39, Dicke 2 mm) vor der Photodiode eliminiert. Durch zwei miteinander und dem Lasersystem synchronisierte elektromechanische Shutter konnte die gewünschte Anzahl an Pump Pulsen N_{Pump} vor Auftreffen des einzelnen Probe Pulses selektiert werden. Eine durch einen computergesteuerten Lineartisch (Physik Instrumente, M-415.PD) realisierte optische Verzögerungsstrecke (VS) im Probe Strahl, ermöglicht eine Variation der zeitlichen Verzögerung Δt zwischen dem Pump und dem Probe Puls im Bereich von $0 \text{ ps} < \Delta t < 1000 \text{ ps}$ mit einer Genauigkeit von $\sim 0,1 \text{ ps}$.

Die präzise Justage des zeitlichen Nullpunktes $\Delta t = 0 \text{ ps}$ erfolgte mittels Reflexion des Probe Pulses an einem durch den Pump Puls erzeugten Elektronenplasma im Leitungsband einer Probe. Hier wurden geeignete Fluenzparameter gewählt, um ein Elektronenplasma an

der Oberfläche ohne Ablation zu erzeugen. Dieses wurde als „Spiegel“ für den Probe Puls verwendet und so der zeitliche Nullpunkt eingestellt. Alle Pump-Probe Messungen wurden zehnmal durchgeführt und jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der Intensität des Beugungssignals verwendet. Die für den Nachweis der Dynamik notwendige Selektivität und Sensitivität wird in Abschnitt 3.4 im Detail erläutert.

2.4 Analytische Methoden zur Quantifizierung der LIPSS Charakteristika

In diesem Kapitel werden die analytischen Methoden zur Quantifizierung der LIPSS Kenngrößen vorgestellt. Zuerst werden die verwendeten Mikroskopie-Methoden präsentiert: Optische Mikroskopie (OM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Neben der visuellen Beurteilung der bestrahlten Oberflächen wurden die genannten Methoden zur quantitativen Bestimmung spezifischer LIPSS Charakteristika verwendet.

Die optische Mikroskopie wurde verwendet, um die Durchmesser der Ablationskrater D nach Bestrahlung mit verschiedenen Energien und Pulszahlen zu ermitteln. Hiermit wurden nach der im vorigen Abschnitt (2.3.1) beschriebenen D^2 vs E Methode die korrespondierenden Ablationsschwellfluenzen ϕ_{th} zusammen mit anderen relevanten Parametern (verwendete Maximalfluenz ϕ_0 , Strahltaile $2w_0$) berechnet.

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist eine hochauflösende Methode, die es ermöglicht, für beliebige Materialien die Oberflächentopographie mit bis zu atomarer räumlicher Auflösung zu vermessen und darzustellen. AFM wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Vermessung der Profilhöhe der LIPSS herangezogen. Darüber hinaus wurden auch die LIPSS Perioden, die mit Hilfe der REM Bilder bestimmt wurden, jeweils anhand von 10 konsekutiven Oberflächenmaxima überprüft. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch die AFM Aufnahme einer α -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N=10$ Laserpulsen bei einer Peakfluenz von $\phi_0=3,9$ J/cm². Im linken Teil der Abbildung ist die Oberflächentopographie visualisiert. Die Höheninformation ist entsprechend der Farbskala in Falschfarben kodiert. Es sind regelmäßige LSFL über den gesamten gezeigten $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Bereich zu erkennen. Ihre Orientierung ist parallel zur Polarisation der Laserstrahlung. Der Querschnitt dieser Strukturen (entlang der weißen Linie, links) ist im mittleren Abbildungsteil gezeigt. Hier wurden 10 aufeinander folgende LSFL ausgewählt und der Abstand zu $7,83 \mu\text{m}$ bestimmt. Dementsprechend ergibt sich eine mittlere Periode von $\Lambda=783$ nm. Die zugehörige Modulationstiefe dieser LSFL auf α -SiO₂ beträgt ~ 200 nm. Im rechten Teil der Abbildung sind die untersuchten LSFL abschließend in dreidimensionaler Darstellung präsentiert.

Als weitere Methode zur lateral hochauflösenden Charakterisierung der LIPSS Strukturen wurde bis auf wenige Ausnahmen ein Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL verwendet (Modell: JSM-6400 SCANNING MICROSCOPY). Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch zwei REM Aufnahmen einer Titanoberfläche nach Bestrahlung mit $N=50$ Laserpulsen bei

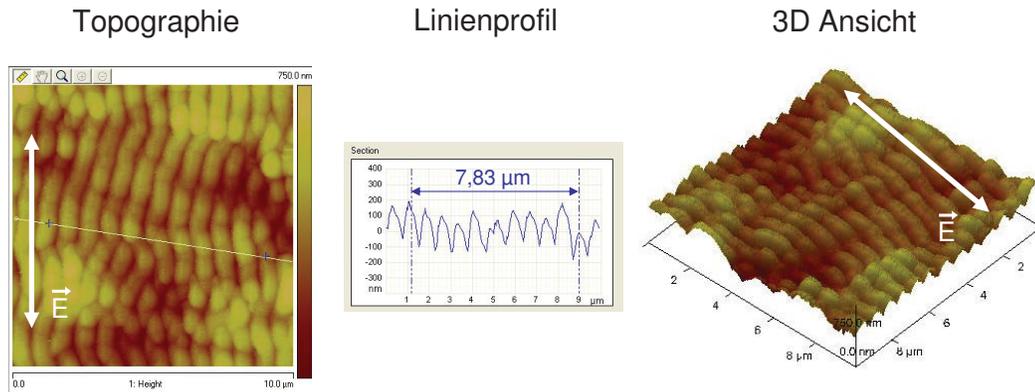


Abb. 2.6: Rasterkraftmikroskopie (AFM) Aufnahme einer α -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N=10$ Laserpulsen bei einer Peakfluenz von $\phi_0=3,9\text{ J/cm}^2$. Die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung ist durch die weißen Pfeile dargestellt.

einer Peakfluenz von $\phi_0=0,13\text{ J/cm}^2$ (a) bzw. $\phi_0=0,08\text{ J/cm}^2$ (c).

Die Vergrößerungen der beiden Aufnahmen wurden den beobachteten Strukturgrößen angepasst und unterscheiden sich um einen Faktor ~ 10 . Die obere Aufnahme (a) zeigt regelmäßige LIPSS mit Perioden in der Größenordnung der Laserwellenlänge $\lambda=800\text{ nm}$ (Pulsdauer: $\tau=30\text{ fs}$). Diese LSFL auf Titan sind senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung orientiert. Die untere Aufnahme (c) zeigt hingegen bedeutend kleinere Strukturen, welche parallel zur Polarisation ausgerichtet sind (HSFL). Die Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen wurden nachfolgend mittels Fourieranalysetechniken ausgewertet, um die resultierenden LIPSS Perioden zu bestimmen. Hierfür wurden, je nach Größe des Ablationskraters, quadratische Bereiche mit regelmäßigen LIPSS aus dem Zentrum des bestrahlten Spots ausgewählt ($5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ bis $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$). Eine zweidimensionale (2D) Fouriertransformation der zugehörigen REM Aufnahme aus 2.7 (a) liefert dann die komplette räumliche Signatur der LIPSS [Abb. 2.7 (b)]. Der so bestimmte Perioden Bereich wurde im Folgenden durch „Fehlerbalken“ dargestellt. Für die hier gezeigten LSFL bedeutet dies konkret $\Lambda_{\text{LSFL}} = 510 - 670\text{ nm}$. Neben dem LIPSS Periodenbereich wurde auch die am häufigsten auftretende Frequenz bestimmt. Diese wurde aus dem Maximalwert der spektralen Leistungsdichte (1D-Fouriertransformation) ermittelt. Ein Beispiel ist in Abb. 2.7 (d) dargestellt. Die 1D-Fouriertransformation wurde stets senkrecht zu den jeweiligen LIPSS durchgeführt. Diese HSFL mit einer Periode von nur 65-95 nm gehören zu den kleinsten bislang mit 800 nm Ti:Saphir Laserstrahlung erzeugten LIPSS. Die beobachteten Perioden entsprechen nur einem Zehntel der einfallenden Laserwellenlänge, i.e. $\Lambda_{\text{LIPSS}} = \lambda/10$.

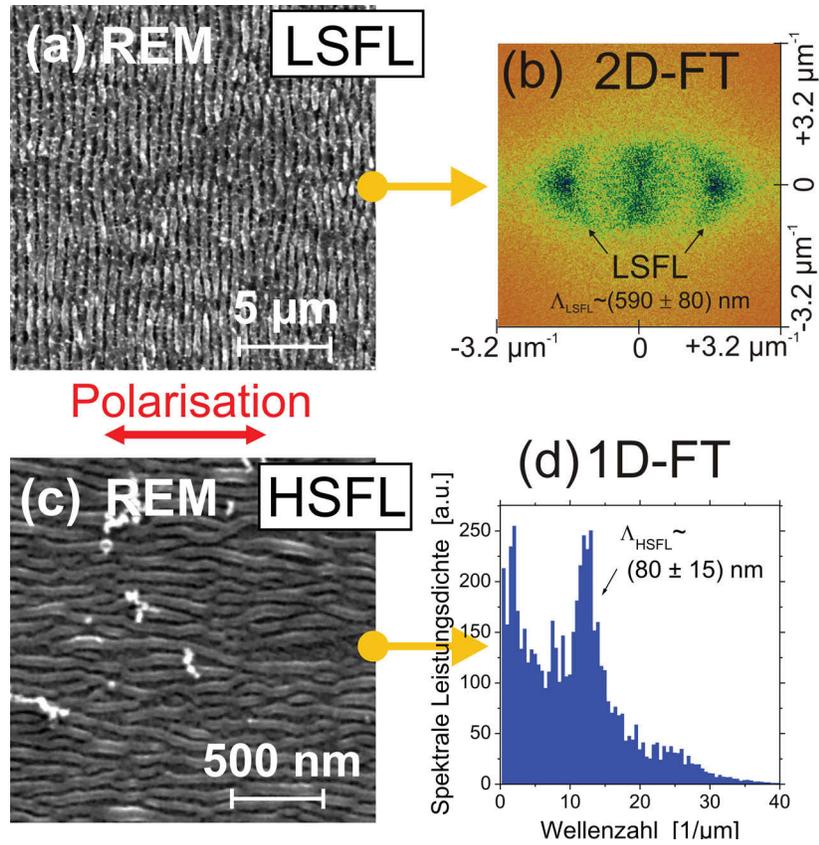


Abb. 2.7: REM Aufnahme einer Titanoberfläche nach Bestrahlung mit $N=50$ Laserpulsen bei einer Peakfluenz von $\phi_0=0,13 \text{ J/cm}^2$ (a) bzw. $\phi_0=0,08 \text{ J/cm}^2$ (c). $\lambda=800 \text{ nm}$ und $\tau=30 \text{ fs}$. Zu beachten sind die unterschiedlichen Vergrößerungen. Der rote Pfeil symbolisiert die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung. In (b) und (d) sind die entsprechenden 2D-/1D-Fouriertransformationen gezeigt. Die 1D-FT wurde senkrecht zu den HSFL durchgeführt. Bereits veröffentlicht in [91].

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, geordnet nach Materialklassen und beginnend mit dem Metall Titan. Für jedes Material wurde systematisch der experimentelle Parameterbereich zur LIPSS Erzeugung mit Einzelpulssequenzen untersucht (Versuchsaufbau: siehe Abb. 2.2). Anhand der so bestimmten Datensätze für Peakfluenz ϕ_0 und Pulszahl N zur LIPSS Erzeugung wurden die dynamischen Doppelpulsuntersuchungen mit optimierten Parametern durchgeführt und können auf Basis der aus Einzelpulsmessungen bekannten LIPSS Charakteristika interpretiert werden. Die resultierenden LIPSS Charakteristika wie Periode Λ und Orientierung der jeweiligen LIPSS Typen (LSFL und HSFL) nach Bestrahlung mit Einzelpulssequenzen sind für die untersuchten Materialien exemplarisch in Tabelle 3.1 dargestellt.

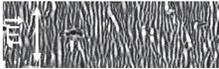
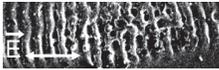
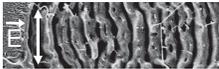
Material	LIPSS Typ & Orientierung	Periode Λ	REM
Titan	LSFL \perp	400 - 800 nm	
	HSFL \parallel	65 - 95 nm	
Silizium	LSFL \perp	560 - 770 nm	
	HSFL	HSFL nicht beobachtet	
synthetisches Quarzglas	LSFL \parallel	500 - 800 nm	
	HSFL \perp	200 - 400 nm	

Tabelle 3.1: LIPSS Charakteristika (Periode Λ und Orientierung) der untersuchten Materialien für beide LIPSS Typen, LSFL und HSFL (sofern beobachtet). Die REM Aufnahmen (rechts) sind qualitativer Art und nicht maßstabgetreu.

Die zugehörigen REM Bilder sind qualitativer Art und hier nicht maßstabgetreu. Sie sollen einen optischen Eindruck der entstandenen Nanostrukturen vermitteln und ihre Orientierung bezüglich der eingestrahnten Polarisationsrichtung visualisieren.

In den folgenden Abschnitten werden für jedes Material zuerst die Ablationsschwellen

und die Kenngrößen der LIPSS Strukturen nach Bestrahlung mit Einzelpulssequenzen präsentiert. Im zweiten Abschnitt der jeweiligen Materialkapitel werden die Ergebnisse der Doppelpulsmessungen diskutiert.

3.1 LIPSS auf Titan

3.1.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung

Generell entstehen LIPSS in allen Materialien in einem Fluenzbereich geringfügig oberhalb der Ablationsschwelle ϕ_{th} des respektiven Materials. Somit ist der Fluenzbereich zur LIPSS Erzeugung an die Schwellfluenz gekoppelt. Des Weiteren ist die Kenntnis der Schwellfluenz in Abhängigkeit von der Pulszahl notwendig um sicherzustellen, daß bei den nachfolgenden Doppelpulsexperimenten mit einem einzelnen Puls jeder Sequenz die Schwellfluenz der zugehörigen Pulszahl nicht überschritten wird (erst die Zusammenwirkung beider Pulse führt zu Materialabtrag/LIPSS Bildung). Dazu wurde die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Methode nach Liu [84] verwendet. Diese ermöglicht die exakte Bestimmung der Ablationsschwelle ϕ_{th} für verschiedene Pulszahlen N . Eine Analyse der zugehörigen REM Bilder erlaubt eine direkte Bestimmung der Fluenzbereiche zur LIPSS Erzeugung.

Abbildung 3.1 zeigt die (Ablations-)Schwellfluenz ϕ_{th} von Titan in Abhängigkeit der Pulszahl N für eine Bestrahlung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einer Pulsdauer $\tau = 50$ fs.

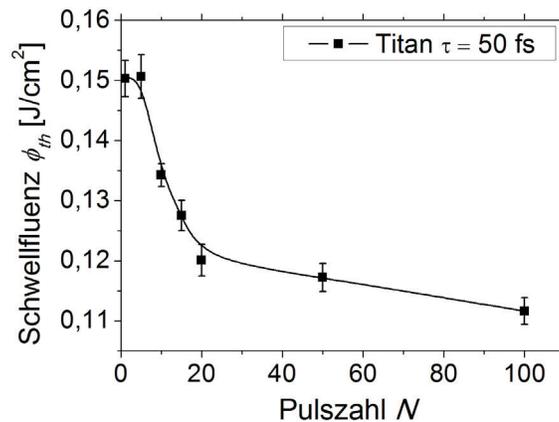


Abb. 3.1: Schwellfluenz ϕ_{th} von Titan als Funktion der Pulszahl N bei einer Pulsdauer von $\tau = 50$ fs. Die durchgezogene Linie dient der Unterstützung des Auges.

Ausgehend von einer Einzelpuls-Schwellfluenz $\phi_{th}(N=1) = 0,15$ J/cm² zeigt der Kurvenverlauf einen Abfall um 25% bis hin zu $N=20$ Pulsen auf $\phi_{th}(N=20) = 0,12$ J/cm². Für höhere Pulszahlen bis $N=100$ reduziert sich die Schwelle dann nur noch geringfügig auf etwa $\phi_{th}(N=100) = 0,11$ J/cm². Die experimentell beobachtete Abnahme der Schwellfluenz mit

steigender Pulszahl N wird durch den Effekt der Inkubation erklärt. Ein wichtiger Einflussfaktor hierfür ist die Energieeinkopplungs-Effizienz des Laserpulses in das Material, welche im Titan z.B. infolge einer Änderung des Reflektionsverhalten durch den vorigen Laserpuls beeinflusst wird [90]. Dies hat eine niedrigere Ablationsschwelle für den nachfolgenden Puls zur Folge.

Die Erzeugung von fs-LIPSS auf polykristallinen Titanoberflächen für Fluenzen nahe der jeweiligen Multipuls-Ablationsschwelle wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen beobachtet [6, 7, 49, 91–97]. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick der in der Literatur veröffentlichten Resultate. Hier sind die beobachteten räumlichen Perioden Λ zusammen mit der Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung und den relevanten experimentellen Parametern aufgelistet, aufsteigend nach LIPSS Perioden sortiert ($\lambda \sim 740$ bis 800 nm, $\tau = 30$ bis 160 fs, Wiederholfrequenz $\nu \leq 1$ kHz).

LIPSS Periode Λ [nm]	LIPSS Typ	Orientierung	Fluenz ϕ [J/cm ²]	Pulszahl N	Referenz
65-95	HSFL		0,05-0,09	50	diese Arbeit, [49], [91]
70-90	HSFL		0,08	50	DP Messungen
400-800	LSFL	⊥	0,09-0,35	1-1000	diese Arbeit [91]
450-600	LSFL	⊥	0,03-0,15	700	[94]
470-530	LSFL	⊥	0,07-0,09	20-800	[95]
500-700	LSFL	⊥	0,09-0,45	50	[6]
510-670	LSFL	⊥	0,13	50	[49]
590	LSFL	⊥	0,35	100	[96]
600-790	LSFL	⊥	0,16-0,2	50	DP Messungen
700	LSFL	⊥	0,25-0,7	10-50	[7]

Tabelle 3.2: Literaturüberblick: LIPSS, erzeugt auf polykristallinen Titanoberflächen ($\lambda = 740$ bis 800 nm, $\tau = 30$ bis 160 fs, $\nu \leq 1$ kHz, $\theta \sim 0^\circ$, Umgebung: Luft oder Vakuum). Orientierung der beobachteten LIPSS: \perp = LIPSS senkrecht bzw. \parallel = parallel zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung. DP: Doppelpuls

Auffällig ist der relativ große Bereich der beobachteten LSFL Perioden ($\Lambda = 400$ -800 nm). Dies lässt sich unter anderem anhand der sehr unterschiedlichen experimentellen Parameter hinsichtlich Fluenz und Pulszahl ($N = 1$ -1000 und $\phi = 0,03$ -0,7 J/cm²) erklären. Der Einfluss der Peakfluenz ϕ_0 und der Pulszahl N auf die LIPSS Perioden wurde daher im Detail untersucht und die Resultate werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Für die gewählten experimentellen Bedingungen wurden LSFL senkrecht zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung mit Perioden $\Lambda \sim 400$ -800 nm bei der Bestrahlung von

polykristallinem Titan mit Pulszahlen zwischen $N=1$ bis 1000 in einem Fluenzbereich von $\phi_0=0,09-0,35 \text{ J/cm}^2$ beobachtet. Bei Bestrahlung mit $N=50$ Pulsen etwas niedrigerer Fluenz ($\phi_0=0,05-0,09 \text{ J/cm}^2$) entstehen HSFL mit Perioden Λ zwischen 65 und 95 nm. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig sub-100nm Strukturen für die Bestrahlung von Titan mit einem Ti:Saphir Laser an Luft beobachtet. Dies entspricht einem Zehntel der eingestrahnten Wellenlänge, i.e. $\Lambda_{\text{LIPSS}} = \lambda/10$ [49].

Die geeignete Wahl der Parameter zur LIPSS Erzeugung ist für die dynamischen Experimente unbedingt notwendig. Aus diesem Grund wird hier zusätzlich auf die verwendeten und tatsächlich gezeigten Strukturen aus Messungen mit Einzelpulssequenzen und die zugehörigen Parameter eingegangen. Es wurden die optimalen Prozessparameter (ϕ_0, N) hinsichtlich Regelmäßigkeit und räumlicher Ausdehnung der resultierenden LIPSS Strukturen für die Doppelpulsmessungen ausgewählt. Diese sind in einer separaten Zeile der Tabelle 3.2 unter der Referenz „DP Messungen“ aufgelistet. In dem Fluenzbereich $0,16 < \phi_0 < 0,20 \text{ J/cm}^2$ und für $N=50$ entstehen regelmäßige LSFL Strukturen über den gesamten bestrahlten Bereich mit einer Periode $\Lambda_{\text{LSFL}} = 600-790 \text{ nm}$ (siehe Beispiel in Abb. 2.7 a). Zur Erzeugung regelmäßiger HSFL Strukturen wurde mit $N=50$ Pulsen und einer Peakfluenz $\phi_0=0,08 \text{ J/cm}^2$ gearbeitet. Die resultierenden HSFL Perioden liegen zwischen $\Lambda_{\text{HSFL}} = 70$ und 90 nm (siehe Beispiel in Abb. 2.7 c).

Fluenzabhängigkeit

Die nachfolgenden Experimente wurden mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Lasersystem Femtopower ($\lambda=790 \text{ nm}$, $\tau=30 \text{ fs}$) in einem Fluenzbereich von $0,05$ bis $0,25 \text{ J/cm}^2$ bei konstanter Pulszahl ($N=50$) durchgeführt. Die Perioden wurden durch Fourieranalyse

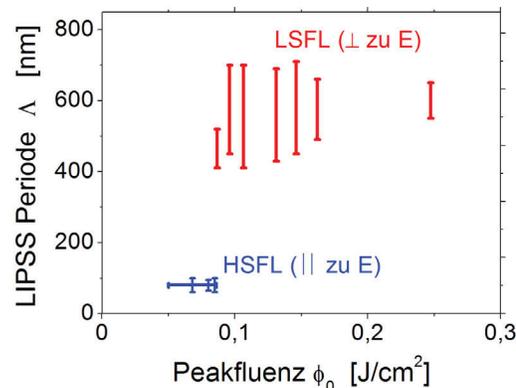


Abb. 3.2: LIPSS Perioden auf Titan in Abhängigkeit von der Laserpeakfluenz, bestimmt durch Fourieranalyse (1D/2D) der zentralen Kraterbereiche ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) der jeweiligen REM Aufnahmen. $N=50$, $\lambda=790 \text{ nm}$, $\tau=30 \text{ fs}$, veröffentlicht in [91].

(1D/2D) der zentralen Kraterbereiche ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) der jeweiligen REM Aufnahmen für

eine Bestrahlung mit konstanter Pulszahl $N=50$ bestimmt (siehe Kapitel 2.4). Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der LIPSS Periode Λ als Funktion der Laserpeakfluenz ϕ_0 . Zwei unterschiedliche Fluenzbereiche der LSFL und HSFL Erzeugung können deutlich differenziert werden. HSFL sind parallel zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung orientiert und werden in einem schmalen Fluenzbereich zwischen $\phi_0=0,05$ bis $0,09 \text{ J/cm}^2$ mit Perioden von $\Lambda_{\text{HSFL}}=80\pm 15 \text{ nm}$ beobachtet. Für größere Fluenzen entstehen LSFL senkrecht zur Polarisationsrichtung. Die LSFL Perioden steigen von $\Lambda_{\text{HSFL}}=465\pm 55 \text{ nm}$ an der unteren Fluenzgrenze ($0,09 \text{ J/cm}^2$) leicht an bis hin zu einem Sättigungswert von $\Lambda_{\text{LSFL}}=600\pm 50 \text{ nm}$ bei $\phi_0=0,25 \text{ J/cm}^2$. Diese Fluenzabhängigkeit ist konsistent mit der von Okamoto et al. in [6] berichteten. Für Fluenzen oberhalb von $\sim 0,35 \text{ J/cm}^2$ wurden keine LIPSS beobachtet, weder LSFL noch HSFL.

Pulszahlabhängigkeit

In Analogie wurden Experimente bei konstanter Fluenz $\phi_0=0,16 \text{ J/cm}^2$ und variierender Pulszahl durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt die Pulszahlabhängigkeit der LIPSS Perioden,

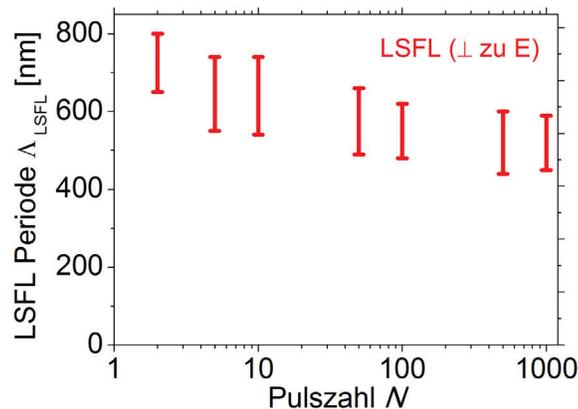


Abb. 3.3: LIPSS Perioden auf Titan in Abhängigkeit von der Pulszahl, bestimmt durch Fourieranalyse (1D/2D) der zentralen Kraterbereiche ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) der jeweiligen REM Aufnahmen. $\phi_0=0,16 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=790 \text{ nm}$, $\tau=30 \text{ fs}$, veröffentlicht in [91].

ausgewertet mittels Fourieranalyse (1D/2D, siehe Kapitel 2.4) der zentralen Kraterbereiche ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$). Ausgehend von einer Periode nahe der Bestrahlungswellenlänge ($\Lambda_{\text{LSFL}}=750\pm 50 \text{ nm}$; $N=2$) ist mit steigender Pulszahl eine Abnahme der LIPSS Perioden zu beobachten bis hin zu Werten von $\Lambda_{\text{LSFL}}=520\pm 50 \text{ nm}$ für eine Bestrahlung mit $N=1000$ Pulsen. Diese charakteristische Verminderung der LSFL Periode wurde bereits in Silizium [16] und anderen halbleitenden Materialien [85] beobachtet und wird durch einen Feedbackmechanismus erklärt. Dabei wird von einem gitterunterstützten SPP Anregungsmechanismus ausgegangen. Die einfallende Laserstrahlung wird teilweise in eine elektromagnetische

Oberflächenwelle (SEW, „Surface Electromagnetic Wave“) und möglicherweise in ein Oberflächenplasmon Polariton (SPP, „Surface Plasmon Polariton“) transformiert. Die Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit der durch den Laserpuls erzeugten elektromagnetischen Oberflächenwelle bzw. dem Oberflächenplasmon führt zu einer räumlich modulierten Energieeinkopplung ins Material, welche nachfolgend durch Ablation zu topographischen Änderungen in der Höhe und Periode des Oberflächenprofils führt. Die Ausbildung eines periodischen Oberflächenreliefs wird durch eine resonante Erzeugung von SPP's an den gitterähnlichen LSFL verstärkt. Multipulsbestrahlung führt zu einer Vergrößerung der LSFL Modulationstiefe und somit zu einer Blauverschiebung der SPP Resonanz. Damit lässt sich die Abnahme der LSFL Perioden mit steigender Pulszahl N erklären [16].

Theoretische Betrachtungen

Die derzeit am erfolgreichsten eingesetzte Methode zur theoretischen Modellierung der LIPSS Entstehung wurde bereits 1983 von Sipe et al. entwickelt [1]. Diese basiert auf der Wechselwirkung der einfallenden Laserstrahlung mit einer mikroskopisch rauhen Oberfläche (siehe Kapitel 1.2). Mittels dieses theoretischen Ansatzes ist es möglich, eine skalare Funktion $\eta(\mathbf{k})$ - den sogenannten „*efficacy factor*“ - zu berechnen. Diese Funktion gibt an, mit welcher Effizienz eine raue Oberfläche Energie an bestimmten LIPSS Wellenvektoren der Oberfläche (\mathbf{k} , mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\Lambda$) absorbieren kann. Sie ist abhängig von Laserbestrahlungsparametern (Wellenlänge λ , Einfallswinkel θ), von Materialparametern (dielektrische Funktion ϵ) und weiteren Parametern der bestrahlten Oberfläche (Rauheit, beschrieben durch den „Formfaktor“ s und den „Füllfaktor“ F).

Zu Vergleichszwecken der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen dieser LIPSS Theorie wurde der „*efficacy factor*“ für s-polarisierte Laserbestrahlung ($\lambda = 790$ nm) einer Titanoberfläche mit der dielektrischen Funktion $\epsilon(\text{Ti}) = (2,87 + i 3,33)^2 = -2,85 + i 19,1$ [82] unter Normaleinfall ($\theta = 0^\circ$) und für eine Orientierung parallel (x) bzw. senkrecht (y) zum Polarisationsvektor der Laserstrahlung berechnet. Die Berechnungen wurden von Dr. Jörn Bonse durchgeführt und werden hier zur Interpretation der experimentellen Beobachtungen herangezogen. Die Oberflächenrauheit wurde durch die entsprechenden Standardparameter $s = 0,4$ und $F = 0,1$ (s.u.) beschrieben [1, 15, 25, 77].

Abbildung 3.4(a) zeigt eine Graustufendarstellung des „*efficacy factor*“ η von Titan als Funktion der normierten LIPSS Vektorkomponenten in x - bzw. y -Richtung ($\kappa_{x,y} = \lambda/\Lambda_{x,y}$). Es sind schmale, sichelförmige Features mit Maxima bei $\kappa_x = \pm 1$ ($\kappa_y = 0$) erkennbar, welche LIPSS mit einer Periode Λ nahe der Laserwellenlänge und einer Orientierung senkrecht zur Polarisationsrichtung repräsentieren (LSFL). Die Lage dieses Maximums kann über $|\kappa_x| = \lambda/\Lambda_x = 1$ direkt mit den beobachteten LIPSS Perioden für geringe Schusszahlen $N = 1-2$ (vergleiche Abb. 3.3) korreliert werden und wird durch die Anregung von Oberflächenplasmonen an einer rauhen Titanoberfläche erklärt [1]. Dieser Plasmonen-Mechanismus wird weiter durch die Tatsache gestützt, daß der Realteil der dielektrischen Funktion von Titan negativ ($\epsilon_r = -2,85$) und sein Betrag größer 1 ist ($|\epsilon_r| > 1$). Somit ist die Voraussetzung zur

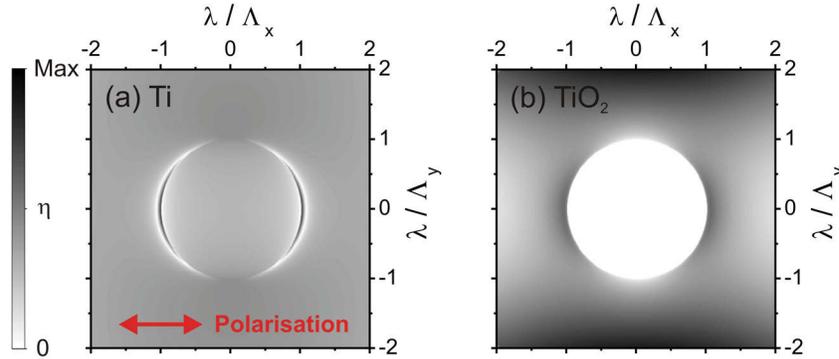


Abb. 3.4: Zweidimensionale Graustufenendarstellung des „*efficacy factor*“ η für Titan (a) und Titan-dioxid (b) als Funktion des normierten LIPSS Wellenvektors $\kappa_{x,y} = \lambda/\Lambda_{x,y} = -2, 0 \dots +2, 0$ ($\theta = 0^\circ$ und $\lambda = 790$ nm). Dunkle Graustufenwerte repräsentieren größere η Werte. Der horizontale Pfeil symbolisiert die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung, veröffentlicht in [91].

Anregung von Oberflächenplasmonen erfüllt [81].

Ein weiterer möglicher Einflussfaktor auf die Perioden kann eine oberflächliche laserinduzierte Oxidation des Titans sein. Die Ergebnisse analoger Berechnungen des „*efficacy factor*“ für Titandioxid (dielektrische Funktion $\epsilon(\text{TiO}_2) = (2,79 + i 0)^2 = 7,78$ [82]) sind im rechten Abbildungsteil (3.4 b) dargestellt. Im Vergleich zu reinem Titan (Abb. 3.4 a), erkennt man eine horizontale Verbreiterung der LSFL Features, was einem vergrößerten Bereich der Periodenverteilung entspricht. Allerdings ist zu beachten, daß die verwendete LIPSS Theorie von einer homogenen Materialzusammensetzung ausgeht und nicht das Szenario einer laserinduzierten oberflächlichen Oxidschicht berücksichtigt.

In der Sipe Theorie ist außerdem kein Multipulsfeedback enthalten, welches die räumlichen Perioden der LSFL signifikant beeinflusst (vergleiche experimentelle Beobachtungen, Abb. 3.3). Insbesondere im frühen Stadium der LIPSS Entwicklung spielt die Aufräumung der ursprünglich glatt polierten Oberfläche eine entscheidende Rolle, da dies eine Voraussetzung für die effiziente SPP Anregung darstellt. Daher wurde versucht, den Einfluss der veränderten Oberflächenmorphologie in Folge der Multipulsbestrahlung auf die LIPSS Perioden durch systematische Variation des Füllfaktors F zu modellieren. In Sipe's Theorie repräsentiert dieser den Anteil der Oberfläche, der mit Streuzentren gefüllt ist [1]. Je größer der Wert für F , desto dichter sind die Streuzentren angeordnet. Diese wurden durch den Standardformfaktor für eine sphärische Streugeometrie $s = 0,4$ beschrieben [1].

Abb. 3.5 zeigt einen Querschnitt durch das sichelförmige Feature in der Darstellung des „*efficacy factor*“ von Titan (Abb. 3.4 a) entlang der positiven κ_x -Achse ($\kappa_y = 0$) für Füllfaktoren zwischen $F = 0,1$ und $0,7$ ($\theta = 0$, $\epsilon = \epsilon(\text{Ti})$, $s = 0,4$). Die Position des Maximums verschiebt sich mit ansteigendem F zu etwas größeren λ/Λ_x Werten, was kleinere Perioden

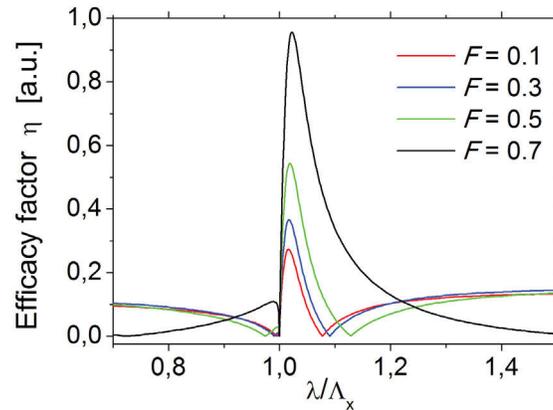


Abb. 3.5: „Efficacy factor“ η für Titan als Funktion des normierten Wellenvektors $\kappa_x = \lambda/\Lambda_x$ ($\kappa_y = 0$) für unterschiedliche Füllfaktoren F zwischen 0,1 und 0,7 ($\theta = 0$, $\lambda = 790$ nm, $s = 0,4$). Bereits veröffentlicht in [91].

der LIPSS zur Folge hat. Zusätzlich verbreitert sich der Kurvenverlauf signifikant (größerer Periodenbereich) und der absolute Maximalwert steigt bedeutend (effizienterer Energieeintrag bei diesen Wellenvektoren, verglichen mit kleineren Füllfaktoren) mit dichter verteilten Streuzentren (größerem F), wie es für eine Oberflächenaufräuhung durch Multipulsbestrahlung in der Anfangsphase der LIPSS Entstehung zu erwarten ist.

Die Simulationen unterstützen den Trend der experimentell beobachteten Reduktion der Perioden und die Verbreiterung ihrer Verteilung. Allerdings sind die experimentellen Veränderungen größer als die von der Theorie vorhergesagten. Daher muss ein weiterer Feedback-mechanismus wirken, z.B. eine resonante Plasmonenanregung in der LIPSS-(Oberflächen-gitter-)Struktur, wie er in Abschnitt 3.2 detailliert erklärt wird.

3.1.2 Doppelpulsmessungen

Parallele Polarisation

Ausgehend von den Ergebnissen zur LIPSS Erzeugung mit multiplen Einzelpulssequenzen N_{SPS} wurden die Messungen mit multiplen Doppelpulssequenzen N_{DPS} durchgeführt. Dies erfolgte mit den optimierten Bestrahlungsparametern aus Kapitel 3.1.1. Der Mach-Zehnder Interferometer-basierte Aufbau 2.3.2 erlaubt die Erzeugung von Doppelpulssequenzen - sowohl paralleler Polarisation, als auch senkrechter Polarisation der einzelnen Teilpulse zueinander. Abbildung 3.6 zeigt schematisch eine solche Doppelpulssequenz mit parallel zueinander polarisierten Teilpulsen. Die Fluenzen wurden jeweils so gewählt, daß mit einem einzelnen Puls jeder Sequenz die Ablationsschwelle der zugehörigen Pulszahl nicht überschritten wird, das heißt erst das Zusammenwirken beider Pulse führt zu Materialabtrag bzw. LIPSS Bildung. Für die Doppelpulssequenzen mit parallel zueinander polarisierten

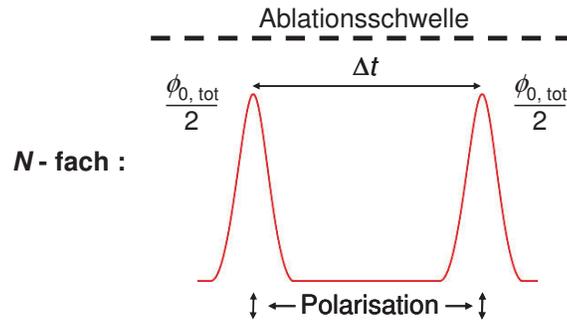


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der verwendeten Doppelpulssequenzen mit paralleler Polarisation. Zeichenerklärung: Δt : zeitliche Verzögerung, $N = N_{\text{DPS}}$: Anzahl Doppelpulssequenzen, $\phi_{0,\text{tot}}/2$: Peakfluens eines Pulses der Doppelpulssequenz bei einem Fluensverhältnis von 50/50.

Teilpuls wurde die Gesamtpeakfluens $\phi_{0,\text{tot}}$ gleichmäßig (50/50) auf beide Pulse einer Sequenz verteilt ($\phi_{0,\text{tot}}/2$) und die zeitliche Verzögerung Δt zwischen ihnen systematisch variiert. Bei den Doppelpulssequenzen mit gekreuzter Polarisation wurden bei ausgewählten Materialien zusätzlich Experimente mit abweichenden Fluensverhältnissen der Teilpulse durchgeführt. Bedingt durch die sehr unterschiedlichen Bandlücken der untersuchten Materialien und damit auch der zugehörigen Schwellfluens und Fluensbereiche zur LIPSS Erzeugung, wird zusätzlich zu den absoluten Fluens $\phi_{0,\text{tot}}$ das Verhältnis zwischen diesen und der jeweiligen Schwellfluens angegeben $\phi_{0,\text{tot}}/\phi_{\text{th}}$. Diese materialunabhängige Größe wird im Weiteren als Anregungsgrad bezeichnet und wurde für alle Doppelpulssequenzen im Bereich $1 < \phi_{0,\text{tot}}/\phi_{\text{th}} < 2$ gewählt. Somit ist die Bedingung erfüllt, daß erst das Zusammenwirken der beiden Pulse zur LIPSS Bildung führt. Für alle drei untersuchten Materialklassen (repräsentiert durch Titan, Silizium und Siliziumdioxid) wurde systematisch die Abhängigkeit der LSFL Fläche A_{LSFL} nach Bestrahlung mit Doppelpulssequenzen mit paralleler Polarisation als Funktion der Verzögerung Δt untersucht, um Informationen über die involvierten physikalischen Mechanismen der Energieeinkopplung zu gewinnen, die zur Ausbildung von LIPSS führen.

Abb. 3.7 zeigt exemplarisch eine Serie von REM Aufnahmen für die Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$ Doppelpulssequenzen mit einer Gesamtpeakfluens $\phi_{0,\text{tot}} = 0,16 \text{ J/cm}^2$ und für verschiedene Verzögerungen Δt zwischen 0 ps und 4,7 ps. Für zeitliche Koinzidenz der Pulse ($\Delta t = 0 \text{ ps}$) sind LSFL gleichmäßig über den gesamten Bestrahlungsbereich verteilt. Diese sind senkrecht zur Polarisationsrichtung der Laserstrahlung ausgerichtet. Mit steigenden Werten der Doppelpulsverzögerung ($\Delta t = 1,3 - 4,7 \text{ ps}$) reduziert sich die LSFL Fläche signifikant. Für Verzögerungen größer als $\Delta t > 4,7 \text{ ps}$ werden keine LSFL mehr beobachtet. Die grafische Auswertung der Ergebnisse zeigt der rechte Teil der Abbildung 3.7. Hier ist die LSFL Fläche A_{LSFL} als Funktion der Doppelpulsverzögerung dargestellt. Beginnend mit einer LSFL Fläche von $\sim 350 \mu\text{m}^2$ für zeitlichen Überlapp der Pulse ist ein starker Abfall

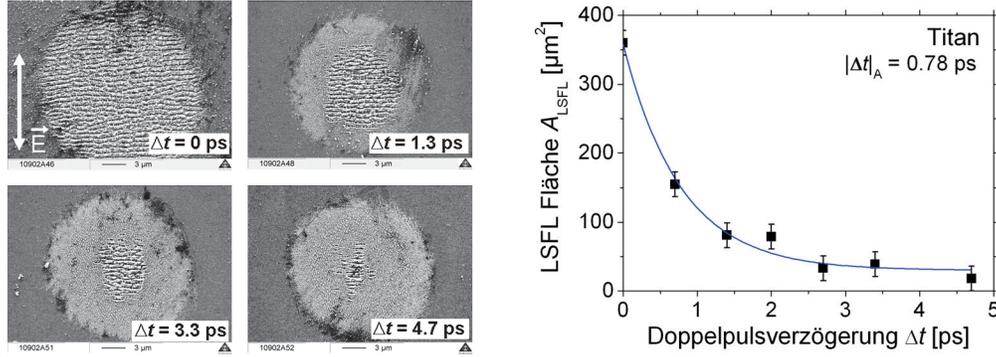


Abb. 3.7: Repräsentative REM Aufnahmen (links) und Auswertung (rechts) der LSFL Fläche auf Titan in Abhängigkeit der Doppelpulsverzögerung Δt nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$ parallel zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen bei einer Gesamtpeakfluenz (akkumuliert über je beide Pulse einer Doppelpulssequenz) von $\phi_{0,\text{tot}} = 0.16 \text{ J/cm}^2$, veröffentlicht in [98].

der Werte bis hin zu weniger als $25 \mu\text{m}^2$ ($\Delta t = 4,7 \text{ ps}$) zu erkennen. Eine Exponentialfunktion mit einem Offset B in Form von $A_{\text{LSFL}} \sim \exp(-\Delta t/\Delta t_A) + B$ wurde empirisch mit der Methode der kleinsten Quadrate an die Daten angepasst und ist als blaue Linie im rechten Teil von Abb. 3.7 dargestellt. Die so bestimmte Zeitkonstante für die Abnahme der LSFL Fläche auf Titan beträgt $\Delta t_A = 0,78 \text{ ps}$ und der Offset $B = 30 \mu\text{m}^2$. Die Zeitkonstanten der unterschiedlichen physikalischen Energie Relaxationsmechanismen (Elektron-Elektron bzw. Elektron-Phonon Wechselwirkung) sind materialabhängig. In Metallen wird die Energie der einfallenden Laserstrahlung typischerweise in einer dünnen oberflächlichen Schicht von Leitungsbandelektronen absorbiert, wo es zuerst zum Energietransfer zwischen den Elektronen kommt. Die angeregten Elektronen beginnen instantan ihre Energie in Form von Phononen ans Gitter zu übertragen. Typische Elektron-Phonon Relaxationszeiten liegen für Metalle im Bereich einiger Pikosekunden ($1 \text{ ps} < \tau_{\text{e-ph}} < 10 \text{ ps}$) [62] und sind somit in derselben Größenordnung wie das Verschwinden der LSFL nach $\Delta t > 4,7 \text{ ps}$. Die durch den ersten Puls einer Doppelpulssequenz ins Elektronensystem eingetragene Energie ist nach $\Delta t = 4,7 \text{ ps}$ bereits über Elektron-Phonon Wechselwirkung und Ladungsträgerdiffusion soweit relaxiert, daß auch in der Gesamtwirkung mit dem zweiten Puls keine LSFL mehr gebildet werden können.

Ergänzend zur LSFL Flächenabhängigkeit wurden die resultierenden LIPSS Perioden mit AFM Messungen quantifiziert. Zu diesem Zweck wurden für eine Doppelpulsbestrahlungsserie bei konstanter Peakfluenz $\phi_{0,\text{tot}} = 0,16 \text{ J/cm}^2$ die LIPSS Perioden als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt untersucht ($\tau = 50 \text{ fs}$, $N_{\text{DPS}} = 50$). In Abbildung 3.8 sind die LSFL Perioden über Δt aufgetragen.

Unabhängig von der Doppelpulsverzögerung bleiben die beobachteten LSFL Perioden

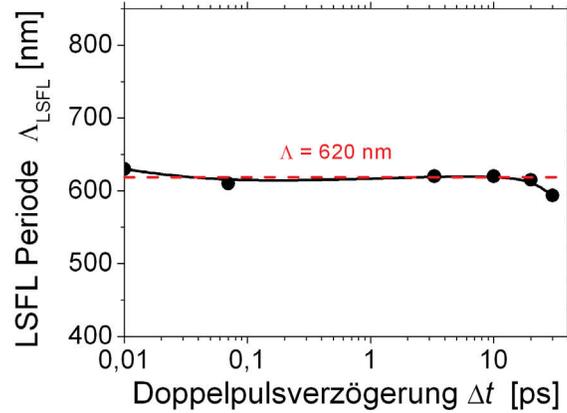


Abb. 3.8: Abhängigkeit der LSFL Periode Λ_{LSFL} von der Doppelpulsverzögerung Δt in Titan. Bestrahlungsparameter: $\phi_{0,\text{tot}} = 0,16 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N_{\text{DPS}} = 50$, $\tau = 50 \text{ fs}$.

bei $\Lambda_{\text{LSFL}} = 620 \text{ nm}$. Für Metalle und Halbleiter gilt streng genommen üblicherweise der Zusammenhang $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \Lambda_{\text{Metall}} \approx \lambda$ [13]. Die Abweichung von $\Lambda_{\text{LSFL}} = 620 \text{ nm} < \lambda$, lässt sich durch die relativ hohe Pulszahl ($N_{\text{DPS}} = 50$) und die hier involvierten Inkubationseffekte erklären. Die Pulszahlabhängigkeit der LSFL Perioden in Titan wurde bereits detailliert untersucht und die Ergebnisse sind in Kapitel 3.1.1 präsentiert. Dort wurde ein Absinken der LSFL Periode mit ansteigender Pulszahl beobachtet und durch Inkubationseffekte erklärt. Für 50 Pulse ist eine LSFL Periode von $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim 600 \text{ nm}$ zu erwarten (vergleiche Abb. 3.3).

Gekreuzte Polarisation

Da die Ausrichtung der entstehenden LIPSS von der Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung abhängt, wurden analog zu den mit paralleler Polarisation durchgeführten Experimenten (Abschnitt 3.1.2) ergänzend Versuche mit senkrechter Polarisation durchgeführt. Hierfür wurde zusätzlich eine $\lambda/2$ Platte derart im Referenz Arm des in Kapitel 2.3.2 erläuterten Mach-Zehnder Interferometers eingefügt, daß diese eine Drehung der Polarisationsrichtung um 90° bewirkt. So entsteht eine Doppelpulssequenz mit senkrecht zueinander polarisierten Pulsen. Abb. 3.9 zeigt eine schematische Darstellung der resultierenden Doppelpulssequenzen für ein Fluenzverhältnis von 50/50 der einzelnen Pulse zueinander (Fluenz eines Pulses = $\phi_{0,\text{tot}}/2$). Bei konstanter Fluenz und konstanter Anzahl von Doppelpulssequenzen $N = N_{\text{DPS}}$ wurde die zeitliche Verzögerung systematisch im Bereich $-70 \text{ ps} < \Delta t < +70 \text{ ps}$ variiert. Negative Verzögerungswerte bedeuten ein zeitliches Auftreffen des Pulses aus dem Referenz Arm mit horizontaler Polarisation vor dem, der den variablen Arm passiert hat und senkrecht polarisiert ist. Entsprechend implizieren positive Δt Werte, daß der erste Puls, der auf der Probe auftritt, aus dem variablen Arm stammt und somit senkrecht polarisiert ist.

Abb. 3.10 zeigt REM Aufnahmen der Titanoberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$

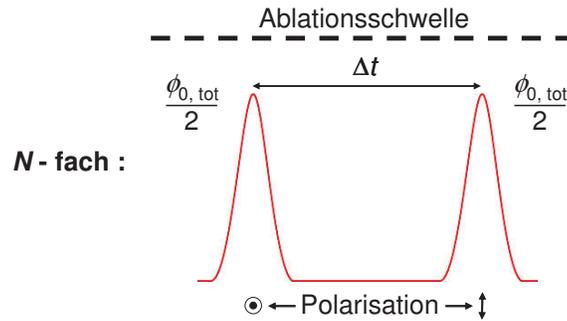


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der verwendeten Doppelpulssequenzen mit gekreuzter Polarisation. Zeichenerklärung: Δt : zeitliche Verzögerung, $N = N_{\text{DPS}}$: Anzahl Doppelpulssequenzen, $\phi_{0, \text{tot}}/2$: Peakfluens eines Pulses der Doppelpulssequenz bei einem Fluensverhältnis von 50/50.

Doppelpulssequenzen bei einer Gesamtpeakfluens $\phi_{0, \text{tot}} = 0.2 \text{ J/cm}^2$ exemplarisch für drei verschiedene Verzögerungen [$\Delta t = -53 \text{ ps}$ (links), 0 (mittig) und 70 ps (rechts)]. Zusammen mit der Schwellfluens für 50 (Einzel-)Pulse $\phi_{\text{th}}(N_{\text{SPS}}=50) = 0.12 \text{ J/cm}^2$ ergibt sich für die gewählte Gesamtpeakfluens ein Anregungsgrad von $\phi_{0, \text{tot}}/\phi_{\text{th}} = 1.67$, d.h. die Wirkung jeder Einzelpulssequenz allein reicht nicht zur LIPSS Erzeugung aus. Die roten Pfeile symbolisieren jeweils die Polarisationsrichtung des zuerst auftreffenden Pulses einer Doppelpulssequenz. Für große negative Delays ($\Delta t = -53 \text{ ps}$, linke Aufnahme) sind im zentralen Bereich des bestrahlten Spots LSFL in der Größenordnung der Wellenlänge der einfallenden Laserstrahlung ($\lambda = 800 \text{ nm}$) zu erkennen. Ihre Orientierung ist senkrecht zur Polarisationsrichtung des ersten auftreffenden Pulses. Aus Einzelpulsmessungen (3.1.1) ist bekannt, daß LSFL auf Titan senkrecht zur Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung entstehen, somit bestimmt der erste Puls hier die Orientierung. Die untere Aufnahme bei -53 ps zeigt eine Vergrößerung aus dem Randbereich des Spots. Hier werden HSFL mit einer Periode von etwa $\lambda/10$ der verwendeten Laserstrahlung und einer Orientierung parallel zur Polarisationsrichtung des ersten Pulses einer Doppelpulssequenz beobachtet. HSFL entstehen im Titan parallel zur Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung (vergleiche Tab. 3.2). Für zeitlich überlappende Pulse ($\Delta t = 0 \text{ ps}$, Abb. 3.10 Mitte) sind die LSFL unter 45° zur Senkrechten ausgerichtet und folgen somit einer vektoriellen Superposition der Polarisationsrichtung beider Pulse einer Sequenz. Dieses Phänomen der „kohärenten Überlagerung“ wird für Titan in einem Verzögerungsbereich $-10 \text{ ps} < \Delta t < 10 \text{ ps}$ beobachtet (REM Aufnahmen hier nicht gezeigt). Bei größeren Absolutwerten der Verzögerung ($|\Delta t| > 10 \text{ ps}$) bestimmt der erste Puls einer Sequenz die Richtung der LSFL. Der rechte Teil der Abbildung 3.10 zeigt die entsprechende REM Aufnahme für eine lange positive Verzögerung ($\Delta t = 70 \text{ ps}$). Hier sind die LSFL um 90° gedreht, verglichen mit denen für große negative Verzögerungen (siehe linker Teil der Abbildung). Somit wird auch hier die LSFL Orientierung durch den ersten Puls einer Doppelpulssequenz bestimmt. Dies gilt auch für die HSFL, die

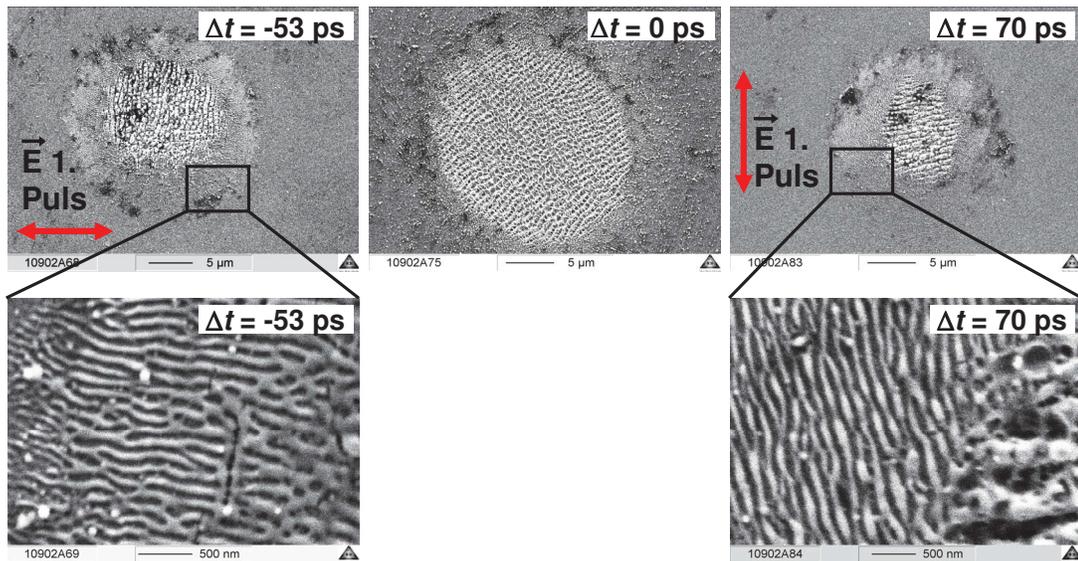


Abb. 3.10: REM Aufnahme einer Titanoberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 50$ fs) bei einer Gesamtpeakfluenz (akkumuliert über je beide Pulse einer Doppelpulssequenz) von $\phi_{0,\text{tot}} = 0.2$ J/cm² und verschiedenen Verzögerungen Δt zwischen $\Delta t = -53$ ps (links) und $\Delta t = 70$ ps (rechts). Die roten Pfeile symbolisieren jeweils die Polarisationsrichtung des zuerst auftreffenden Pulses einer Doppelpulssequenz.

im unteren (stärker vergrößerten) Bereich für $\Delta t = 70$ ps gezeigt sind. Diese sind parallel zur Polarisationsrichtung des ersten auftreffenden Pulses orientiert. Als physikalische Ursache wird folgendes postuliert:

Der erste Puls erzeugt eine räumliche Modulation der Elektronen- und Gittertemperatur. Diese wird vom zweiten Puls verstärkt, bis die Zerstörschwelle überschritten wird.

Um das Phänomen der kohärenten Überlagerung besser zu verstehen, wurde eine weitere Versuchsreihe bei konstanter Gesamtpeakfluenz $\phi_{0,\text{tot}} = 0,2$ J/cm² mit variierendem Energie- bzw. Fluenzverhältnis beider Pulse zueinander durchgeführt. Die gewählten Verzögerungen sind jeweils kleiner als 10 ps ($|\Delta t| < 10$ ps). Abb. 3.11 zeigt REM Aufnahmen für drei verschiedene Energieverhältnisse (Variabler Arm/Referenz Arm) nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen. Die Fluenzen ϕ_0 der einzelnen Arme sind zusammen mit ihrer Polarisationsrichtung unter den einzelnen REM Aufnahmen angegeben. Für ein Energieverhältnis von 60/40 (Abb.3.11, links) ist der stärkere Puls horizontal polarisiert und die resultierenden LSFL entstehen unter einem Winkel von etwa $\sim 18^\circ$ zur Senkrechten (siehe gelbe Linie). Haben beide Pulse die gleiche Fluenz (Energieverhältnis 50/50) werden LIPSS unter einem Winkel von $\sim 40^\circ$ zur Senkrechten beobachtet (Abb.3.11, mittig). Ändert man das Energieverhältnis zu 40/60, so daß der senkrecht polarisierte Puls aus dem Referenz Arm stärker ist, bilden sich LSFL unter einem Winkel von etwa $\sim 70^\circ$ (Abb.3.11, rechts).

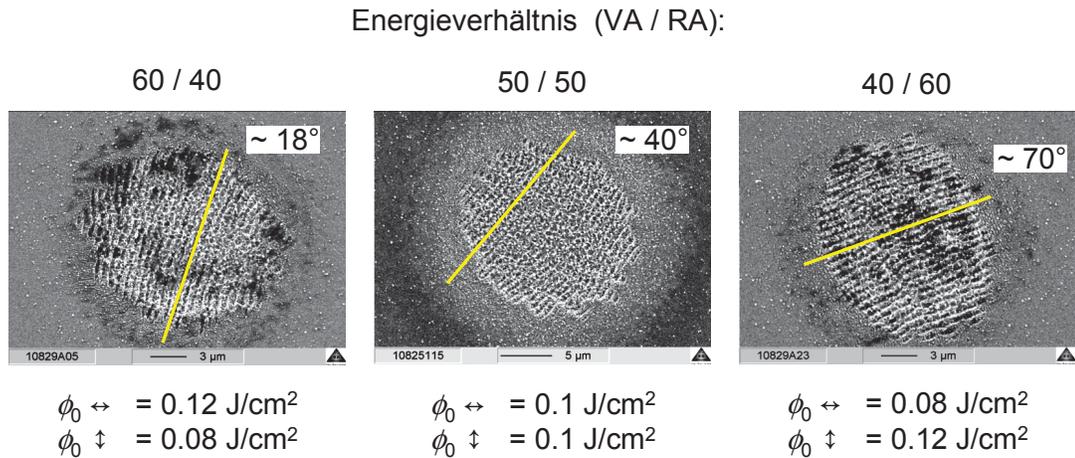


Abb. 3.11: REM Aufnahme einer Titanoberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 50$ senkrecht zu einander polarisierten Doppelpulssequenzen ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ fs}$) mit variierendem Energieverhältnis zwischen den jeweiligen Pulsen einer Doppelpulssequenz von 60/40 (links), 50/50 (mitte) und 40/60 (rechts). Die gewählten Verzögerungen sind jeweils kleiner als 10 ps ($|\Delta t| < 10 \text{ ps}$).

Da die LSFL in Titan senkrecht zu Polarisationsrichtung der erzeugenden Strahlung entstehen, bedeutet dieses Ergebnis, daß die Ausrichtung der Strukturen, die in diesem kohärenten Überlagerungsbereich entstehen, durch den stärkeren Puls jeder Doppelpulssequenz dominiert wird. Über das Fluenzverhältnis der beiden Interferometer Arme lässt sich ihre Orientierung daher für Doppelpulsverzögerungen $|\Delta t| < 10 \text{ ps}$ präzise einstellen. Die physikalischen Ursachen für die kohärente Überlagerung sind noch nicht abschließend geklärt und werden derzeit in Zusammenarbeit mit Prof. N. Bulgakova, Dr. T. Derrien, Dr. A. Rosenfeld, Dr. J. Krüger und Dr. J. Bonse untersucht.

3.2 LIPSS auf Silizium

3.2.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung

Analog zu den Untersuchungen an Titan wurde als Basis für die nachfolgenden Doppelpuls-experimente die Ablationsschwelle ϕ_{th} von Silizium als Funktion der Pulszahl N bestimmt. Dazu wurde die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Methode nach Liu [84] verwendet. Abbildung 3.12 zeigt die graphische Auswertung der (Ablations-)Schwellfluenz ϕ_{th} von Silizium in Abhängigkeit der Pulszahl N . Zur Bestrahlung wurde das Lasersystem Spitfire der Fima Spectra Physics (siehe Kapitel 2.2) mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer $\tau = 50 \text{ fs}$ verwendet.

Beginnend mit einer Einzelpuls-Schwellfluenz $\phi_{\text{th}}(N=1) = 0,18 \text{ J/cm}^2$ zeigt der Kurvenverlauf einen Abfall um ~ 40 Prozent bis hin zu $N=50$ Pulsen auf $\phi_{\text{th}}(N=50) = 0,13 \text{ J/cm}^2$. Für höhere

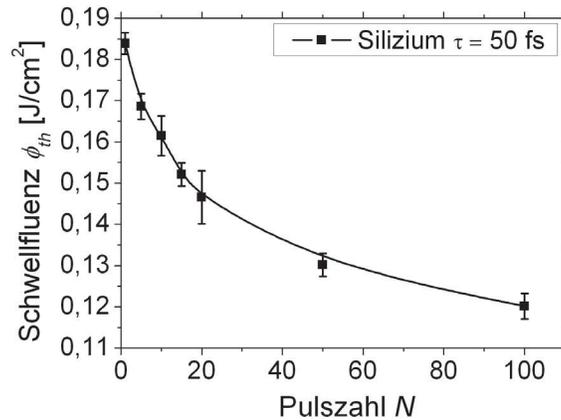


Abb. 3.12: Schwellfluenz ϕ_{th} von Silizium als Funktion der Pulszahl N bei einer Pulsdauer von $\tau = 50$ fs. Die durchgezogene Linie dient der Unterstützung des Auges.

Pulszahlen bis $N=100$ ist nur noch eine geringfügige Abnahme der Schwelle auf etwa $\phi_{th}(N=100) = 0,12 \text{ J/cm}^2$ zu beobachten. Dieses experimentell beobachtete Verhalten (die Schwellfluenz verringert sich mit steigender Pulszahl N) ist für fs-bestrahltes Silizium bekannt [17] und wird durch den Effekt der Inkubation erklärt. Der Effekt basiert auf einer nicht ablativen Materialveränderung, welche die Energieeinkopplungs-Effizienz des Laserpulses in das Material durch eine Änderung der optischen Eigenschaften (induziert von vorhergehenden Pulsen) beeinflusst. Dies kann im Silizium auf eine Änderung des Absorptions-, Streu- und Reflektionsverhaltens z.B. durch Amorphisierung des Materials und topografische Modifikation der Oberfläche zurückgeführt werden [17, 99, 100]. Als Konsequenz der erhöhten Energieeinkopplung hat dies eine niedrigere Ablationsschwelle für den nachfolgenden Puls zur Folge.

Femtosekunden LIPSS auf Silizium nach Bestrahlung mit Fluenzen nahe der jeweiligen Multipuls-Ablationsschwelle sind ein bekanntes Phänomen [15–19, 93, 101–106]. Tabelle 3.3 gibt einen Literaturüberblick der für die Bestrahlung in Luft oder Vakuum veröffentlichten Ergebnisse. Zur Vergleichbarkeit wurden Resultate mit ähnlichen Bestrahlungsparametern hinsichtlich Wellenlänge, Pulsdauer und Repetitionsrate ausgewählt ($\lambda \sim 800 \text{ nm}$, $\tau = 100$ bis 200 fs und $\nu \leq 1 \text{ kHz}$). Die variierenden experimentellen Parameter (Pulszahl N und Fluenz ϕ) sind hier zusammen mit den Charakteristika (Periode Λ und Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung) der beobachteten LIPSS Strukturen aufgelistet. Beginnend mit den kleinsten Werten ist die Tabelle nach aufsteigenden LIPSS Perioden sortiert.

Interessanterweise werden HSFL mit einer Periode von 200 nm und einer Orientierung parallel zur Polarisationsrichtung der Laserstrahlung in Silizium nur von einer Arbeitsgruppe beobachtet [19] (für Repetitionsraten $\nu \leq 1 \text{ kHz}$). Dies ist auf die sehr hohe applizierte Pulszahl von $N = 60000$ bei einer geringen Fluenz $\phi = 0,04 \text{ J/cm}^2$, weit unterhalb der

LIPSS Periode Λ [nm]	LIPSS Typ	Orientierung	Fluenz ϕ [J/cm ²]	Pulszahl N	Referenz
200	HSFL		0,04	60 000	[19]
	HSFL nicht beobachtet für $N < 1000$				[15, 16, 101] [18, 102]
470-594	LSFL	\perp	$\phi_{th}(Si)$	5	[18, 102]
500	LSFL	\perp	0,15	<100	[101]
500	LSFL	\perp	0,20	100-300	[103]
560-770	LSFL	\perp	0,15-0,47	≤ 1000	[15–17]
570-750	LSFL	\perp	0,50	1-100	[104]
600-700	LSFL	\perp	0,16	20 000	[19]
630	LSFL	\perp	0,41	7-112	[105]
660-740	LSFL	\perp	0,13	1000	[106]
670	LSFL	\perp	0,20	200	[93]

Tabelle 3.3: Literatur Überblick: LIPSS, erzeugt auf kristallinen Siliziumoberflächen ($\lambda = 775$ bis 800 nm, $\tau = 100$ bis 200 fs und $\nu \leq 1$ kHz, $\theta \sim 0^\circ$, Umgebung: Luft oder Vakuum). Orientierung der beobachteten LIPSS: $\perp =$ LIPSS senkrecht bzw. $|| =$ parallel zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung.

Einzelpulsschwellfluenz, zurückzuführen. Bei moderaten Pulszahlen $N \leq 1000$ und Fluenzen nahe der Ablationsschwelle werden keinen HSFL in Silizium beobachtet [15, 16, 18, 101, 102]. Weiterhin ist der große Bereich der beobachteten LSFL Perioden ($\Lambda = 470$ - 800 nm) auffällig. Ursache hierfür ist der relativ weite Bereich der experimentellen Parameter hinsichtlich Fluenz und insbesondere Pulszahl. Die gewählten Pulszahlen (Tabelle 3.3) liegen zwischen 1 und 1000 bei Fluenzen $0,15 < \phi < 0,47$ J/cm².

Der Einfluss von Pulszahl N und Peakfluenz ϕ_0 auf die LIPSS Perioden wurde bereits vor Beginn dieser Arbeit, im Rahmen eines bilateralen Projektes in einem laufenden DFG Schwerpunktprogramm (SPP1327) untersucht und ist in folgenden Publikationen veröffentlicht worden: [15, 16, 107]. Wegen des unmittelbaren Bezuges, werden die Ergebnisse hier kurz zusammengefasst dargelegt. Es wurde experimentell beobachtet, daß die resultierende LSFL Periode mit steigendem N im Bereich von $1 < N < 1000$ um etwa $\sim 37\%$ abnimmt. Dieses Verhalten wird anhand eines gitterunterstützten SPP Anregungsmechanismus erklärt (siehe auch Abschnitt 3.1.1), welcher eine teilweise Umwandlung der Laserstrahlung in eine elektromagnetische Oberflächenwelle (SEW) und möglicherweise in ein Oberflächenplasmon Polariton (SPP) beinhaltet. Die modulierte Energieeinkopplung (und konsequenterweise der modulierte Materialabtrag) resultiert aus der Interferenz der Laserstrahlung mit der SEW bzw. dem SPP. Durch resonante Erzeugung von SPP's an den gitterähnlichen LSFL wird die Ausbildung eines periodischen Oberflächenreliefs weiter verstärkt. Eine Vergrößerung der

LSFL Modulationstiefe führt dann wiederum zu einer Blauverschiebung der SPP Resonanz und damit zu kleineren LSFL Perioden [16, 85].

Analog zu den theoretischen Betrachtungen für Titan (siehe Abschnitt 3.1.1) wurde die Sipe-Theorie von Dr. Bonse (vor Beginn dieser Arbeit) verwendet um den „efficacy factor“ numerisch zu berechnen. Dieser gibt an, bei welchen Ortsfrequenzen (Perioden) die raue Oberfläche die einfallende Laserstrahlung absorbieren kann.

Zur Berücksichtigung der transienten optischen Eigenschaften (Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient n_{im}) des fs-laserangeregten Siliziums, wurde ein Drude Modell verwendet um die dielektrische Funktion des Siliziums zu beschreiben. Dieses Modell wurde anschließend mit der Sipe Theorie kombiniert, um den Einfluss der Fluenz auf die LIPSS Perioden über den Ladungsträgeranregungsgrad zu simulieren. Dafür wurde der „efficacy Factor“ bei verschiedenen Anregungsgraden berechnet (detaillierte Ergebnisse in Referenzen [15, 107, 108]). Die Sipe-Theorie schließt bereits die mögliche Anregung eines Oberflächenplasmon Polariton (SPP) ein und die genannten Analysen haben gezeigt, daß das Anfangsstadium der LIPSS Erzeugung in Silizium durch die Anregung von SPP's dominiert wird, sobald das Material durch die fs-Bestrahlung aus dem halbleitenden in einen metallischen Zustand übergeht. Diese SPP Hypothese ist in der Lage, die folgenden experimentell beobachteten Fakten der fs-LSFL Erzeugung in Silizium zu erklären [15]:

- Die LSFL sind senkrecht zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung orientiert.
- Die resultierenden LSFL Perioden sind etwas kleiner als die Wellenlänge des Lasers, da die Oberflächenmodifikation bei Ladungsträgerkonzentrationen nahe der kritischen Ladungsträgerdichte zur SPP Erzeugung erfolgt, was Auswirkung auf Lage und Breite des LSFL Peaks des „efficacy factor“ hat.
- In Übereinstimmung mit den Experimenten entstehen LSFL in einem definierten Fluenzbereich nahe der Ablationsschwelle. Dieser Fluenzbereich ist in Silizium relativ schmal und ist assoziiert mit einer laserinduzierten Ladungsträgerdichtekonzentration in der Größenordnung 10^{21} - 10^{22} cm^{-3} .
- Es ist prinzipiell möglich LSFL bereits mit einem Einzelpuls zu erzeugen, vorausgesetzt, daß die Bedingungen zur Anregung eines SPP erfüllt sind, z.B. durch Oberflächendefekte.

3.2.2 Doppelpulsmessungen

Parallele Polarisation

Analog zu den Experimenten an Titan wurden die Experimente mit multiplen Doppelpulssequenzen N_{DPS} an Silizium mit optimierten Bestrahlungsparametern zur LIPSS Erzeugung aus Kapitel 3.2.1 durchgeführt. Der Mach-Zehnder Interferometer-basierte Aufbau (aus Kapitel

2.3.2) wurde verwendet, um Doppelpulssequenzen mit parallel zueinander polarisierten Laserpulsen zu generieren (Schema in Abb. 3.6). Für eine Pulsdauer von $\tau = 150$ fs (Clark-MXR Lasersystem) wurden die Doppelpulssequenzen abweichend mit einem Michelson Interferometer-basierten Aufbau erzeugt (siehe Referenz [109], der im späteren Verlauf der Arbeit durch einen wesentlich flexibleren Mach-Zehnder Interferometer-basierten Aufbau ersetzt wurde (siehe Kapitel 2.4).

Die Gesamtpeakfluenz $\phi_{0,\text{tot}}$ (akkumuliert über je beide Pulse einer Doppelpulssequenz) wurde gleichmäßig (50/50) auf beide Teilpulse einer Sequenz verteilt und der resultierende Fluenzanregungsgrad wurde kleiner 2 gewählt. Für eine Pulsdauer von $\tau = 50$ fs bedeutet dies explizit für $N_{\text{DPS}} = 15$ Pulse: $\phi_{0,\text{tot}}/\phi_{\text{th}} = 0,3/0,153 = 1,96$. Die Schwellfluenz für $N_{\text{SPS}} = 15$ Pulse bei einer Pulsdauer von $\tau = 150$ fs ist mit $\phi_{\text{th}}(N = 15) = 0,2 \text{ J/cm}^2$ ca. 30% größer. Dies ist konsistent mit in der Literatur für verschiedene Pulsdauern veröffentlichten Werten [17]. Bei einer gewählten Gesamtpeakfluenz von $0,3 \text{ J/cm}^2$ ergibt sich der resultierende Fluenzanregungsgrad hier zu $\phi_{0,\text{tot}}/\phi_{\text{th}} = 0,3/0,2 = 1,5$. Die Bedingung, daß nur das Zusammenwirken beider Pulse zur LIPSS Bildung führt, wurde experimentell verifiziert. Für einen tieferen Einblick in die dynamischen Mechanismen zur Erzeugung der LIPSS, wurde systematisch die zeitliche Verzögerung Δt zwischen beiden Pulsen variiert und die zugehörigen LSFL Flächen A_{LSFL} ausgewertet.

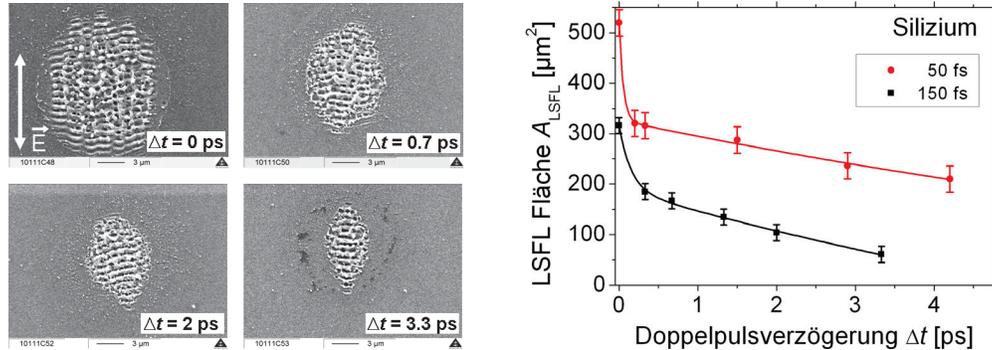


Abb. 3.13: Repräsentative REM Aufnahmen ($\tau = 150$ fs, links) und Auswertung (rechts) der LSFL Fläche auf Silizium in Abhängigkeit der Doppelpulsverzögerung Δt nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 15$ parallel zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 0,3 \text{ J/cm}^2$ für $\tau = 50$ fs (rote Datenpunkte) und $\tau = 150$ fs (schwarze Datenpunkte), veröffentlicht in [98].

Abbildung 3.13 (links) zeigt eine Serie repräsentativer REM Aufnahmen einer Siliziumoberfläche nach Bestrahlung bei einer Gesamtpeakfluenz $\phi_{0,\text{tot}} = 0,3 \text{ J/cm}^2$ mit $N_{\text{DPS}} = 15$ Doppelpulssequenzen und für verschiedene Verzögerungen Δt zwischen 0 ps und 3,3 ps. Diese Versuchsreihe wurde mit einer Pulsdauer von $\tau = 150$ fs durchgeführt. Die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung ist durch den weißen Pfeil in Abbildung 3.13 (links)

angedeutet. Gleichmäßig verteilte LSFL mit einer Orientierung senkrecht zur einfallenden Laserstrahlung sind für zeitlich koinzidierende Pulse ($\Delta t = 0$ ps) über den gesamten Bestrahlungsbereich zu erkennen. Die LSFL Fläche reduziert sich mit steigenden Werten der Doppelpulsverzögerung ($\Delta t = 0,7 - 3,3$ ps) innerhalb weniger Pikosekunden. Größere Verzögerungen ($\Delta t > 3,3$ ps) führen zu einem Verschwinden der LSFL. Interessanterweise ist die LSFL Fläche innerhalb des runden Ablationskraters in Richtung der Polarisation der Laserstrahlung elongiert (siehe REM Aufnahmen für $\Delta t > 0,7$ ps in 3.13). Dieses Verhalten wurde im Vorfeld bereits beobachtet (siehe Abb. 8 aus Referenz [17]) und wurde kürzlich von Zhang et al. [34] auf Basis einer FDTD („finite-difference time-domain“) Technik zur numerischen Berechnung der Verteilung des elektromagnetischen Feldes an einer fs-laserangeregten LSFL (Gitter) Geometrie erklärt. Dieser Effekt wird auf eine lokale Feldüberhöhung durch Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit gittergekoppelten SPP's in Polarisationsrichtung zurückgeführt. Dies tritt auf, wenn die Modulationstiefe der LSFL ~ 100 nm übersteigt (siehe Abb. 2 in Referenz [34]).

Die graphische Auswertung der LSFL Fläche A_{LSFL} auf Silizium als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt ist im rechten Teil von Abb. 3.13 dargestellt. Die roten Datenpunkte beziehen sich auf die Ergebnisse, die bei Bestrahlung mit einer Pulsdauer von $\tau = 50$ fs erzielt wurden. Die schwarzen Datenpunkte zeigen das dynamische Verhalten der entsprechenden LSFL Fläche für Pulsdauern von 150 fs. Der Verlauf der Kurven für beide Pulsdauern ist ähnlich, allerdings unterscheiden sich die absoluten Werte durch eine vertikale Verschiebung. Bei Verwendung von 50 fs Pulsen ist ein rapider Abfall der LSFL Fläche von Werten $A_{\text{LSFL}} \sim 520 \mu\text{m}^2$ für zeitlich überlappende Pulse auf $A_{\text{LSFL}} \sim 320 \mu\text{m}^2$ innerhalb etwa $\sim 0,2$ ps zu erkennen. Im Gegensatz dazu, wird für größere Doppelpulsverzögerungen ($0,3 \text{ ps} < \Delta t < 4,2 \text{ ps}$) eine eher moderate Abnahme der LSFL Fläche auf etwa $\sim 210 \mu\text{m}^2$ beobachtet. Es ist klar erkennbar, daß zur mathematischen Beschreibung des Kurvenverlaufs keine einfache Exponentialfunktion, wie für Titan (siehe Kapitel 3.1.2) verwendet werden kann. Stattdessen ist die Summe zweier unabhängiger Exponentialfunktionen in Form von $A_{\text{LSFL}} \sim C_1 \times \exp(-\Delta t/\Delta t_{A1}) + C_2 \times \exp(-\Delta t/\Delta t_{A2}) + C_3$ naheliegend. Hierbei sind $C_{1,2,3}$ Konstanten, wobei C_3 den Offset der Funktion angibt. $\Delta t_{A1,2}$ sind Zeitkonstanten. Fittet man diese Funktion an die Daten für eine verwendete Pulsdauer von 50 fs, so ergibt sich eine Zeitkonstante von $\Delta t_{A1} = 0,05$ ps für den schnellen Abfall der LSFL Fläche und $\Delta t_{A2} \sim 13$ ps für die moderate Abnahme. Analog ergibt sich für eine Pulsdauer von $\tau = 150$ fs, beginnend mit einem Maximalwert der LSFL Fläche für zeitlich koinzidierende Pulse von $A_{\text{LSFL}} = 320 \mu\text{m}^2$ ein schneller Abfall innerhalb $\sim 0,5$ ps auf etwa $\sim 180 \mu\text{m}^2$. Für größere Doppelpulsverzögerungen hingegen ($0,5 \text{ ps} < \Delta t < 3,3 \text{ ps}$) ist eine gemäßigte Abnahme bis hin zu $\sim 70 \mu\text{m}^2$ zu beobachten. Passt man hier ebenso die Summe zweier Exponentialfunktionen an die Daten an, erhält man als Zeitkonstante $\Delta t_{A1} = 0,15$ ps für den schnellen und $\Delta t_{A2} \sim 11$ ps für den gemäßigten Abfall. ¹

¹Es sei hier kritisch angemerkt, daß der schnelle Abfall hier ($\Delta t_{A1} = 0,15$ bzw. $0,05$ ps) lediglich durch zwei Datenpunkte quantifiziert wird. Theoretisch können die Meßwerte um die Nullverzögerung, abhängig

Die resultierenden Zeitkonstanten sind für beide Pulsdauern ähnlich. Δt_{A1} entspricht in beiden Fällen der Pulsdauer und Δt_{A2} liegt jeweils in der Größenordnung ~ 10 ps. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich lediglich in den absoluten Werten der LSFL Fläche. Diese ist für die kürzeren Pulsdauern generell höher, was durch den höheren Fluenzanregungsgrad bei 50 fs erklärt werden kann.

In Analogie zu den Untersuchungen an Titan wurden ergänzend zur LSFL Flächenabhängigkeit die resultierenden LIPSS Perioden mit AFM Messungen quantifiziert. Hierfür wurden für eine Doppelpulsbestrahlungsserie bei konstanter Peakfluenz $\phi_{0,\text{tot}} = 0,31 \text{ J/cm}^2$ die LIPSS Perioden als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt ausgewertet ($\tau = 150 \text{ fs}$, $N_{\text{DPS}} = 10$). In Abbildung 3.14 sind die LSFL Perioden in Abhängigkeit der Doppelpulsverzögerung gezeigt.

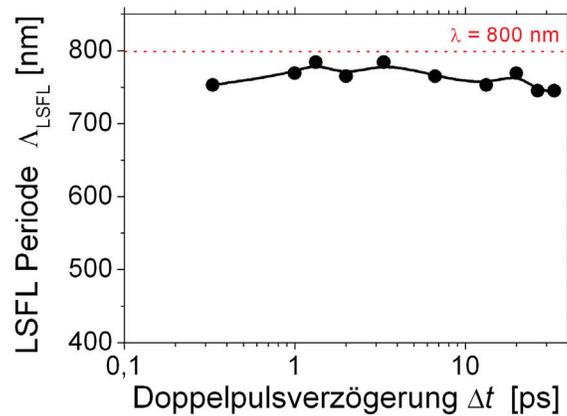


Abb. 3.14: Abhängigkeit der LSFL Periode Λ_{LSFL} von der Doppelpulsverzögerung Δt in Silizium. Bestrahlungsparameter: $\phi_{0,\text{tot}} = 0,31 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N_{\text{DPS}} = 10$, $\tau = 150 \text{ fs}$, veröffentlicht in [110].

Die LSFL Perioden bleiben über den gesamten Verzögerungsbereich ($\Delta t < 40 \text{ ps}$) konstant bei $\Lambda_{\text{LSFL}} = 760 \text{ nm} \sim \lambda$ und sind somit unabhängig von Δt . Der Zusammenhang $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \Lambda_{\text{Metall}} \approx \lambda$ ist für LSFL Bildung in Halbleitern und Metallen charakteristisch [13] und ist hier konsistent mit den beobachteten LSFL Perioden.

Um das zeitliche Verhalten der LSFL Bildung genauer zu untersuchen wurden für 150 fs Pulsdauer theoretische Berechnungen zu den unterschiedlichen potentiell involvierten Energieeinkopplungs- und Relaxationsmechanismen durchgeführt. Die numerischen Kalkulationen

vom Interferenzzustand des Interferometers (konstruktiv oder destruktiv), eine Fluenzabhängigkeit beibehalten, die aber hier nicht systematisch untersucht wurde. Allerdings wurde die signifikant erhöhte LSFL Fläche A_{LSFL} für zeitlich überlappende Pulse in vielfachen unabhängigen Experimenten nachgewiesen (bei zwei verschiedenen Pulsdauern und für jeden Datenpunkt jeweils 10-fach gemessen und arithmetisch gemittelt). Dies ist jeweils durch einen Fehlerbalken dokumentiert. Ein Einfluss des Interferometers als verzögerungsabhängiger „Reflektor“ im Falle des teilweise zeitlichen Überlapps beider Teilpulse kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

wurden von Dr. T.-Y. Derrien durchgeführt und werden im folgenden Abschnitt zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen bezüglich der LSFL Fläche herangezogen.

Theoretische Betrachtungen

Durch Laserbestrahlung ausreichend hoher Intensität können im Silizium Elektronen durch lineare und nichtlineare Absorption vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Sobald genügend Elektronen angeregt sind, ändern sich die optischen Eigenschaften (z.B. die komplexe dielektrische Funktion ϵ). Ist ein dichtes Elektronenplasma bei Ladungsträgerdichten N_e von etwa $\gtrsim 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ entstanden, geht das ursprünglich halbleitende Material in einen metallisch hochreflektiven Zustand über [15, 78, 111]. Oberflächenplasmon Polaritonen (SPP's) können an der Grenzfläche zwischen Luft und dem angeregten Silizium entstehen, wenn der Realteil der dielektrischen Funktion kleiner -1 ist [81]:

$$\epsilon_r(\text{Si}) < -1 \quad (3.1)$$

Diese Bedingung kann durch Laseranregung erfüllt werden, so daß Oberflächenplasmonen angeregt werden, wenn eine bestimmte Schwelle der Ladungsträgerdichte $N_{\text{th}}^{\text{SPP}}$ überschritten wird. Ausgehend von einem Gaußschen Strahlprofil ergibt sich die räumliche Verteilung der laserinduzierten Ladungsträger im Leitungsband (siehe Abb. 3.15). Zusammen mit der Schwelle der Ladungsträgerdichte zur SPP Erzeugung $N_{\text{th}}^{\text{SPP}}$ kann hiermit eine SPP-aktive Fläche A_{SPP} definiert werden, innerhalb derer Oberflächenplasmonen (SPP's) angeregt werden können. Diese Idee ist schematisch in Abb. 3.15 präsentiert. Mit Hilfe numerischer Methoden kann die zeitliche Entwicklung der LSFL aktiven Fläche A_{SPP} in Abhängigkeit von der Doppelpulsverzögerung bestimmt und mit den experimentellen Werten der LSFL Fläche A_{LSFL} (siehe Kapitel 3.2.2) verglichen werden.

Die dielektrische Funktion von laserangeregtem Silizium mit Ladungsträgerdichten N_e bis zu 10^{22} cm^{-3} kann durch ein Drude Modell beschrieben werden [78]:

$$\epsilon_{\text{Si}}^*(N_e) = \epsilon_{\text{Si}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2(1 + i\frac{\nu}{\omega})} \quad (3.2)$$

Hierbei ist $\epsilon_{\text{Si}} = 13,64 + i 0,048$ [82] der komplexe Wert der dielektrischen Funktion von nicht angeregtem Silizium bei $\lambda = 800 \text{ nm}$. Die Plasmafrequenz ω_p ist definiert als $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$ (e - Elektronenladung, $m_e^* = 0,18 \times m_e$ - effektive optische Masse, m_e - Elektronenmasse, ϵ_0 - dielektrische Permittivität des Vakuums). Die Stoßzeit der laserangeregten Ladungsträger ν^{-1} beträgt $1,1 \text{ fs}$ [78]. Die Laserfrequenz wird durch ω beschrieben. Bandauffüllung und Renormalisierung der Bandlücke wurden hier vernachlässigt.

Kombiniert man Formel 3.1 mit dem Drude Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von laserangeregtem Silizium (Gl. 3.2), lässt sich $N_{\text{th}}^{\text{SPP}}$ direkt ausdrücken:

$$N_{\text{th}}^{\text{SPP}} = \frac{m_e^* \epsilon_0 [\epsilon_r(\text{Si}) + 1]}{e^2} (\omega^2 + \nu^2) \quad (3.3)$$

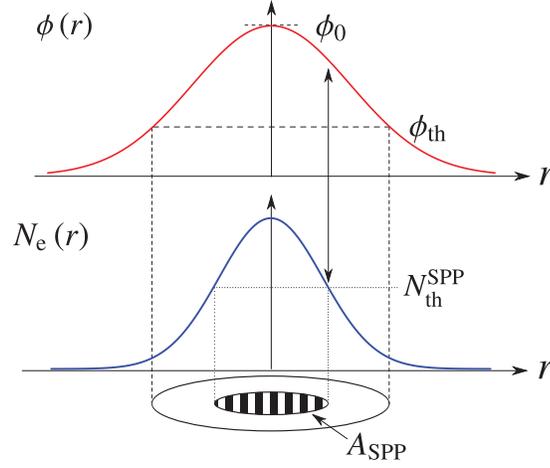


Abb. 3.15: Schematische Darstellung der Auswertung der SPP-aktiven Fläche A_{SPP} (schwarz-weiß gestreifte Fläche), ausgehend von einem Gaußschen Strahlprofil (oben). Die blaue Kurve (unten) symbolisiert die entsprechende räumliche Ladungsträgerdichteverteilung, veröffentlicht in [112].

Die zeitliche Dynamik der laserangeregten Ladungsträgerdichte im Leitungsband $\frac{\partial N_e}{\partial t}$ kann durch eine nichtlineare partielle Differentialgleichung (Gleichung 3.4) mathematisch beschrieben werden [64]. Diese berücksichtigt die Erzeugung, Diffusion und (Auger-) Rekombination der Ladungsträger im Leitungsband. Zusätzlich wurde ein Zwei-Temperatur Modell (Gleichungen 3.5 & 3.6) verwendet, um die Ladungsträgerdiffusion (Gl. 3.4) durch Elektron-Phonon Wechselwirkung (e-ph) zwischen den laserangeregten Elektronen mit der Temperatur T_e und dem Siliziumgitter mit der Temperatur T_{si} zu beschreiben [62].

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \overbrace{\nabla(k_B T_e \mu_e \nabla N_e)}^{\text{Diffusion}} + \overbrace{G_e}^{\text{Erzeugung}} - \overbrace{R_e}^{\text{Rekombination}} \quad (3.4)$$

$$C_{\text{si}} \frac{\partial T_{\text{si}}}{\partial t} = \nabla(k_{\text{si}} \nabla T_{\text{si}}) + \gamma(T_e - T_{\text{si}}) \quad (3.5)$$

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \underbrace{\nabla(k_e \nabla T_e)}_{\text{Wärmediffusion}} - \underbrace{\gamma(T_e - T_{\text{si}})}_{\text{e-ph Kopplung}} + \underbrace{Q_e}_{\text{optische Anregung}} \quad (3.6)$$

Die Rate der Ladungsträgererzeugung ist gegeben durch $G_e = \frac{\sigma_1 I}{\hbar \omega} + \frac{\sigma_2 I}{\hbar \omega}$, die Augerrekombinationsrate durch $R_e = \frac{N_e}{\tau_{\text{AR}} + (C_{\text{AR}} N_e^2)^{-1}}$ und der optische Anregungsterm wird durch $Q_e = (\hbar \omega - E_{\text{gap}}) \frac{\sigma_1 I}{\hbar \omega} + (2\hbar \omega - E_{\text{gap}}) \frac{\sigma_2 I^2}{\hbar \omega} + E_{\text{gap}} R_e - \frac{3}{2} k_B T_e \frac{\partial N_e}{\partial t}$ beschrieben [112]. In Tabelle 3.4 sind die notwendigen physikalischen Parameter zusammengefasst.

Zur Berechnung der Intensität $I(t, z)$ in der Probe wurde Gleichung $\frac{\partial I}{\partial z} = -(\sigma_1 I + \sigma_2 I^2)$ numerisch gelöst. Auf der Probenoberfläche beträgt $z = 0$ und dementsprechend wurde $I(t, z=0) = [1 - R] I_0(t)$ berechnet. R ist die transiente Oberflächenreflektivität für $\lambda = 800$ nm [117], welches durch ein Multilayer-Modell berücksichtigt wurde [63].

Parameter	Symbol	Wert	Einheit	Referenz
Bandlückenenergie	E_{gap}	1,12	eV	[62]
dielektrische Funktion (Silizium)	ϵ_{si}	$13,64 + i 0,048$		[82]
Ein-Photonenabsorptionskoeff.	σ_1	$1,021 \times 10^5$	m^{-1}	[82]
Zwei-Photonenabsorptionskoeff.	σ_2	$6,8 \times 10^{-11}$	m/W	[113]
Drude-Stoßzeit der Ladungsträger	ν^{-1}	1,1	fs	[78]
effektive optische Masse	m_e^*	$1,64 \times 10^{-31}$	kg	[113]
Augerrekombinationsratenkoeff.	C_{AR}	$3,8 \times 10^{-43}$	m^6/s	[114]
min. Augerrekombinationszeit	τ_{AR}	$6,0 \times 10^{-12}$	s	[115]
min. e-ph Kopplungszeit	τ_γ	240×10^{-15}	s	[116]
e-ph Ladungsträgerdichte Limit	$N_{\text{th}}^{\text{e-ph}}$	$6,02 \times 10^{26}$	m^{-3}	[116]

Tabelle 3.4: Relevante Materialeigenschaften von Silizium, die für die numerischen Kalkulationen verwendet wurden ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 150 \text{ fs}$)

Die Intensitätsverteilung einer zeitlich gaußförmigen Doppelpulssequenz wurde folgendermaßen angesetzt:

$$I_0(t) = \frac{\phi_0}{\tau} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \left[e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{\sigma_\tau}\right)^2} + e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-\Delta t}{\sigma_\tau}\right)^2} \right] \quad (3.7)$$

Die Peakfluenz eines Pulses der Sequenz wird durch ϕ_0 beschrieben, wenn die Fluenz gleichmäßig (50/50) auf beide Pulse verteilt ist. Eine detaillierte Beschreibung der Modellierung findet sich in Referenz [63].

Zwei Kriterien müssen erfüllt sein, um ein Oberflächenplasmon Polariton (SPP) zu erzeugen. Zum Einen muss die laserinduzierte Ladungsträgerdichte einen Schwellwert zur SPP Erzeugung $N_{\text{th}}^{\text{SPP}}$ überschreiten. Dies ist durch Gleichung 3.3 definiert. Mit den in Tabelle 3.4 zusammengestellten Parametern ergibt sich eine Mindestladungsträgerdichte von $N_{\text{th}}^{\text{SPP}} = 5,27 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Das zweite Kriterium basiert auf der Notwendigkeit, daß zeitliche Interferenz zwischen der einfallenden Laserstrahlung und dem SPP erfolgt. Diese Bedingung bestimmt den letztmöglichen Zeitpunkt t_{max} , an dem die Intensität des zweiten Laserpulses auf einen bestimmten Teil ζ seines Maximalwertes abgefallen ist $\left[I_0(t_{\text{max}}) = \zeta \times \max\{I_0(t)\} = \zeta \times \phi_0/\tau \times \sqrt{4 \ln 2/\pi} \right]$.

Beide Kriterien sind in Abbildung 3.16 schematisch dargestellt. Der obere Abbildungsteil zeigt die Intensitätsverteilung einer Doppelpulssequenz nach Gl. 3.7 mit $\Delta t = 0,5 \text{ ps}$, $\tau = 150 \text{ fs}$ und $\phi_0 = 0,3 \text{ J}/\text{cm}^2$. Der untere Teil zeigt die Ergebnisse numerischer Berechnungen der zugehörigen Ladungsträgerdichteverteilung. Die farbigen Regionen (gelb und lila) kennzeichnen die Bereiche in denen die Kriterien einzeln erfüllt sind. ζ ist beispielhaft für einen Wert von 80% veranschaulicht und der zugehörige Wert für t_{max} ist durch die beiden Kreise markiert.

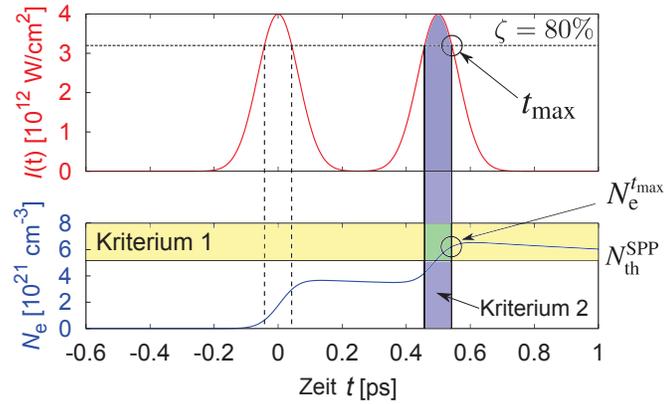


Abb. 3.16: Schematische Darstellung der beiden Kriterien zur SPP Anregung. Der obere Teil zeigt die Intensitätsverteilung einer Doppelpulssequenz nach Gl. 3.7 mit $\Delta t = 0,5$ ps, $\tau = 150$ fs und $\phi_0 = 0,3$ J/cm². Der untere Teil zeigt die Ergebnisse numerischer Berechnungen der zugehörigen Ladungsträgerdichteverteilung. Die farbigen Regionen (gelb und blau) kennzeichnen die Bereiche in denen die Kriterien einzeln erfüllt werden. t_{\max} gibt den letztmöglichen Zeitpunkt an, an dem beide Kriterien gleichzeitig erfüllt sind [112].

Um das für die Experimente verwendete (räumlich) gaußförmige Strahlprofil des fokussierten Laserstrahls zu berücksichtigen, wurde die zugehörige räumliche Verteilung der Ladungsträgerdichte berechnet. Hierfür wurden die gekoppelten Differentialgleichungen 3.4 - 3.6 numerisch für verschiedene Peakfluenzen und Doppelpulsverzögerungen gelöst. Für einen Gaußstrahl ist die radiale Fluenzverteilung durch $\phi(r) = \phi_0 \cdot e^{-2r^2/w_0^2}$ (Gl. 2.2) gegeben und kann über die radiale Koordinate r mit der Ladungsträgerdichte zum Zeitpunkt t_{\max} verknüpft werden $N_e^{t_{\max}}(\Delta t, \phi_0)$. Wendet man nun das Schwellkriterium zur SPP Erzeugung (Gl. 3.3) an, lässt sich die „SPP-aktive Fläche“ A_{SPP} quantifizieren (siehe schwarz-weiß gestreifter Bereich in Abb. 3.15). Zum direkten Vergleich der theoretischen Daten für A_{SPP} mit den experimentell bestimmten Werten der LSFL Fläche (siehe Kapitel 3.2.2) A_{LSFL} wurde für die gegebenen Parameter aus den Versuchen (τ, ϕ_0) die Doppelpulsverzögerung Δt systematisch variiert.

Um den Einfluss der einzelnen physikalischen Prozesse (optische Absorption, Augerrekombination und Ladungsträgerdiffusion) auf die SPP-aktive Fläche quantifizieren zu können, wurden diese Mechanismen jeweils einzeln untersucht und gezielt deaktiviert. Ausgehend von den Parametern ($\zeta = 99\%$, $\phi_0 = 0,4$ J/cm²), die optimale Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten (A_{LSFL}) ergeben, wurden die entsprechenden Prozessparameter (Zwei-Photonenabsorption: σ_2 , Augerrekombination: R_e , Ladungsträgerdiffusion: μ_e) systematisch einzeln variiert und mit der experimentell beobachteten LSFL Fläche verglichen (detaillierte Untersuchung in Referenz [63]). Die für die Rechnungen verwendete Fluenz von $\phi_0 = 0,4$ J/cm² liegt bedeutend höher, als die tatsächlich für die Experimente angewandte ($\phi_{0,\text{exp}} = 0,15$ J/cm²). Zur Erklärung dieses Unterschiedes müssen einige zusätzliche Aspekte berücksichtigt werden. Die numerischen Berechnungen gehen von der Wechselwirkung

einer einzelnen Doppelpulssequenz mit einer geometrisch glatten Oberfläche aus. Bestrahlung mit mehreren Doppelpulssequenzen, wie im Experiment ($N_{\text{DPS}} = 15$), wird hier nicht berücksichtigt. Bedingt durch die Bestrahlung mit multiplen Laserpulsen, wird die Anzahl von laserinduzierten Ladungsträgern im Leitungsband durch verschiedene Inter- und Intrapulseffekte zusätzlich beeinflusst:

1. Inkubationseffekte (Interpuls): Durch Inkubationseffekte sinkt die Ablationsschwelle ϕ_{th} mit steigender Pulszahl N (siehe Abschnitt 3.2.1 und Referenzen [17, 62]).
2. Geometrische Oberflächenmodifikationen (Interpuls): Sobald sich die Topographie der ursprünglich glatten Siliziumoberfläche ab einer bestimmten Pulszahl durch Ablation verändert, variiert für die nachfolgenden Doppelpulse durch geometrische Effekte die Wechselwirkung (insbesondere durch Absorption, Reflexion und lokale Feldüberhöhungseffekte) [118].
3. Strukturelle Oberflächenmodifikationen (Interpuls): Durch Laserbestrahlung im ablativen Fluenzbereich, kann durch den ersten Puls einer Doppelpulssequenz zusätzlich eine Schmelzschicht entstehen, welche erst nach der einzelnen Doppelpulssequenz gegebenenfalls amorph wieder erstarrt. Die Entstehung einer solchen amorphen Schicht beeinflusst ebenfalls die Energieeinkopplung ins Material (Absorptions- und Reflexionseigenschaften). Weiterhin können laserinduzierte strukturelle Änderungen im Silizium zum „Trapping“ von Ladungsträgern durch Kristallgitterdefekte führen [119].
4. Phasenübergang (Intrapuls): Bei ausreichendem Abstand (Δt) zwischen dem 1. und dem 2. Puls einer Sequenz kann ein Phasenübergang (z.B. Schmelzen) stattfinden. Thermisches Schmelzen von Halbleitern tritt typischerweise innerhalb weniger Pikosekunden auf [120], während Ablation erst nach einigen 10 bis einigen 100 Pikosekunden beginnt [121]. Wenn die Siliziumoberfläche (oberhalb einer bestimmten Pulszahl) bereits durch den ersten Puls aufgeschmolzen wird, bevor der zweite Puls auftrifft, ändern sich hierdurch die optischen Eigenschaften drastisch und das Silizium reagiert metallisch hochreflektiv. Dieser Effekt kann dazu führen, daß ein Teil der Pulsenergie des zweiten Pulses abgeschirmt wird und keinen Beitrag zur LSFL Fläche liefert.

Die theoretische Beschreibung dieser Inter- und Intrapulseffekte bei Multipulsbestrahlung geht über die gezeigten Ergebnisse hinaus und wurde daher hier nicht berücksichtigt. Allerdings rechtfertigen die genannten Multipulseffekte die Variation des Fluenzparameters ϕ_0 zur optimalen Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Abbildung 3.17 zeigt die SPP-aktive Fläche A_{SPP} in Abhängigkeit der Doppelpulsverzögerung Δt bis 3,5 ps für drei verschiedene Werte des Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten $\sigma_2 = 0; 2, 5$ und $6,8$ cm/GW. Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen sind als Linien dargestellt und beziehen sich auf die linke Ordinate (rot). Zum Vergleich sind die experimentellen Werte als Datenpunkte gezeigt. Diese beziehen sich auf die rechte Ordinate (blau).

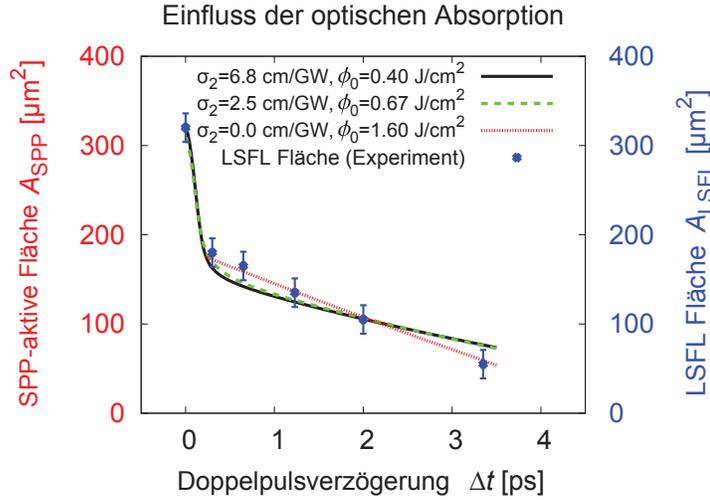


Abb. 3.17: SPP-aktive Fläche A_{SPP} als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt für verschiedene Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten σ_2 . ϕ_0 wurde jeweils zur Übereinstimmung mit den experimentellen Daten angepasst. ζ beträgt in allen Fällen 99% [112].

Setzt man σ_2 gleich 0 und betrachtet somit ausschließlich Ein-Photonenabsorption, kann die experimentell beobachtete rapide Abnahme der LSFL Fläche mit einer Zeitkonstante von $\Delta t_{A1} = 0,15$ ps (siehe Abschnitt 3.2.2) nicht reproduziert werden. Weiterhin musste die Fluenz auf $\phi_0 = 1,6$ J/cm² erhöht werden, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der LSFL Fläche für längere Doppelpulsverzögerungen ($\Delta t > 0,3$ ps) zu erhalten. Dieser übersteigt den experimentellen Wert $\phi_{0,\text{exp}} = 0,15$ J/cm² um das 10-fache. Zur theoretischen Beschreibung der Zwei-Photonenabsorption wurden die zwei am häufigsten verwendeten Werte aus der Literatur angenommen, i.e. $\sigma_2 = 2,5$ cm/GW aus Referenz [122] und $\sigma_2 = 6,8$ cm/GW aus Referenz [113]. Die Fluenzen wurden jeweils separat angepasst. Beide Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten liefern eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, ohne signifikante visuelle Unterschiede. Allerdings wurden verschiedene Fluenzen zur Anpassung an die experimentellen Ergebnisse verwendet - $\phi_0 = 0,67$ J/cm² für $\sigma_2 = 2,5$ cm/GW und $\phi_0 = 0,40$ J/cm² für $\sigma_2 = 6,8$ cm/GW. Die Wahl des Letzteren erscheint hier sinnvoll, da diese Fluenz eher mit der tatsächlich genutzten ($\phi_{0,\text{exp}} = 0,15$ J/cm²) übereinstimmt. Insgesamt demonstrieren die Ergebnisse den eminenten Einfluss der Zwei-Photonenabsorption, die für den rapiden Abfall der SPP-aktiven Fläche/LSFL Fläche mit einer Zeitkonstante von $\Delta t_{A1} = 0,15$ ps (siehe Abschnitt 3.2.2) verantwortlich ist. Dies ist durch die intensitätsbedingt erhöhte Ladungsträgererzeugung in Folge der Zwei-Photonenabsorption verursacht, wenn beide Pulse zeitlich überlappen.

Um den Einfluss der Augerrekombination zu untersuchen, wurde deren Rekombinationsrate $R_e = 0$ gesetzt. Abbildung 3.18 zeigt die SPP-aktive Fläche als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt mit (durchgezogene Linie, schwarz) und ohne Augerrekombination ($R_e = 0$, rot gestrichelte Linie). Bei deaktivierter Augerrekombination ($R_e = 0$) und für zeitlich nicht

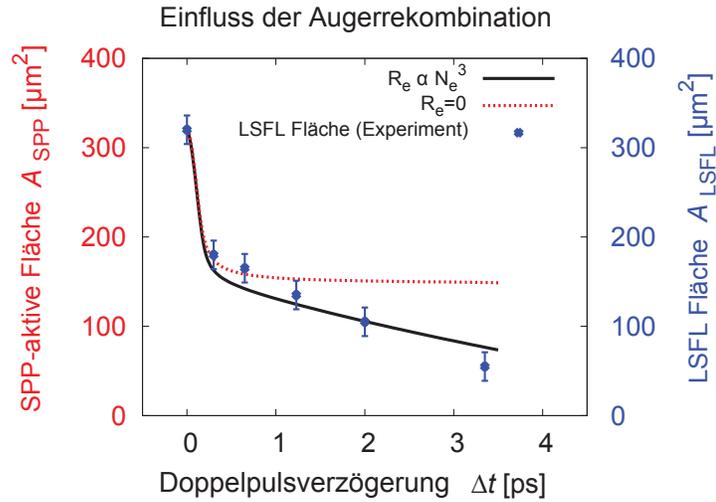


Abb. 3.18: SPP-aktive Fläche A_{SPP} als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt mit (durchgezogene Linie, schwarz) und ohne Augerrekombination ($R_e = 0$, rot gestrichelte Linie). ζ beträgt in allen Fällen 99% und $\phi_0 = 0,40 \text{ J/cm}^2$ [112].

überlappende Pulse ($\Delta t > 0,2$ ps) bleibt die SPP-aktive Fläche nahezu konstant. Da Diffusion immer noch wirkt, ist dies ein Indikator dafür, daß sich die Anzahl der laserinduzierten Ladungsträger durch Diffusion alleine nicht innerhalb einiger Pikosekunden signifikant reduziert. Der Kurvenverlauf bei aktivierter Augerrekombination ($R_e \propto N_e^3$) demonstriert den deutlichen Einfluss dieses Effektes auf die SPP-aktive Fläche für den gemäßigten Abfall für Doppelpulsverzögerungen im Bereich $0,3 \text{ ps} < \Delta t < 3,3 \text{ ps}$ mit einer Zeitkonstante $\Delta t_{A,2} = 11 \text{ ps}$ (siehe Abschnitt 3.2.2).

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Ladungsträgerdiffusion wurde in einem zusätzlichen Schritt die Ladungsträgermobilität $\mu_e = e/(m_e^*v)$ variiert. Abbildung 3.19 zeigt die SPP-aktive Fläche A_{SPP} als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt mit (schwarze, durchgezogene Linie) und ohne (rote, gestrichelte Linie) Ladungsträgerdiffusion. Die beste Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten LSFL Fläche A_{LSFL} (vergleiche Abschnitt 3.2.2) gelingt für $\mu_e = 10,7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [63] unter Verwendung der Drude-Stoßzeit der Ladungsträger $\nu^{-1} = 1,1 \text{ fs}$ aus Referenz [78]. Vergleicht man diese allerdings mit der zweiten Kurve ohne Ladungsträgerdiffusion ($\mu_e = 0$), zeigt sich nur eine minimale Änderung des Kurvenverlaufes. Es ist immer noch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der LSFL Fläche A_{LSFL} zu erkennen. Dieses Verhalten bestätigt den sehr geringen Einfluss der Ladungsträgerdiffusion.

Die Untersuchungen zur Ladungsträgerdynamik unter Berücksichtigung verschiedener Prozesse der Ladungsträgererzeugung und -relaxation haben, zusammen mit zwei optischen Kriterien zur SPP-Erzeugung, einen SPP-basierten Mechanismus der LSFL Bildung bestätigt, da A_{SPP} und A_{LSFL} eine gute Übereinstimmung zeigen. Dadurch konnte quantitativ demonstriert werden, daß Zwei-Photonenabsorption für den rapiden Abfall ($\Delta t_{A,1} = 0,15 \text{ ps}$)

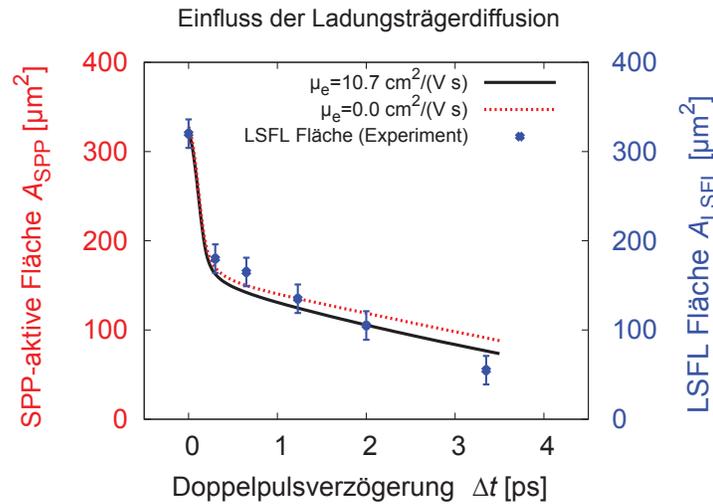


Abb. 3.19: SPP-aktive Fläche A_{SPP} als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt für zwei verschiedene Werte der Ladungsträgermobilität R_e . ζ beträgt in allen Fällen 99% und $\phi_0 = 0,40 \text{ J/cm}^2$ [112].

der LSFL Fläche A_{LSFL} und Augerrekombination für die gemäßigte Abnahme ($\Delta t_{A,2} = 11 \text{ ps}$) bis hin zu einigen Pikosekunden verantwortlich ist, wohingegen Ladungsträgerdiffusion hier keinen signifikanten Einfluss hat.

Gekreuzte Polarisation

In Analogie zu den Untersuchungen an Titan (Abschnitt 3.1.2), wurden an Silizium zusätzlich zu den Experimenten mit parallel polarisierten Doppelpulssequenzen (Abschnitt 3.2.2) noch Versuchsreihen mit zueinander gekreuzter Polarisation der einzelnen Teilpulse einer Sequenz durchgeführt. Hierfür wurde der in Kapitel 2.3.2 beschriebene Mach-Zehnder Interferometerbasierte Aufbau verwendet. Die optionale $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte wurde derart im Referenz Arm positioniert, daß die resultierende Polarisation um 90° gegenüber der des variablen Armes gedreht ist und so eine Doppelpulssequenz mit gekreuzter Polarisation entsteht (vergleiche Schemaskizze 3.9). Zur Bestrahlung der Siliziumoberflächen wurden jeweils $N_{DPS} = 10$ Doppelpulssequenzen mit einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,tot} = 0,3 \text{ J/cm}^2$ verwendet. Zusammen mit der Ablationsschwellfluenz für $N_{SPS} = 10$ Einzelpulse von $\phi_{th}(N=10) = 0,16 \text{ J/cm}^2$ ergibt dies einen Fluenzanregungsgrad von $\phi_{0,tot}/\phi_{th} = 0,3/0,16 = 1,9$; das heißt, jeder einzelne Teilpuls besitzt nicht genügend Energie, um die Oberfläche permanent zu modifizieren.

Abbildung 3.20 zeigt eine Auswahl an REM Aufnahmen für drei verschiedene Verzögerungswerte. Die Schemaskizzen (unten) beinhalten die jeweiligen Polarisationsrichtungen des 1. und 2. Pulses einer Sequenz. Für $\Delta t = -0,9 \text{ ps}$ (linke Aufnahme) ist der erste Puls der Doppelpulssequenz horizontal polarisiert und es entstehen LIPSS (LSFL) mit einer Orientierung senkrecht dazu und einer Periodizität in der Größenordnung der eingestrahlen

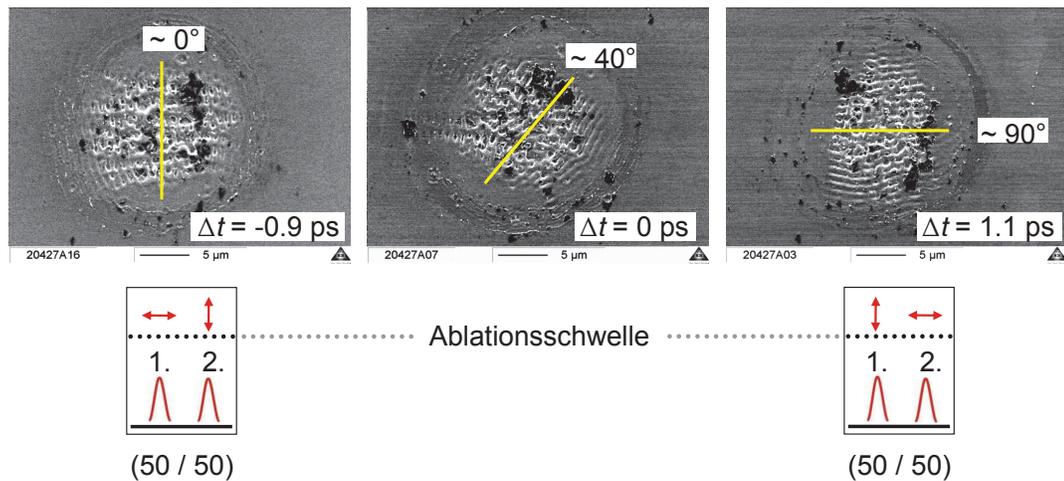


Abb. 3.20: REM Aufnahme einer Siliziumoberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 10$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ fs}$) bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 0,3 \text{ J/cm}^2$ und verschiedenen Verzögerungen Δt zwischen $\Delta t = -0.9 \text{ ps}$ (links) und $\Delta t = 1.1 \text{ ps}$ (rechts). Die Schemaskizzen (unten) symbolisieren die jeweilige Polarisationsrichtung des 1. und 2. Pulses einer Sequenz.

Laserwellenlänge ($\Lambda \sim 770 \text{ nm} \sim \lambda$).

Aus Messungen mit Einzelpulssequenzen (Abschnitt 3.2.1) und der Literatur [15–19, 93, 101–106] ist bekannt, daß LSFL im Silizium senkrecht zur Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung entstehen. Für die Doppelpulsmessungen bedeutet dies, daß der erste Puls einer Doppelpulssequenz hier die Richtung der LSFL bestimmt. Zeitliche Koinzidenz der Pulse ($\Delta t = 0$, mittlere Aufnahme) führt zu einer Drehung der entstehenden LSFL um etwa $\sim 40^\circ$. Somit folgt ihre Orientierung einer vektoriellen Superposition der Polarisationsrichtungen beider Pulse einer Sequenz. Für positive Doppelpulsverzögerungen ($\Delta t = 1,1 \text{ ps}$) ist der erste auftreffende Puls senkrecht polarisiert und die LSFL erscheinen um 90° gedreht, verglichen mit der Orientierung für negative Verzögerungen. Auch hier bestimmt der erste Puls jeder Sequenz die Richtung der LSFL.

Untersuchungen mit anderen Fluenzverhältnissen ($\neq 50/50$, hier nicht gezeigt [110]) haben ergeben, daß im Silizium (anders als im Titan 3.1.2) nur bei exakt gleichmäßig auf beide Teilpulse verteilter Energie, der erste Puls die LIPSS Richtung bestimmt. In allen anderen Fällen bestimmt für $|\Delta t| \leq 1 \text{ ps}$ der stärkere Puls deren Richtung. Der erste Puls prägt eine lokale Modulation der deponierten Energie und der optischen Eigenschaften (Absorption, Reflektion) ins Material, die durch den zweiten Puls verstärkt wird (trotz anderer Polarisationsrichtung) bis die Ablationsschwelle des Materials lokal überschritten wird und LIPSS auf der Oberfläche zu erkennen sind.

Die kohärente Überlagerung, die bei Doppelpulsverzögerungen $|\Delta t| \leq 1 \text{ ps}$ auftreten und ihre physikalischen Ursachen sind noch nicht abschließend verstanden und werden derzeit

in Zusammenarbeit mit Prof. N. Bulgakova, Dr. T. Derrien, Dr. A. Rosenfeld, Dr. J. Krüger und Dr. J. Bonse weiter untersucht.

3.3 LIPSS auf Siliziumdioxid

3.3.1 LIPSS Charakteristika und Parameter ihrer Erzeugung

Einige Untersuchungen an kristallinem Quarz und synthetischem Quarzglas wurden mit einem anderen Lasersystem (Clark-System, Details siehe Kapitel 2.2) bei einer Pulsdauer von $\tau = 150$ fs durchgeführt, welches im späteren Verlauf der Arbeit nicht mehr zur Verfügung stand. Den theoretischen Betrachtungen liegen diese Messungen zugrunde. Die Ablationsschwelldichten ϕ_{th} für amorphes SiO_2 , die - analog zu den Untersuchungen an Titan und Silizium (Kapitel 3.1.1 und 3.2.1) - mittels der D^2 vs E Methode [84] bestimmt wurden, sind in Abb. 3.21 dargestellt.

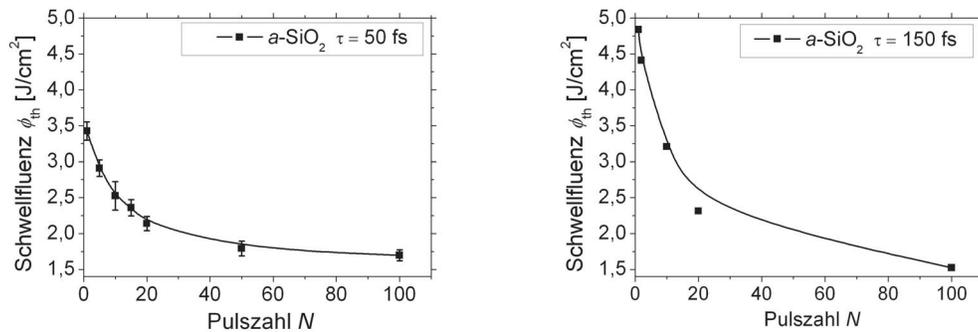


Abb. 3.21: Schwellfluenz ϕ_{th} von synthetischem Quarzglas als Funktion der Pulszahl N bei einer Pulsdauer von $\tau = 50$ fs (links) bzw. $\tau = 150$ fs (rechts). Die durchgezogenen Linien dienen jeweils der Unterstützung des Auges.

Der linke Teil der Abbildung zeigt die Ablationsschwelle ϕ_{th} in Abhängigkeit der Pulszahl N bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einer Pulsdauer von $\tau = 50$ fs. Der rechte Teil der Abbildung präsentiert analoge Ergebnisse für eine Pulsdauer von $\tau = 150$ fs ($\lambda = 800$ nm). Ausgehend von einer Einzelpuls-Schwelldichte $\phi_{th}(N=1) = 3,4 \text{ J}/\text{cm}^2$ für $\tau = 50$ fs (Abb. 3.21 links) ist eine ~ 40 -prozentige Abnahme der Schwelle innerhalb der ersten 20 Laserpulse auf $\phi_{th}(N=20) = 2,1 \text{ J}/\text{cm}^2$ zu erkennen. Im weiteren Verlauf bis $N = 100$ nimmt die Schwelle dann nur noch wenig ab [$\phi_{th}(N=100) = 1,6 \text{ J}/\text{cm}^2$].

Die Schwellfluenz in Abhängigkeit der Pulszahl für eine Pulsdauer von 150 fs (Abb. 3.21 rechts) zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Innerhalb der ersten 20 Pulse ist hier eine Abnahme der Schwellfluenz von $\phi_{th}(N=1) = 4,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ um etwa 52% zu beobachten [$\phi_{th}(N=20) = 2,3 \text{ J}/\text{cm}^2$]. Für Pulszahlen bis $N = 100$ reduziert sich die Schwelle dann ebenfalls nur noch

geringfügig auf $\phi_{\text{th}}(N=100) = 1,5 \text{ J/cm}^2$.

Für beide Pulsdauern ist eine besonders signifikante Abnahme der Schwellfluenz mit steigender Pulszahl innerhalb der ersten 20 Pulse zu beobachten. Dies wird durch den Effekt der Inkubation erklärt (siehe auch Kapitel 3.1.1 und 3.2.1). Die Energieeinkopplungs-Effizienz eines Laserpulses in das Material kann im Falle von SiO_2 durch laserinduzierte Defektbildung (z.B. die Ausbildung von Farbzentren) durch den vorherigen Laserpuls beeinflusst werden und somit die Ablationsschwelle absenken [89]. Weiterhin ist eine absolute Reduktion der Ablationsschwellfluenz für moderate Pulszahlen ($N \leq 20$) mit verkürzter Pulsdauer ($\tau = 150 \rightarrow 50 \text{ fs}$) zu erkennen. Dies wird durch den stärkeren Einfluss der Multiphotonenabsorption für kürzere Pulsdauern erklärt [65, 123].

Die in den folgenden Abschnitten präsentierten Untersuchungen zur Pulszahl- und Fluenzabhängigkeit der LIPSS wurden an kristallinem anstatt amorphem SiO_2 durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen an beiden SiO_2 Arten (hier nicht gezeigt) haben ergeben, daß sich sowohl die Schwellfluenz als auch die daran gekoppelten Fluenzbereiche zur LIPSS Erzeugung nur minimal unterscheiden (Abweichung $\ll 10\%$). Aus diesem Grunde sind die Schwellfluenzen für kristallines SiO_2 hier nicht separat präsentiert, obwohl beide SiO_2 Arten untersucht wurden.

Die Erzeugung von fs-LIPSS auf Siliziumdioxid für Fluenzen nahe der jeweiligen Multipuls-Ablationsschwelle ist ein bekanntes Phänomen und wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen beobachtet [27, 47, 49, 77, 102, 109, 124, 125]. Tabelle 3.5 gibt einen Überblick der in der Literatur für Bestrahlung in Luft oder Vakuum veröffentlichten Resultate.

Hier sind die beobachteten Charakteristika (Periode Λ und Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung: \perp - senkrecht oder \parallel - parallel) zusammen mit den variierenden experimentellen Parametern (Pulszahl und Fluenz) zusammengestellt. Es wurden nur Ergebnisse mit ähnlichen Bestrahlungsparametern hinsichtlich Wellenlänge, Pulsdauer und Repetitionsrate ausgewählt, um ihre Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Ausgehend von den kleinsten beobachteten LIPSS Perioden ist die Tabelle aufsteigend sortiert. Grauschattierte Zeilen beziehen sich auf Ergebnisse an kristallinem Quarz ($c\text{-SiO}_2$), wohingegen alle anderen sich auf amorphes Siliziumdioxid ($a\text{-SiO}_2$) beziehen.

In allen Fällen werden HSFL mit einer Orientierung senkrecht zur Polarisationsrichtung beobachtet. Ihre Perioden Λ_{HSFL} liegen zwischen 75 nm und 450 nm. Auffällig sind die sehr unterschiedlichen spezifizierten Fluenzen ϕ . Überwiegend wurde in einem Fluenzbereich nahe der jeweiligen (pulszahlabhängigen) Ablationsschwellfluenz gearbeitet, i.e. $1 \text{ J/cm}^2 < \phi < 5,8 \text{ J/cm}^2$ [47, 49, 77, 109, 125] (vergleiche Abb. 3.21, die Versuche an $c\text{-SiO}_2$ wurden hier bei einer Pulsdauer von 150 fs durchgeführt). Zwei Arbeitsgruppen berichten deutlich höhere Fluenzen im Bereich $10 < \phi < 57 \text{ J/cm}^2$ [27, 102]. Hier wurde, verglichen mit den anderen Arbeiten, bedeutend stärker fokussiert ($w_0 \sim 1 \mu\text{m}$) und für die daraus resultierenden hohen Fluenzen kann ein optischer Durchbruch in Luft erfolgen. In dem so entstandenen Plasma wird ein Teil der Energie der Laserpulse absorbiert bzw. reflektiert, d.h. die tatsächlich auf der Probenoberfläche zur LIPSS Erzeugung zur Verfügung stehende

LIPSS Periode Δ [nm]	LIPSS Typ	Orientierung	Fluenz ϕ [J/cm ²]	Pulszahl N	Referenz
75-275	HSFL	\perp	1-1,2	6-250	[125]
160-280	HSFL	\perp	10-16	100-1000	[102]
170-350	HSFL	\perp	10-57	1-200	[27]
170-450	HSFL	\perp	5,0-5,8	5-20	diese Arbeit [77]
200-400	HSFL	\perp	3,6-4,5	5-15	diese Arbeit, [49],[109],[47]
460-900	LSFL	\parallel	5,4-9,6	5-100	diese Arbeit [77]
500-600	LSFL	\perp	6,9	2-40	[126]
500-800	LSFL	\parallel	5,3-6,7	5-100	diese Arbeit, [49], [77], [109], [47]
670	LSFL	\parallel	4,2	5	[127]
740	LSFL	\perp	12,5	5	[127]
700	LSFL	\parallel	2	3	[124]

Tabelle 3.5: Literatur Überblick: LIPSS, erzeugt auf SiO₂ Oberflächen ($\lambda = 780$ bis 800 nm, $\tau = 5$ bis 150 fs, $\nu \leq 10$ kHz, $\theta \sim 0^\circ$, Umgebung: Luft oder Vakuum). Grauschattierte Zeilen beziehen sich auf Ergebnisse an kristallinem Quarz (*c*-SiO₂), wohingegen alle anderen sich auf amorphes Siliziumdioxid (*a*-SiO₂) beziehen. Orientierung der beobachteten LIPSS: \perp = LIPSS senkrecht bzw. \parallel = parallel zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung.

Energiedichte ist dann nicht genau bekannt, aber deutlich reduziert, gegenüber den oben angegebenen Werten.

In den meisten Publikationen zur LSFL Erzeugung auf SiO_2 , werden Strukturen mit einer Periode $\Lambda_{\text{LSFL}} = 460\text{-}900$ nm gezeigt. Diese sind parallel zur erzeugenden Laserstrahlung ausgerichtet [47, 49, 77, 109, 124]. Die einzigen Ausnahmen bilden die Referenzen [126] und [127], wo LSFL mit einer Periode von 500-600 nm [126] bzw. 740 nm [127] und einer Orientierung senkrecht zur Polarisation der einfallenden Laserstrahlung und somit auch senkrecht zu den LSFL der anderen Referenzen beobachtet werden. Eine detaillierte Erläuterung der möglichen Ursachen für die abweichende Orientierung befindet sich in Abschnitt 3.3.2. Der Einfluss der experimentellen Parameter (Peakfluenz und Pulszahl) auf die Periode der resultierenden LIPSS wurde bereits für Titan und Silizium beobachtet und genauer untersucht (siehe Abschnitt 3.1.1 und Ref. [16]). Daher wurden analoge Untersuchungen an SiO_2 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den folgenden beiden Abschnitten präsentiert.

Fluenzabhängigkeit

Zur Untersuchung der Fluenzabhängigkeit der LIPSS Perioden wurde systematisch die Peakfluenz bei konstanter Pulszahl variiert. Abbildung 3.22 zeigt exemplarische REM Aufnahmen einer kristallinen Quarzoberfläche ($c\text{-SiO}_2$) nach Bestrahlung mit $N_{\text{SPS}} = 10$ linear polarisierten Einzelpulssequenzen für verschiedene Fluenzen zwischen $\phi_0 = 5,4$ J/cm² (a) und $\phi_0 = 8,3$ J/cm² (d). Zur Bestrahlung wurde das in Kapitel 2.2 beschriebene Clark-System mit einer Pulsdauer von 150 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm verwendet. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungsbalken der REM Aufnahmen. Die Vergrößerungen wurden jeweils so gewählt, daß der gesamte bestrahlte Bereich optimal zu erkennen ist. Der rechte Teil der Abbildung (e) präsentiert eine schematische Darstellung der Fluenzbereiche für die Erzeugung von HSFL und LSFL durch Bestrahlung mit einem gaußförmigen Laserstrahlprofil. Die Peakfluenz ϕ_0 ist so gewählt, daß sowohl HSFL als auch LSFL entstehen. Die horizontalen Linien symbolisieren die zwei unterschiedlichen Schwellen, die mit der Bildung von LSFL und HSFL assoziiert sind ($\phi_{\text{th,LSFL}} > \phi_{\text{th,HSFL}}$).

Für eine quantitative Analyse der geometrischen Kenndaten der LIPSS wurden die REM Aufnahmen (Bsp. in Abb. 3.22) zusätzlich mittels verschiedener Fourieranalysetechniken ausgewertet. Hierfür wurde jeweils ein festgelegter Bildausschnitt gewählt, da sowohl die Größe des gesamten Ablationskraters, als auch die mit LIPSS strukturierte Fläche mit steigender Fluenz signifikant zunimmt. Für Fluenzen unterhalb von 5,8 J/cm² wurde ein 5×5 μm^2 großer Bereich aus der zentralen Kraterregion verwendet, ab $\phi_0 > 5,8$ J/cm² wurden 9×9 μm^2 Flächen ausgewertet. Bedingt durch die räumlich gaußsche Strahlverteilung hat dies für einen gegebenen Strahldurchmesser von $2w_0 = 36$ μm eine maximale Abweichung der lokalen Fluenz von $\sim 7\%$ (HSFL) bzw. $\sim 22\%$ (LSFL) zur Folge. Die resultierenden LIPSS Perioden wurden dann jeweils über die charakteristischen Peaks der spektralen Leistungsdichte der eindimensionalen Fouriertransformation (1D-FT) bestimmt (senkrecht zu den LIPSS). Die zweidimensionale FT liefert die komplette räumliche Signatur der

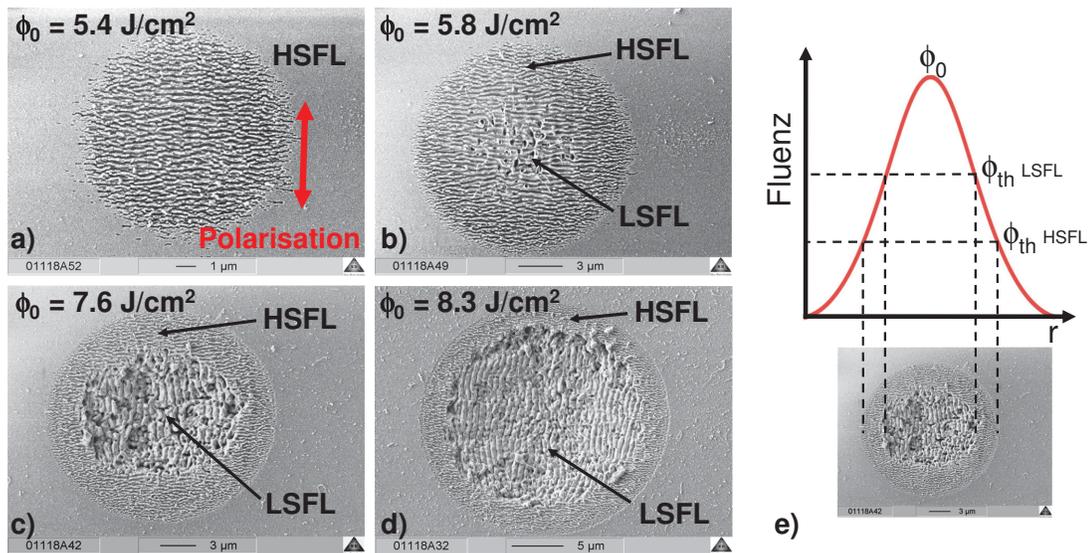


Abb. 3.22: REM Aufnahme einer *c*-SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{SPS}} = 10$ linear polarisierten Einzelpulssequenzen ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 150$ fs) verschiedener Peakfluenzen zwischen $\phi_0 = 5,4$ J/cm² (a) und $\phi_0 = 8,3$ J/cm² (d). Zu beachten sind die jeweils unterschiedlichen Skalierungsbalken. (e) zeigt eine schematische Darstellung der Fluenzbereiche für die Erzeugung von HSFL und LSFL durch Bestrahlung mit einem gaußförmigen Laserstrahlprofil für eine Peakfluenz, bei der sowohl HSFL als auch LSFL entstehen. Die horizontalen Linien symbolisieren die zwei unterschiedlichen Schwellen für LSFL und HSFL Entstehung ($\phi_{\text{th,LSFL}} > \phi_{\text{th,HSFL}}$), veröffentlicht in [77].

Strukturen. Abbildung 3.23 zeigt die so bestimmten LIPSS Perioden Λ als Funktion der Peakfluenz ϕ_0 . Die Datenpunkte symbolisieren die am häufigsten auftretenden Perioden der 1D-FT, die Fehlerbalken sind aus den 2D-FT's abgeleitet. Die vertikale gestrichelte Linie stellt die Zerstörschwelle für $N_{\text{SPS}} = 10$ Pulse dar. Bei etwa 6 J/cm² ist ein distinguierter Übergang zwischen beiden LIPSS Morphologien (HSFL → LSFL) zu erkennen. Für kleinere Fluenzen werden ausschließlich HSFL mit Perioden von 170-450 nm beobachtet (\perp zur Polarisation). Oberhalb der Schwellfluenz zur LSFL Erzeugung $\phi_{\text{th,LSFL}} \sim 6$ J/cm² entstehen im zentralen Kraterbereich ausschließlich LSFL mit einer Periode zwischen 500 und 880 nm, die parallel zur Polarisation der Laserstrahlung orientiert sind. Unterhalb von $\sim 4,7$ J/cm² werden keine LIPSS mehr beobachtet - weder LSFL noch HSFL. Diese Fluenz entspricht der Schwellfluenz zur HSFL Erzeugung $\phi_{\text{th,HSFL}}$. Die Perioden der HSFL zeigen einen moderaten Anstieg mit zunehmender Fluenz. Dies ist auch in den Randbereichen der REM Aufnahmen für höhere Fluenzen zu erkennen [Abb. 3.22 (c)]. Im Gegensatz hierzu bleiben die Perioden der LSFL weitgehend konstant bei etwa ~ 630 nm, für Peakfluenzen < 10 J/cm².

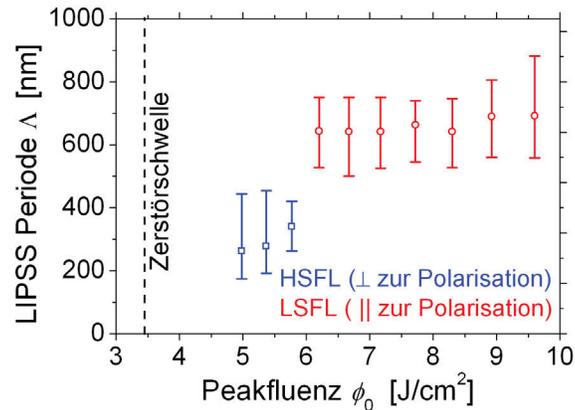


Abb. 3.23: LIPSS Perioden auf *c*-SiO₂ in Abhängigkeit von der Laserpeakfluenz, bestimmt durch Fourieranalysen (1D/2D) der zentralen Kraterbereiche (HSFL: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; LSFL: $9 \times 9 \mu\text{m}^2$) der jeweiligen REM Aufnahmen (siehe Abb. 3.22). $N_{\text{SPS}} = 10$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 150 \text{ fs}$. Die Datenpunkte symbolisieren die am häufigsten auftretenden Perioden in der 1D-Fourieranalyse, während die Fehlerbalken den kompletten Periodenbereich angeben, der mittels 2D-Fouriertransformation bestimmt wurde. Die vertikale gestrichelte Linie stellt die Zerstörschwelle für $N_{\text{SPS}} = 10$ Pulse dar, veröffentlicht in [77].

Pulszahlabhängigkeit

Zur quantitativen Analyse des Einflusses der Pulszahl auf die resultierenden LIPSS Perioden wurde gezielt die Pulszahl bei konstanter Peakfluenz variiert. Abbildung 3.24 zeigt eine Serie von REM Aufnahmen einer *c*-SiO₂ Oberfläche, bestrahlt mit verschiedenen Pulszahlen [$N_{\text{SPS}} = 5$ (a) bis $N_{\text{SPS}} = 100$ (e)] linear polarisierter Einzelpulssequenzen. Die Proben wurden mit dem Clark-System (Kapitel 2.2) bei einer Peakfluenz von $\phi_0 = 5,4 \text{ J/cm}^2$ bestrahlt. Die Pulsdauer dieses Systems beträgt $\tau = 150 \text{ fs}$ bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$. Da die Größe der Ablationskrater und der LIPSS Flächen deutlich von der Pulszahl abhängt, wurde die Vergrößerung im REM angepasst. Entsprechend unterscheiden sich die Skalierungsbalken in allen Aufnahmen. Der rote Pfeil in (f) symbolisiert die Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung. Für geringe Pulszahlen ($N_{\text{SPS}} = 5-10$) werden ausschließlich HSFL gebildet (a-b). Sobald eine kritische Pulszahl überschritten wird ($N_{\text{SPS}} \sim 20$), entstehen am Boden des Ablationskraters zusätzlich LSFL Strukturen (c-d). Wird die Pulszahl noch weiter erhöht ($N_{\text{SPS}} = 100$) entsteht ein tiefer Ablationskrater ohne Anzeichen von LSFL [Abb. 3.24 (e)].

In Analogie zu Abschnitt 3.3.1 wurden die LIPSS Perioden mittels 1D- und 2D-Fouriertransformationen bestimmt. Bedingt durch die konstant gewählte Fluenz $\phi_0 = 5,4 \text{ J/cm}^2$ nahe der Ablationsschwelle ist die Variation der lokalen Fluenzen des Gaußprofils in den bestrahlten Bereichen hier gering. Daher wurden die REM Aufnahmen jeweils über den gesamten Ablationskrater ausgewertet. Die Ergebnisse der Fourieranalyse sind in Abbildung

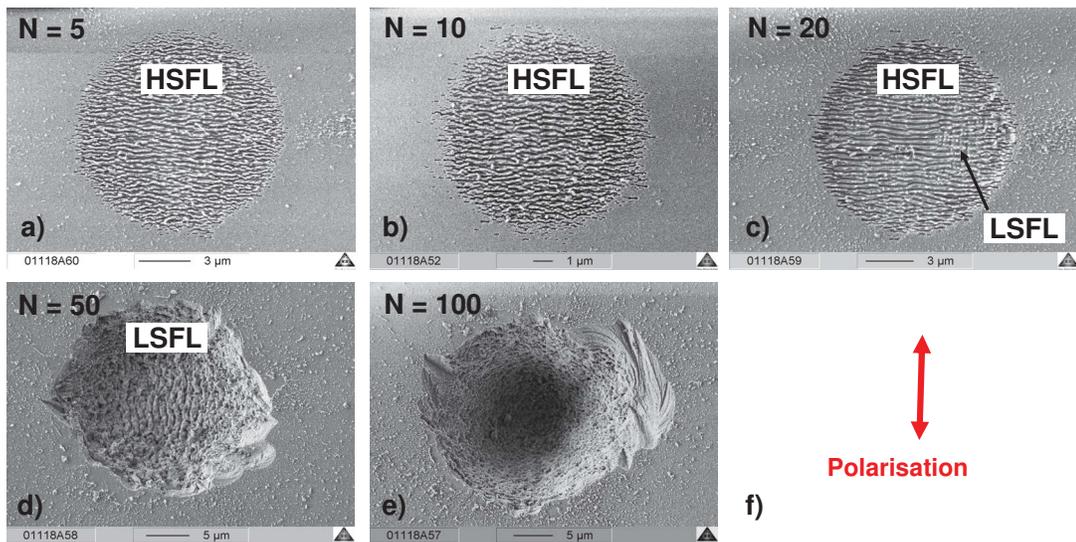


Abb. 3.24: REM Aufnahmen einer c -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit verschiedenen Pulszahlen [$N_{\text{SPS}} = 5$ (a) bis $N_{\text{SPS}} = 100$ (e)] linear polarisierter Einzelpulssequenzen ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 150$ fs) mit konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 5,4$ J/cm². Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungsbalken in allen Aufnahmen. Die Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung ist durch den roten Pfeil in (f) dargestellt, veröffentlicht in [77].

3.25 dargestellt. Der Graph visualisiert die HSFL und LSFL Perioden als Funktion der Pulszahl. Wieder ist ein klarer Übergang zwischen HSFL mit einer Periode von 175 bis 430 nm (\perp zur Polarisation) und LSFL mit Perioden von 460 bis 900 nm (\parallel zur Polarisation) zu erkennen. Wie bereits erwähnt, geschieht dies bei einer kritischen Pulszahl $N_{\text{SPS}} \sim 20$. Die ermittelten HSFL Perioden lassen nur einen moderaten Anstieg mit zunehmender Pulszahl erkennen. Die LSFL Perioden hingegen zeigen einen signifikanten Anstieg mit größer werdender Pulszahl. Diese Beobachtung bestätigt wiederum den Einfluss der Inkubation auf die LSFL Entstehung in Dielektrika. Der Inkubationseffekt forciert durch Farbzentren Bildung einen Anstieg der Absorption. Infolgedessen erzeugen nachfolgende Laserpulse eine größere Ladungsträgerdichte im Leitungsband. Hierdurch zeigt das bestrahlte Material ein „metallähnliches“ Verhalten und somit den Trend zu größeren LIPSS Perioden.

3.3.2 Doppelpulsmessungen

Parallele Polarisation

In Analogie zu den Doppelpulsmessungen an Titan (Kapitel 3.1.2) und Silizium (Kapitel 3.2.2) wurde auch für Siliziumdioxid der Einfluss eines zeitlich verteilten Energieeintrages in das Material untersucht. Dieser wurde durch die Erzeugung von Doppelpulssequenzen mit variabler Verzögerung zwischen beiden Teilpulsen einer Sequenz experimentell realisiert.

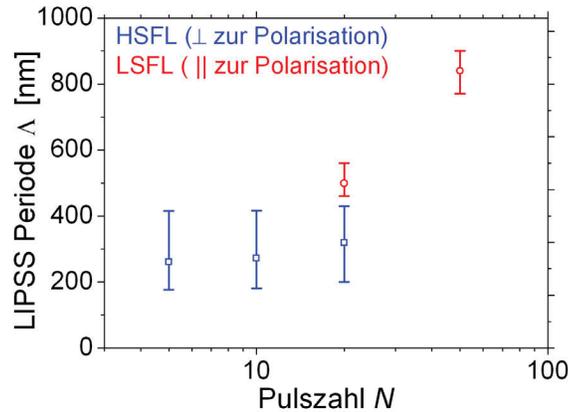


Abb. 3.25: LIPSS Perioden auf c -SiO₂ in Abhängigkeit von der Pulszahl, bestimmt durch Fourieranalysen (1D/2D) der zentralen Kraterbereiche der jeweiligen REM Aufnahmen (siehe Abb. 3.24). $\phi_0 = 5,4 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 150 \text{ fs}$. Die Datenpunkte symbolisieren die am häufigsten auftretenden Perioden in der 1D-Fourieranalyse, während die Fehlerbalken den kompletten Periodenbereich angeben, der mittels 2D-Fouriertransformation bestimmt wurde, veröffentlicht in [77].

Eine detaillierte Beschreibung des Mach-Zehnder Interferometer-basierten Aufbaus, der hierzu verwendet wurde, befindet sich in Kapitel 2.3.2. Es werden zuerst die Ergebnisse bei Verwendung von Doppelpulssequenzen mit paralleler Polarisation zueinander präsentiert (siehe Abb. 3.6). Der folgende Abschnitt 3.3.2 stellt die Ergebnisse nach Bestrahlung mit Sequenzen senkrecht zueinander polarisierter Doppelpulse vor (siehe Abb. 3.9). Alle Doppelpulsmessungen wurden mit dem Lasersystem Spitfire der Firma Spectra Physics mit einer Pulsdauer von $\tau = 50 \text{ fs}$ bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ durchgeführt. Ausgehend von Einzelpulsmessungen an SiO₂ (Kapitel 3.3.1) wurden auch hier Bestrahlungsparameter zur optimalen LIPSS Erzeugung gewählt.

Der linke Teil von Abbildung 3.26 zeigt eine a -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 5$ parallel zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 5,5 \text{ J/cm}^2$ für verschiedenen Doppelpulsverzögerungen Δt zwischen 0 und 3,1 ps. Die Gesamtpeakfluenz bezieht sich auf die akkumulierte Fluenz $\phi_{0,\text{tot}}$ beider Pulse einer Doppelpulssequenz. Da die Gesamtfluenz in dieser Versuchsreihe gleichmäßig im Verhältnis 50/50 auf beide Teilpulse verteilt war, liegt die Peakfluenz eines einzelnen Teilpulses unter der respektiven Ablationsschwelle, i.e. $\phi_0 = 2,75 \text{ J/cm}^2 < \phi_{\text{th}}(N=5) = 2,95 \text{ J/cm}^2$. Es ergibt sich damit ein resultierender Fluenzanregungsgrad von $\phi_{0,\text{tot}}/\phi_{\text{th}} = 1,9$; so daß nur die Zusammenwirkung beider Pulse zu permanenter Materialmodifikation/LIPSS Bildung führt. Für zeitlich überlappende Pulse ($\Delta t = 0 \text{ ps}$) ist die gesamte Ablationsfläche bedeutend größer, als für die Doppelpulsverzögerung $\Delta t = 0,1 \text{ ps}$. Allerdings sind im ersteren Fall keine homogenen LIPSS Strukturen mit einer eindeutigen Vorzugsrichtung zu erkennen. Ab einer

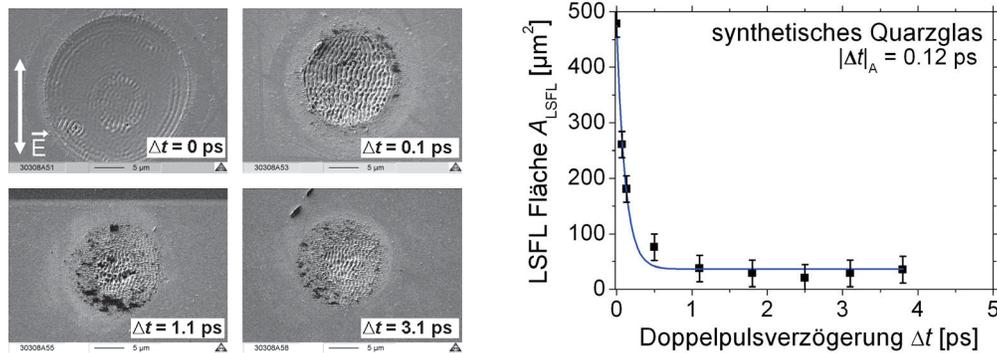


Abb. 3.26: Repräsentative REM Aufnahmen (links) und Auswertung (rechts) der LSFL Fläche auf synthetischem Quarzglas in Abhängigkeit von der Doppelpulsverzögerung Δt nach Bestrahlung mit $N_{DPS} = 5$ parallel zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,tot} = 5,5 \text{ J/cm}^2$.

Verzögerung von $\Delta t = 0,1 \text{ ps}$ ist der zentrale Ablationsbereich gleichmäßig mit LSFL parallel zur Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung bedeckt. Mit wachsendem Abstand zwischen zwei Pulsen nimmt die LSFL Fläche deutlich ab. Für Doppelpulsverzögerungen größer als $3,8 \text{ ps}$ verschwinden die LSFL vollständig (Daten hier nicht gezeigt), das heißt ein Großteil der eingetragenen Energie, die zur LSFL Erzeugung benötigt wird, ist bereits relaxiert, bevor der zweite Puls die Oberfläche erreicht.

Anhand der REM Aufnahmen wurde die LSFL Fläche A_{LSFL} in Abhängigkeit von der Doppelpulsverzögerung Δt quantifiziert. Der rechte Teil der Abbildung 3.26 zeigt die Visualisierung der Ergebnisse. Es ist ein rapider Abfall der LSFL Fläche von $\sim 480 \mu\text{m}^2$ für zeitlich koinzidierende Pulse bis zu etwa $80 \mu\text{m}^2$ innerhalb von $0,5 \text{ ps}$ zu erkennen. Für größere Verzögerungswerte bleibt die Fläche dann nahezu konstant bei $\sim 40 \mu\text{m}^2$, bis $3,8 \text{ ps}$. Ab hier werden keine LSFL mehr erzeugt. An diese experimentellen Daten konnten erfolgreich nach der Methode der kleinsten Quadrate eine einfache Exponentialfunktion der Form $A_{LSFL} \sim \exp(-\Delta t/\Delta t_A) + B$ angepasst werden. Die daraus bestimmte Zeitkonstante $\Delta t_A = 0,12 \text{ ps}$ ist konsistent mit verschiedenen physikalischen Mechanismen, die für das zeitliche Verhalten der LSFL Fläche auf Siliziumdioxid verantwortlich sind. Ebenso wie auf Silizium (siehe Kapitel 3.2.2) kann die stark vergrößerte LSFL Fläche für zeitlich überlappende Teilpulse dadurch erklärt werden, daß Multiphotonenabsorption hier die Energieeinkopplung dominiert und zu einer erhöhten Ladungsträgerdichtekonzentration führt. Neben solchen Intrapulseffekten können auch Inter-Puls Energielaxationsprozesse zur rapiden Reduktion der LSFL Fläche führen. Ein solch wichtiger Effekt in SiO_2 ist die ultraschnelle Erzeugung von „Self-Trapped Excitons (STE)“, welche die Vorläufer zeitlich stabiler Farbzentren darstellen [67]. Die Zeitkonstante für den Abfall der LSFL Fläche $\Delta t_A = 0,12 \text{ ps}$ entspricht in etwa der Zeitkonstante der STE Erzeugung ($\sim 0,15 \text{ ps}$) für $a\text{-SiO}_2$, die in

Femtosekunden zeitaufgelösten Pump-Probe Messungen von Audebert et al. [128] bestimmt wurde. Weiterhin reduziert Diffusion aus der laserangeregten Region heraus die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband und ihre Energie wird durch Elektron-Phonon Kopplung verringert. Die Zeitskala der Elektron-Phonon Wechselwirkung liegt typischerweise bei einigen Pikosekunden [62]. Weitere Kanäle der Inter-Puls Energierelaxation in Dielektrika sind Rekombinationsprozesse (strahlend oder nicht strahlend).

Zusätzlich zur LSFL Flächenabhängigkeit wurde die LIPSS Periode als Funktion der Doppelpulsverzögerung Δt ausgewertet. Hierfür wurden für eine Doppelpulsbestrahlungsserie bei konstanter Peakfluenz $\phi_{0,\text{tot}} = 5,3 \text{ J/cm}^2$ die resultierenden Perioden bei verschiedenen Δt mit AFM Messungen ermittelt ($\tau = 150 \text{ fs}$, $N_{\text{DPS}} = 5$). Die graphische Auswertung der Ergebnisse ist in Abbildung 3.27 dargestellt.

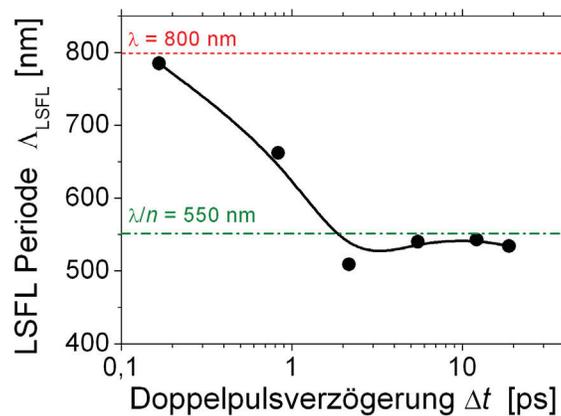


Abb. 3.27: Abhängigkeit der LSFL Periode Λ_{LSFL} von der Doppelpulsverzögerung Δt in $a\text{-SiO}_2$. Bestrahlungsparameter: $\phi_{0,\text{tot}} = 5,3 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N_{\text{DPS}} = 5$, $\tau = 150 \text{ fs}$. Bereits veröffentlicht in [110].

Für kleine Verzögerungswerte ($\Delta t < 1 \text{ ps}$) entstehen LSFL mit einer Periode $\sim 790 \text{ nm}$ nahe der Laserwellenlänge λ . Mit größer werdenden Verzögerungen ist eine Abnahme der LSFL Perioden innerhalb $\sim 2 \text{ ps}$ bis zu einem Sättigungswert von etwa $550 \text{ nm} \sim \lambda/n$ zu beobachten (Brechungsindex $n = 1,45$). Das kann folgendermaßen erklärt werden:

- ($\Delta t < 1 \text{ ps}$): Das Zusammenwirken beider Teilpulse induziert einen hochangeregten (metallischen) Zustand und die resultierenden LSFL haben eine Periode in der Größenordnung der Laserwellenlänge ($\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \Lambda_{\text{Metall}} \approx \lambda$). Dieser Zusammenhang ist für LSFL in Metallen bekannt [13].
- ($\Delta t > 1 \text{ ps}$): Ein signifikanter Anteil der vom ersten Puls eingetragenen Energie ist bereits relaxiert, wenn der zweite Puls die Oberfläche erreicht. Konsequenterweise ist das Material weniger stark angeregt und die Periode der LSFL verhält sich, wie es für Dielektrika bekannt ist ($\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \Lambda_{\text{Dielektrika}} \approx \lambda/n$) [48].

Diese Dynamik ist in guter Übereinstimmung mit Werten für Anregungs- und Relaxationszeiten in a -SiO₂ nach fs-Bestrahlung bei Fluenzen nahe der Ablationsschwelle [129] aus der Literatur. Folglich unterstreichen unseren experimentellen Resultate die Bedeutung der laserinduzierten Ladungsträgerdynamik im Leitungsband des Festkörpers und die damit einhergehenden transienten Änderungen der optischen Eigenschaften für die fs-LIPSS Erzeugung auf Dielektrika.

Gekreuzte Polarisation

Da die Ausrichtung der LIPSS an die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung gekoppelt ist, wurden in Analogie zu den Untersuchungen an Titan 3.1.2 und Silizium 3.2.2 auch für Siliziumdioxid Experimente mit zueinander gekreuzter Polarisation der einzelnen Teilpulse durchgeführt (Schemaskizze siehe Abb. 3.9). Eine Beschreibung des verwendeten Mach-Zehnder Interferometers zur Erzeugung der Doppelpulssequenzen befindet sich in Kapitel 2.3.2.

Abbildung 3.28 zeigt repräsentative REM Aufnahmen einer a -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 5$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen. Die Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 5,9 \text{ J/cm}^2$ wurde vom Lasersystem Spitfire (Spectra Physics, siehe Kapitel 2.2) mit einer Pulsdauer $\tau = 50 \text{ fs}$ und einer Zentralwellenlänge von 800 nm zur Verfügung gestellt und gleichmäßig auf beide Teilpulse verteilt (50/50). Zusammen mit der Schwellfluenz für N_{SPS} Einzelpulssequenzen von $\phi_{\text{th}}(N=5) = 2,95 \text{ J/cm}^2$ ergibt sich ein resultierender Fluenzanregungsgrad von exakt zwei. Dies würde bedeuten, daß jeder einzelne Puls gerade genügend Energie besitzt, um LIPSS zu erzeugen. Allerdings wurde durch Blocken des jeweils anderen Interferometer Armes verifiziert, daß sowohl der Referenz- als auch der variable Arm, alleine keine Materialmodifikation und LIPSS Bildung unter Verwendung der o.g. Parametern verursacht. Das heißt, der reale Fluenzanregungsgrad ist etwas kleiner als zwei. Die Abweichung zum oben diskutierten Wert kann in der Mindestgenauigkeit der Ablationsschwellenbestimmung von mehreren Prozent und der Pulsenergie Messungenauigkeit liegen. Als repräsentative Verzögerungswerte wurden $\Delta t = -0,1 \text{ ps}$ (Abb. 3.28 links), $\Delta t = 0 \text{ ps}$ (mittig) und $\Delta t = 0,1 \text{ ps}$ (rechts) gewählt. Die jeweilige Polarisationsrichtung des 1. und 2. Pulses jeder Sequenz ist durch die Schemaskizzen im unteren Bereich der Abbildung visualisiert.

Trifft der horizontal polarisierte Puls zuerst auf der Probenoberfläche auf, entstehen parallel dazu ausgerichtete LSFL Strukturen im zentralen Kraterbereich (linke REM Aufnahme). Aus den Experimenten mit multiplen Einzelpulssequenzen ist bekannt, daß LSFL für die gewählten Bestrahlungsparameter im a -SiO₂ parallel zur Polarisationsrichtung der erzeugenden Laserstrahlung entstehen (siehe Kapitel 3.3.1). Folglich bestimmt der erste Puls hier die Orientierung der resultierenden LSFL. Die Dominanz des ersten Teilpulses hinsichtlich der LIPSS Orientierung ist auch für positive Doppelpulsverzögerungen zu beobachten, wie die REM Aufnahme für $\Delta t = 0,1 \text{ ps}$ (rechte Aufnahme) belegt. In diesem Bild ist der erste Puls vertikal polarisiert und die LSFL sind parallel hierzu orientiert. Es ist ein sehr schneller

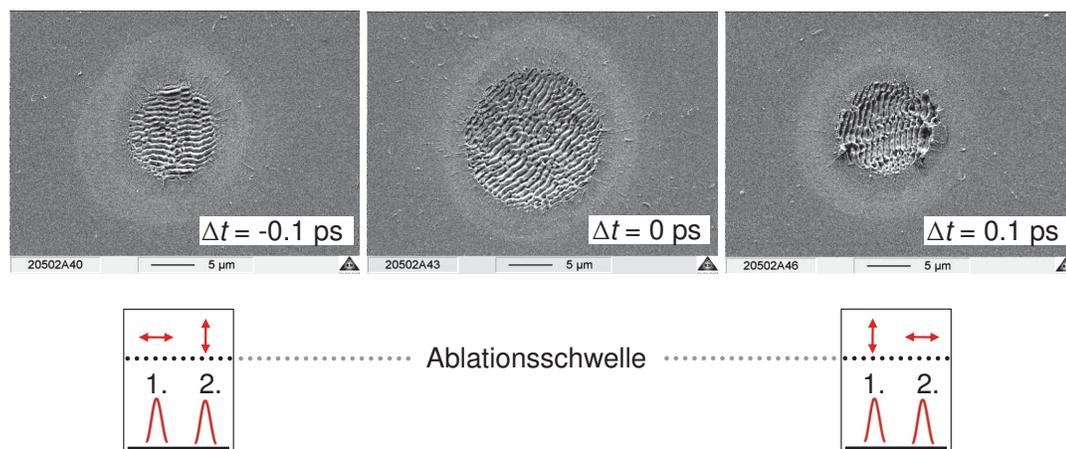


Abb. 3.28: REM Aufnahme einer α -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 5$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 50$ fs) bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 5,9$ J/cm² und verschiedenen Verzögerungen Δt zwischen $\Delta t = -0,1$ ps (links) und $\Delta t = 0,1$ ps (rechts). Die Schemaskizzen (unten) symbolisieren die jeweilige Polarisationsrichtung des 1. und 2. Pulses einer Sequenz.

Umschlag der LIPSS Richtung innerhalb von nur 200 fs zu erkennen und der erste Puls bestimmt stets ihre Ausrichtung. Dieser erste Teilpuls induziert eine lokale Modulation der eingetragenen Energie und der optischen Eigenschaften entsprechend seiner Polarisationsrichtung (ohne die Oberfläche permanent zu modifizieren). Ein solches Modulationsmuster wird dann durch den zweiten auftreffenden Puls weiter verstärkt, bis die Ablationsschwelle des Materials lokal überschritten wird und LIPSS entstehen, obwohl seine Polarisationsrichtung senkrecht hierzu ist. Bei zeitlicher Koinzidenz der Pulse (Abb. 3.28, mittlere REM Aufnahme) entstehen LSFL unter einem Winkel von 45° zur Vertikalen. Damit folgen sie der vektoriellen Superposition beider Polarisationsvektoren. Dieses Phänomen der kohärenten Überlagerung wurde bereits im Titan (Kapitel 3.1.2) und Silizium (Kapitel 3.2.2) beobachtet. Allerdings „existiert“ dieser Zustand im SiO₂ mit $|\Delta t| < 0,1$ ps bedeutend kürzer als in den anderen untersuchten Materialien (Titan < 10 ps und Silizium < 1 ps). Ebenso wie bei den anderen Materialien ist die kohärente Überlagerung und ihre physikalischen Ursachen noch nicht abschließend verstanden. Dies wird derzeit in Zusammenarbeit mit Prof. N. Bulgakova, Dr. T. Derrien, Dr. A. Rosenfeld, Dr. J. Krüger und Dr. J. Bonse weiter untersucht.

Abbildung 3.29 zeigt eine Fortsetzung der vorigen REM Serie (Abb. 3.28). Hierin sind REM Aufnahmen für größere Absolutwerte $|\Delta t| \sim 3,3$ ps der Doppelpulsverzögerung zusammen mit der jeweiligen Polarisationsrichtung des ersten Pulses (rote Pfeile) zu erkennen. Die durch den ersten Puls eingetragene Energie ist hier, vor Ankunft des Zweiten soweit relaxiert, daß anstatt nur LSFL zusätzlich auch HSFL entstehen. Diese dominieren die Morphologie. Im linken Bild ($\Delta t = -3,4$ ps) sind HSFL senkrecht zur Polarisation des ersten auftreffenden Pulses zu erkennen. Betrachtet man das Äquivalent für positive Verzögerungen ($\Delta t = 3,3$ ps,

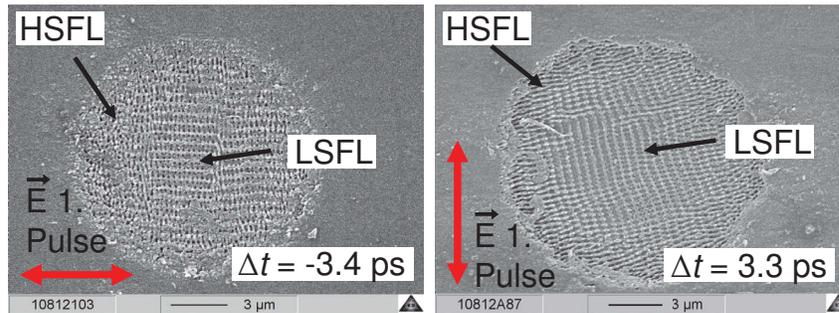


Abb. 3.29: REM Aufnahme einer α -SiO₂ Oberfläche nach Bestrahlung mit $N_{\text{DPS}} = 5$ senkrecht zueinander polarisierten Doppelpulssequenzen ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 50$ fs) bei einer Gesamtpeakfluenz von $\phi_{0,\text{tot}} = 5,9$ J/cm² und verschiedenen Verzögerungen Δt von $\Delta t = -3,4$ ps (links) und $\Delta t = 3,3$ ps (rechts). Die roten Pfeile symbolisieren jeweils die Polarisationsrichtung des zuerst auftreffenden Pulses jeder Doppelpulssequenz.

rechts), entstehen wieder HSFL senkrecht zur Polarisation des ersten Pulses. Folglich bestimmt der erste Puls die Richtung beider LIPSS Typen. Die Dominanz des ersten Pulses auch hinsichtlich der HSFL Orientierung bestätigt die zuvor gemachte Annahme, daß der erste Puls eine räumliche Modulation der Absorptionseigenschaften einprägt, die durch den zweiten Puls verstärkt wird. Diese Dominanz des ersten Pulses bestätigt sich auch in ergänzenden fs-Doppelpulsexperimenten mit verschiedenen Wellenlängen (400 nm und 800 nm) [130].

Theoretische Betrachtungen

In Analogie zu den theoretischen Betrachtungen für die Materialien Titan (Kapitel 3.1.1) und Silizium wurde die LIPSS Erzeugung in SiO₂ auf Basis der „*efficacy factor*“ Theorie von Sipe et. al [1] analysiert. Diese prognostiziert quantitativ mögliche LIPSS Wellenvektoren der rauhen Oberfläche \mathbf{k} (mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\Lambda$), basierend auf der Wechselwirkung der Laserstrahlung mit einer elektromagnetischen Oberflächenwelle („Surface Electromagnetic Wave“, SEW), die an der mikroskopisch rauhen Oberfläche entsteht. Zu diesem Zweck wird eine skalare Funktion, der sogenannte „*efficacy factor*“ $\eta(\mathbf{k})$ berechnet. Diese liefert eine mathematische Beschreibung der inhomogenen Absorption der Energie durch das laserbestrahlte Material in Abhängigkeit von Laserbestrahlungsparametern (Wellenlänge λ , Einfallswinkel θ), den Materialparametern (dielektrische Funktion ϵ) und weiteren Parametern der bestrahlten Oberfläche (Rauheit, beschrieben durch den „Formfaktor“ s und den „Füllfaktor“ F).

Bedingt durch die nichtlineare Absorption der fs-Laserpulse in α -SiO₂ entstehen quasi-freie Ladungsträger im Leitungsband, welche die optischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen können. Da dies auf Zeitskalen kleiner als die Elektron-Phonon Relaxationszeit geschieht, ist es adäquat die transiente dielektrische Funktion von laserangeregtem SiO₂ (als

Funktion von N_e) durch ein Drude Modell zu beschreiben [78]:

$$\epsilon_{\text{SiO}_2}^*(N_e) = \epsilon_{\text{SiO}_2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2(1 + \frac{i}{\omega\tau_D})} \quad (3.8)$$

Der komplexe Wert der dielektrische Funktion von nicht angeregtem $a\text{-SiO}_2$ bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ wird beschrieben durch $\epsilon_{\text{SiO}_2} = (1,453 + i 0)^2 \sim 2,11$ [82]. Darin ist die Plasmafrequenz ω_p definiert als $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / (m_e^* \epsilon_0)}$. Hierbei ist e - die Elektronenladung, m_e - die freie Elektronenmasse und ϵ_0 - die dielektrische Permittivität des Vakuums. Die Drudestoßzeit der laserangeregten Ladungsträger τ_D beträgt 0,4 fs und ist zusammen mit der effektiven optischen Masse $m_e^* = 0,49 \times m_e$ Referenz [131] entnommen. Die Laserfrequenz wird durch ω beschrieben.

Abbildung 3.30 veranschaulicht die nach diesem Drude Modell berechneten transienten optischen Eigenschaften (n_{real}, k, R) von $a\text{-SiO}_2$ in Abhängigkeit der laserangeregten Ladungsträgerdichte.

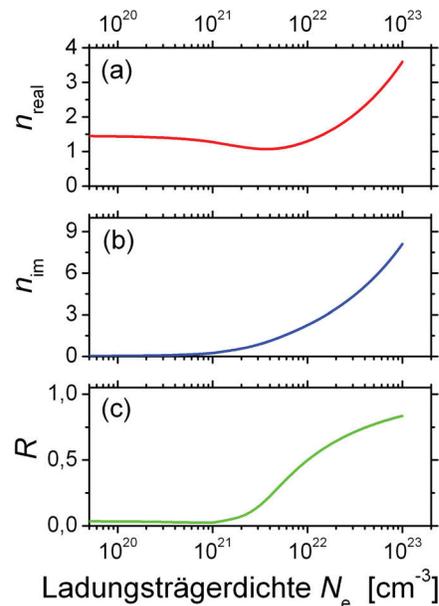


Abb. 3.30: Optische Eigenschaften (Drude Modell) von fs-Laser bestrahltem $a\text{-SiO}_2$ als Funktion der angeregten Ladungsträgerdichte N_e ($\lambda=800 \text{ nm}$). (a) Brechungsindex (Realteil) $n_{\text{real}}(N_e)$. (b) Extinktionskoeffizient $n_{\text{im}}(N_e)$. (c) Oberflächenreflektivität bei senkrecht einfallender Strahlung $R(N_e)$. Zu beachten ist die halb-logarithmische Darstellung, veröffentlicht in [77].

Für Ladungsträgerdichtekonzentrationen größer als $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ hängt sowohl der Realteil des Brechungsindex n_{real} (oberer Graph in Abb. 3.30) als auch der entsprechende Extinktionskoeffizient n_{im} (mittlerer Graph) signifikant von der freien Ladungsträgerdichte

im Leitungsband ab. Konsequenterweise steigt die Oberflächenreflektivität unter senkrecht einfallender Strahlung $R = |(n - 1)/(n + 1)|^2$ (unterer Graph) mit dem komplexwertigen Brechungsindex $n = n_{\text{real}} + in_{\text{im}}$ bei $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ sehr stark an. Bei dieser Ladungsträgerdichte geht das Material von dielektrischem Verhalten in einen metallisch hochreflektiven Zustand über.

Dieser Ansatz wurde im Folgenden mit der Theorie von Sipe et al. [1] kombiniert und der „*efficacy factor*“ wurde für verschiedene Ladungsträgerdichtekonzentrationen zwischen $N_e = 0$ und $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Abbildung 3.31 zeigt die resultierenden Graustufen-darstellungen des „*efficacy factor*“ η als Funktion der normierten Wellenvektorkomponenten ($\kappa_x = \lambda/\Lambda_x$, $\kappa_y = \lambda/\Lambda_y$) für verschiedene Anregungsgrade (N_e). Dunkle Farben repräsentieren in dieser Graustufenskala größere η Werte ($0 \leq \eta \leq 2.4$).

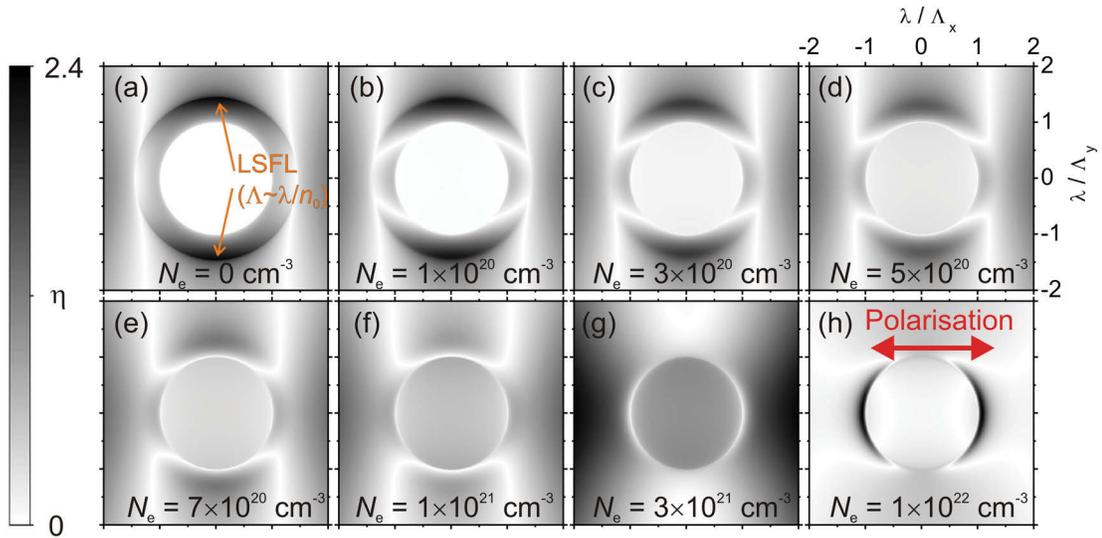


Abb. 3.31: 2-dimensionales Graustufen Bild des „*efficacy factor*“ η als Funktion der normierten LIPSS Wellenzahl ($\kappa_x, \kappa_y = -2.0 \dots 2.0$, $\kappa_{x,y} = \lambda/\Lambda_{x,y}$) für verschiedene Anregungsgrade des Materials (α -SiO₂) bei senkrecht einfallender Laserstrahlung ($\lambda = 800 \text{ nm}$). (a) $N_e = 0 \text{ cm}^{-3}$; $n = n_0 = 1,453$, $n_{\text{im}} = 0$; (b) $N_e = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,454$, $n_{\text{im}} = 0,020$; (c) $N_e = 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,3964$, $n_{\text{im}} = 0,063$; (d) $N_e = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,359$, $n_{\text{im}} = 0,107$; (e) $N_e = 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,323$, $n_{\text{im}} = 0,155$; (f) $N_e = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,270$, $n_{\text{im}} = 0,230$; (g) $N_e = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,066$, $n_{\text{im}} = 0,823$; und (h) $N_e = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$; $n = 1,297$, $n_{\text{im}} = 2,253$. Die Werte von η sind in einer linearen Graustufenskala [links von (a) und (e)] dargestellt. Dunkle Farben repräsentieren größere Werte ($0 \leq \eta \leq 2,4$). Die Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung ist durch den roten Pfeil in (h) dargestellt. Bereits veröffentlicht in [77].

Abbildung 3.31 (a) zeigt die Ergebnisse für das nicht-angeregte Siliziumdioxid ($N_e = 0 \text{ cm}^{-3}$). Es sind zwei sichelförmige Features erkennbar, deren Maxima bei $\lambda/\Lambda_y \sim \pm n_0 = \pm 1,453$

und $\lambda/\Lambda_x = 0$ zentriert sind (markiert durch die Pfeile in der Abbildung). Diese Features entsprechen LSFL mit einer Periode $\Lambda \sim \lambda/n_0 = (800/1,453) \sim 550$ nm und einer Orientierung parallel zur Polarisation der Laserstrahlung. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die in Abbildung 3.27 präsentiert sind. Weiterhin ist zu erkennen, daß diese Features eine erhebliche Breite aufweisen, bis hin zu $\lambda/\Lambda_y \sim 1$. Dies ist wiederum konsistent mit der breiten experimentell beobachteten Periodenverteilung (siehe Abb. 3.23). Mit ansteigender Ladungsträgerdichte zwischen $N_e = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Abb. 3.31 (b)] und $N_e = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [Abb. 3.31 (f)] verschiebt sich die zentrale Position des Maximums in Richtung kleinerer λ/Λ_y Werte und damit in Richtung größerer LSFL Perioden. Damit einher geht ein Konturverlust und eine Verbreiterung dieser Features. Die Zunahme der Perioden hin zu größeren Werten lässt sich qualitativ durch die transiente Änderung des Brechungsindex n_{real} (siehe Abb. 3.30) erklären, der in diesem Ladungsträgerdichtebereich tendenziell abnimmt. Für Ladungsträgerdichten von $N_e = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [Abb. 3.31 (g)] verschwinden die beschriebenen parallel zur Polarisation orientierten Features und werden für noch höhere Ladungsträgerkonzentrationen in ein zweites, sichelförmiges Feature transformiert, das senkrecht zur Polarisation angeordnet ist. Dessen Maxima sind bei Werten von $\lambda/\Lambda_x = \pm 1$ und $\lambda/\Lambda_y = 0$ zentriert [Abb. 3.31 (h), $N_e = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$]. Diese neuen Features repräsentieren LSFL in der Größenordnung der Wellenlänge und einer Orientierung senkrecht zur Laserpolarisation und können mit der Erzeugung von Oberflächenplasmonen (SPP's) assoziiert werden [1, 15]. Diese senkrecht zur Polarisation orientierten Strukturen wurden für die gewählten experimentellen Parameter im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet. Das bedeutet konsequenterweise, daß die laserangeregten Ladungsträgerkonzentrationen der hier präsentierten Experimente an Siliziumdioxid unterhalb von $N_e \leq 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ lagen. Hiermit kann auch die abweichende Orientierung senkrecht zur erzeugenden Laserstrahlung der LSFL in den Referenzen [126, 127] (siehe Tabelle 3.1) erklärt werden. Stoian et al. [127] beobachten für geringe Fluenzen ($\phi_0 = 4,2 \text{ J/cm}^2$) parallel zur Polarisation orientierte LSFL mit Perioden von $\Lambda = 670$ nm. Für höhere Fluenzen ($\phi_0 = 12,5 \text{ J/cm}^2$) beobachten die Autoren allerdings auch LSFL, die senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung ausgerichtet sind und eine Periode in der Größenordnung der Wellenlänge haben ($\Lambda = 740$ nm). Diese experimentellen Parameter entsprechen dem Szenario in Abbildung 3.31 (h). Die benötigten hohen Antriebsgrade werden in Referenz [126] durch die Verwendung einer sehr kurzen Pulsdauer in Kombination mit Inkubationseffekten durch Multipulsbestrahlung bei geringeren Fluenzen erreicht ($\tau = 5$ fs, $N = 40$, $\phi_0 = 6,9 \text{ J/cm}^2$). Diese Konstellation lässt das Material transient in einen metallischen Zustand übergehen, wodurch wiederum Oberflächenplasmonen als Ursache der LSFL Erzeugung zum Tragen kommen können. Die relativ hohe Pulszahl ($N = 40$) und die involvierten Multipulseffekte (siehe Experimente zu Pulszahlabhängigkeit der LSFL Perioden in Titan, Kap: 3.1.1) sind in der Arbeit von Lenzner [126] verantwortlich für die niedrigeren Perioden ($\Lambda = 500\text{-}600$ nm). Abbildung 3.32 zeigt jeweils einen Querschnitt durch das LSFL Feature in den 2D- η Darstellungen (Abb. 3.31) entlang der positiven λ/Λ_y -Achse ($\lambda/\Lambda_x = 0$) bei verschiedenen

Ladungsträgerdichten ($0 < N_e < 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), um einen quantitativen Vergleich der Ladungsträgerdichteabhängigkeit des „*efficacy-factor*“ im Transparenzbereich von *a*-SiO₂ zu ermöglichen. Für das nicht-angeregte Material ($N_e = 0 \text{ cm}^{-3}$, schwarze durchgezogene Linie) erkennt man ein ausgeprägtes Maximum bei $\eta \sim 1,05$, welches durch einen roten Kreis in der Abbildung (3.32) markiert ist. Die Amplitude dieses Maximums sinkt auf Werte knapp unterhalb von 0,4 für Ladungsträgerkonzentrationen $N_e = 1 \times 10^{21}$ (pinke gestrichelte Linie). Die ausgeprägtesten Konturen sind interessanterweise für $N_e > 5 \times 10^{20}$ leicht verschoben und liegen nur knapp oberhalb von $\lambda/\Lambda_y \sim 1$.

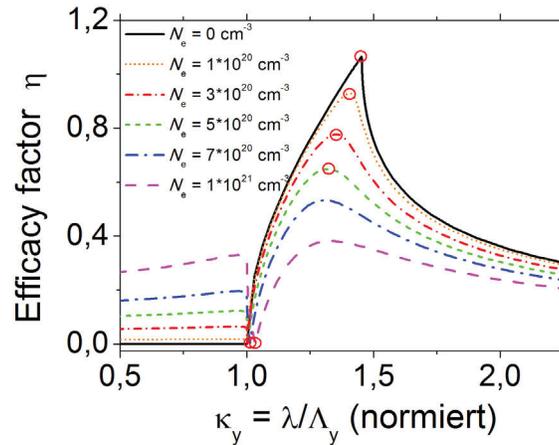


Abb. 3.32: Querschnitt durch das LSFL Feature entlang der positiven κ_y -Achse (siehe Abb. 3.31) für verschiedene Anregungsgrade (senkrechter Einfall, $\lambda = 800 \text{ nm}$). Die roten Kreise markieren die Positionen an denen LSFL Entstehung erwartet wird. Bereits veröffentlicht in [77].

Nach Sipe et al. [1] entstehen LSFL dort, wo η definierte scharfe Änderungen aufweist. Diese Stellen wurden in Abbildung 3.32 durch rote Kreise markiert. Aus der κ_y Position der roten Kreise kann über $\Lambda_{\text{LSFL}} = \lambda / [\kappa_y(\text{max}, \text{min})]$ die LSFL Periode bestimmt werden. Abbildung 3.33 zeigt die Werte über der entsprechenden Ladungsträgerdichte N_e aufgetragen. Die roten Kreise in Abb. 3.33 symbolisieren die so bestimmten Datenpunkte. Die blauen Quadrate stellen den Vergleich mit dem typischen Verhalten von Dielektrika $\Lambda_{\text{LSFL}} = \lambda / n_{\text{real}}$ (n_{real} : Realteil des Brechungsindex, siehe Abb. 3.30) dar. Die gestrichelte rote Linie repräsentiert die Laserwellenlänge, wohingegen die grüne (Punkt-Strich) Linie λ/n_0 darstellt ($n_0 = 1,453$: Brechungsindex von „nicht angeregtem“ *a*-SiO₂).

Hier bestätigt sich, daß die Periode der LSFL für kleine Anregungsgrade im Bereich $N_e < 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der Relation $\Lambda_{\text{LSFL}} = \lambda / n_{\text{real}}$ folgt. In diesem Ladungsträgerdichtebereich ist der Extinktionskoeffizient n_{im} verschwindend gering und hat noch keinen signifikanten Einfluss (siehe Abb. 3.30). Für starke Anregungsgrade ($N_e \geq 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) hingegen entsprechen die LSFL Perioden in etwa der Laserwellenlänge ($\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda$, rote gestrichelte Linie in Abb. 3.33).

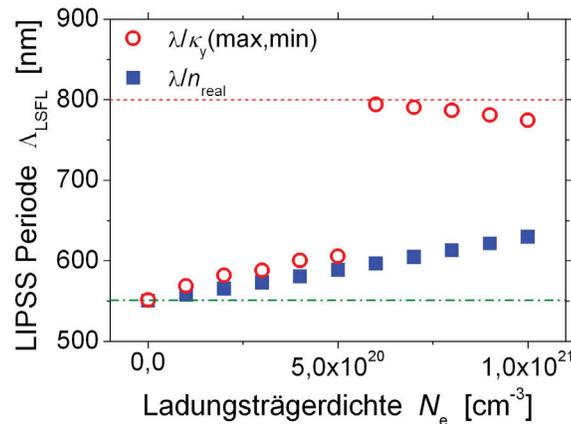


Abb. 3.33: Berechnete LSFL Periode Δ_{LSFL} als Funktion der laserinduzierten Ladungsträgerdichte im Leitungsband von $a\text{-SiO}_2$. Rote Kreise: Daten der scharfen Maxima bzw. Minima des „*efficacy-factor*“ wie in 3.32 markiert; Blaue Quadrate: Vergleich mit dem typischen Verhalten von Dielektrika $\Delta_{\text{LSFL}} = \lambda/n_{\text{real}}$ (n_{real} : Realteil Brechungsindex). Die gestrichelte rote Linie repräsentiert die Laserwellenlänge, wohingegen die grüne (Punkt-Strich) Linie λ/n_0 darstellt ($n_0=1,453$: Brechungsindex von „nicht angeregtem“ $a\text{-SiO}_2$). Bereits veröffentlicht in [77].

Der Ladungsträgerdichtebereich, der als relevant für die fs-LIPSS Erzeugung in $a\text{-SiO}_2$ identifiziert wurde ($N_e < 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für N_e , die zur Oberflächenzerstörung führen. Typischerweise werden hier Werte zwischen $N_e \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $N_e = 1,7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ genannt [65, 131]. Letzterer entspricht dem Standardwert der „kritischen Elektronendichte“, die mit optischem Durchbruch an der Oberfläche assoziiert wird [65], sobald die Plasmafrequenz des laserinduzierten Elektronengases die Laserfrequenz erreicht. Darüber hinaus ist zu erwähnen, daß im Falle von Multipulsbestrahlung, Inkubationseffekte während der ersten Laserpulse, die Zerstörschwelle des Materials für nachfolgende Pulse signifikant absenken. Entsprechend kann dies zusätzlich den Extinktionskoeffizienten in den bestrahlten Spots zwischen aufeinanderfolgenden Laserpulsen erhöhen. Demzufolge ist das Zusammenspiel der Änderungen der optischen Eigenschaften im Inter- und Intrapulsbereich essentiell für die fs-LIPSS Erzeugung. Die Ergebnisse der präsentierten Sipe-Drude basierten Kalkulationen erlauben eine detaillierte Interpretation wesentlicher Aspekte der fs-LIPSS Erzeugung auf SiO_2 Oberflächen (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2):

1. Die Orientierung der LSFL parallel zur Polarisation der Laserstrahlung im Transparenzbereich des Materials ($N_e < 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) wird korrekt vorausgesagt. Diese Ladungsträgerkonzentration ist konsistent mit allgemeinen Zerstörkriterien.
2. Der Energieeintrag, der zur LIPSS Bildung führt, wird durch die optischen Eigenschaften des nicht- bzw. nur wenig angeregten Materials bestimmt. Obwohl das SiO_2

dann optisch fast transparent bzw. nur minimal absorbierend ist, prognostiziert der „*efficacy factor*“ eine signifikant höhere Absorption für das weniger angeregte Material ($N_e < 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), verglichen mit höheren Ladungsträgerkonzentrationen N_e (siehe Abb. 3.32).

3. Im Bereich geringer Materialanregung ($N_e < 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) folgen die LSFL Perioden der Beziehung $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda/n_{\text{real}}$ („dielektrisches Verhalten“, Abb. 3.33), in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten LIPSS für Bestrahlung mit multiplen Einzelpulssequenzen (siehe Abb. 3.23) und mit Doppelpulssequenzen für Verzögerungen $\Delta t > 2 \text{ ps}$ (siehe Abb. 3.27). Hier wird die Energie über sogenannte „radiation remnants“ eingetragen, deren charakteristisches Verhalten $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda/n_{\text{real}}$ folgt [1]. Für größere Ladungsträgerdichten ($5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} < N_e < 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), die durch Bestrahlung mit Doppelpulssequenzen bei Verzögerungen $\Delta t < 2 \text{ ps}$ induziert werden können, folgt die Materialantwort einem „metallischem Verhalten“ und es entstehen LSFL mit $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda$ (siehe Abb. 3.27 und 3.33). Die Orientierung bleibt parallel zur Polarisation.
4. Die Dominanz des ersten auftreffenden Pulses in den Doppelpulsexperimenten mit gekreuzter Polarisation hinsichtlich der Orientierung der LSFL, kann durch die Sipe-Drude Kalkulationen erklärt werden. Da das Maximum des LSFL Features (η_{max}) für geringe Ladungsträgerkonzentration am größten ist (Abb. 3.32) dominiert der erste Puls den Energieeintrag an der (nichtangeregten) rauhen Oberfläche. Der zweite Puls jeder Sequenz verstärkt dann das räumlich inhomogene Ladungsträgerdichteprofil, welches durch den ersten Puls eingepägt wurde.

3.4 Pump-Probe Messungen

Als Erweiterung der Doppelpulsexperimente an SiO_2 wurde ein Femtosekunden zeitaufgelöstes Pump-Probe Experiment konzipiert und aufgebaut. Mit diesem Experiment wurde die Fraunhofer-Beugung an den induzierten LIPSS Strukturen dynamisch in Transmissionsgeometrie untersucht, um einen tieferen Einblick in die transienten physikalischen Wirkmechanismen zu erhalten, die zur LIPSS Bildung führen. Zur Erzeugung der LIPSS wurde die Grundwellenlänge des Spitfire Lasersystems (siehe Kapitel 2.2) verwendet ($\lambda_{\text{pump}} = 800 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ fs}$). Die 1. Beugungsordnung dieser Strukturen wurde in einem Pump-Probe Verzögerungsbereich $0 \text{ ps} < \Delta t < 1000 \text{ ps}$ mit der zweiten Harmonischen der Grundwellenlänge abgefragt ($\lambda_{\text{probe}} = 400 \text{ nm}$). Die zeitliche Auflösung des Experimentes liegt bei $\sim 0,1 \text{ ps}$ und ist somit bedeutend kleiner, als die Elektron-Phonon Wechselwirkungsdauer. Eine exakte Beschreibung der experimentellen Realisierung befindet sich in Kapitel 2.3.3.

3.4.1 Statische Beugungsexperimente

Als Nachweis der Sensitivität des Aufbaus hinsichtlich der Detektion von LSFL wurde zuerst eine Reihe „statischer“ Experimente durchgeführt. Statisch insofern, als daß zur Bestimmung des Probesignals der 400 nm Strahl nach Erzeugung der LIPSS mit verschiedenen Pulszahlen N_{Pump} dauerhaft zur Bestrahlung freigegeben wurde, während der Pumpstrahl geblockt war. Abbildung 3.34 zeigt das statische Beugungssignal in der ersten Beugungsordnung als Funktion der (Pump-) Pulszahl N_{Pump} nach Bestrahlung mit konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ (zentraler Graph).

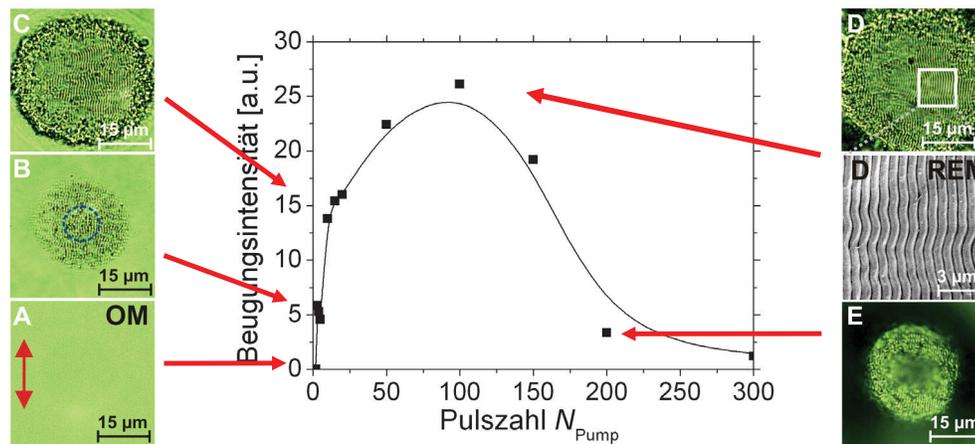


Abb. 3.34: Statisches Beugungssignal als Funktion der Pulszahl N_{Pump} nach Bestrahlung einer $\alpha\text{-SiO}_2$ Oberfläche mit konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ (Graph) und die entsprechenden Mikroskopie Aufnahmen für 5 ausgewählte Pulszahlen. A: $N_{\text{Pump}} = 2$, B: $N_{\text{Pump}} = 4$, C: $N_{\text{Pump}} = 15$, D: $N_{\text{Pump}} = 100$, E: $N_{\text{Pump}} = 200$. Der rote Pfeil in A zeigt die Polarisationsrichtung des einfallenden Pump-Strahles. Der gestrichelte blaue Kreis in B veranschaulicht die Größe und die Position des Probe-Stahles. Der Graphik-Einschub (D - REM) zeigt eine vergrößerte REM Aufnahme des zentralen Kraterbereiches. Bereits veröffentlicht in [132].

Rechts und links davon erkennt man die korrespondierenden transmissions-mikroskopischen Aufnahmen (OM) für 5 ausgewählte Pulszahlen (A: $N_{\text{Pump}} = 2$, B: $N_{\text{Pump}} = 4$, C: $N_{\text{Pump}} = 15$, D: $N_{\text{Pump}} = 100$, E: $N_{\text{Pump}} = 200$). Die Polarisationsrichtung des einfallenden Pump-Strahles ist durch den roten Pfeil in A gekennzeichnet. Der gestrichelte blaue Kreis in B veranschaulicht die Größe und die Position des Probe-Stahles. Der Graphik-Einschub (D - REM) zeigt eine vergrößerte REM Aufnahme des zentralen Kraterbereiches von D.

Ein erstes Auftreten des statischen Beugungssignales wird nach Bestrahlung mit vier Pump-Pulsen beobachtet (Graph in Abb. 3.34, B). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der OM Aufnahme B, in der ausgeprägte LSFL erscheinen. Für kleinere Pulszahlen (Beispiel für $N_{\text{Pump}} = 2$, OM Aufnahme A) ist eine permanente Oberflächenmodifikation ohne Anzeichen von LSFL zu erkennen. Dieses Verhalten deutet ebenfalls daraufhin, daß Inkubationseffekte

für die LIPSS Erzeugung eine wichtige Rolle spielen (wie bereits in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 gezeigt). Mit steigender Anzahl von Pump-Pulsen ist eine deutliche Zunahme des Beugungssignals zu verzeichnen. Der Maximalwert wird bei $N_{\text{Pump}} \sim 100$ erreicht und im folgenden Verlauf reduziert sich das Beugungssignal zu einem minimalen Sättigungswert für $N_{\text{Pump}} > 200$.

Der Anstieg des statischen Beugungssignals in Abhängigkeit von der Pulszahl kann zurückgeführt werden auf:

- Die größer werdende LSFL Fläche.
- Die wachsende Regelmäßigkeit der LSFL (Abb. 3.34 B-D).
- Eine wachsende Modulationstiefe der LSFL.

Die Abnahme des Beugungssignals für $N_{\text{Pump}} > 100$ wird begründet durch die Entstehung eines Ablationskraters mit einer Tiefe von bis zu $d > 50 \mu\text{m}$ bei $N_{\text{Pump}} = 200$ Pulsen, der die geordnete Beugung signifikant reduziert (siehe Abb. 3.34, E). Der von Null abweichende Sättigungswert für $N > 200$ wird auch durch Streuung erklärt. Es kann also eine klare Korrelation zwischen dem Beugungssignal und der entstandenen Oberflächenmorphologie hergestellt werden. Der realisierte Pump-Probe Aufbau besitzt also die benötigte Sensitivität zur Detektion der Beugung, hervorgerufen durch die LIPSS.

3.4.2 Nachweis Einzelpulssensitivität

Um die Einzelpulssensitivität zusammen mit der Selektivität des Aufbaus gegenüber der Beugung an spezifischen räumlichen (LIPSS) Frequenzen zu verifizieren, wurde das Verhältnis zwischen dem transienten Beugungssignal und dem dynamischen Signal, welches durch diffuse Streuung an einer rauen Oberfläche entsteht, in zeitaufgelösten Messungen quantifiziert. Hierfür wurden zwei zeitaufgelöste Datensätze mit Einzelpulsen ($N_{\text{Pump}} = 1$) bei einer Peakfluenz von $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ in zwei verschiedenen Geometrien aufgenommen. In der ersten Konfiguration, der sogenannten „Beugungsgeometrie“ (BG) ist der Aufbau sensitiv für die erste Beugungsordnung der LIPSS Raumfrequenzen. Diese Beugungsgeometrie ist zusätzlich zur Beschreibung des Versuchsaufbaus in Kapitel 2.3.3 (Abb. 2.5) nochmal vergrößert in der Schemaskizze links oben in Abb. 3.35 dargestellt. Der an den LIPSS gebeugte Probe-Strahl durchläuft dabei ungehindert eine Maske, bevor er von einer Photodiode aufgezeichnet wird. Die zweite Konfiguration in „Streugeometrie“ (SG) wurde durch eine zusätzliche $\lambda/2$ -Platte im Pump-Strahl realisiert. Diese wurde derart positioniert, daß die Polarisation der Laserstrahlung um 90° gedreht ist und somit auch die Orientierung der resultierenden LSFL. Konsequenterweise wird der an den LIPSS gebeugte Probe-Strahl durch die Maske blockiert, da die Beugung in einer anderen Raumrichtung erfolgt (siehe Schemaskizze im linken unteren Teil von Abb. 3.35). Hierbei wird davon ausgegangen, dass das von der modifizierten Oberfläche gestreute Signal homogen in den Raumwinkel sowohl

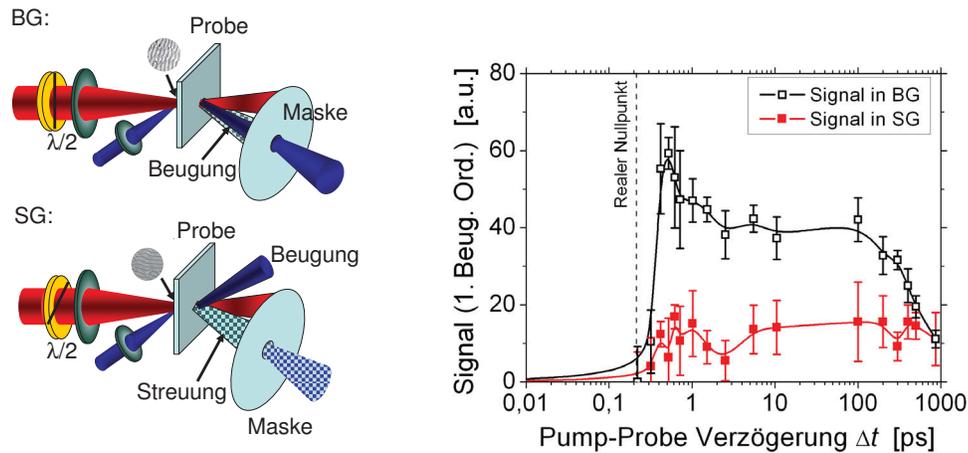


Abb. 3.35: Schemaskizze der Beugungsgeometrie (BG, links oben) und der Streugeometrie (SG, links unten). Photodiodensignal (in der Position der 1. Beugungsordnung gemessen, siehe Schemaskizze links) als Funktion der Pump-Probe Verzögerung Δt bei Bestrahlung mit einem einzelnen Pump-Puls konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ (rechts). Bereits veröffentlicht in [132].

in Richtung des gebeugten Signals als auch senkrecht dazu nahezu gleichmäßig verteilt ist. Im rechten Graph der Abbildung ist das Signal der Peakintensität in Beugungsgeometrie und Streugeometrie als Funktion der Pump-Probe Verzögerung Δt in einem Bereich $0 \text{ ps} < \Delta t < 1000 \text{ ps}$ dargestellt. Zur optimalen Erkennbarkeit, insbesondere für kleine Verzögerungswerte, wurde eine halblogarithmische Darstellung gewählt und daher alle Δt -Werte um +0,21 ps verschoben. Der reale Nullpunkt von Δt ist durch die vertikale gestrichelte Linie gekennzeichnet. Das Signal in Beugungsgeometrie (schwarze offene Quadrate) zeigt innerhalb $< 300 \text{ fs}$ einen rapiden Anstieg bis zu einem Maximum. In weiteren $\sim 1\text{-}2 \text{ ps}$ erreicht es ein Plateau, welches etwa 30% niedriger liegt. Dieses Plateau wird für etwa 100 ps gehalten, bevor das Signal wieder absinkt und für $\Delta t > 1000 \text{ ps}$ vernachlässigbar klein wird.

Im Gegensatz dazu weist das Signal in Streugeometrie (rote geschlossenen Quadrate) nur einen moderaten Anstieg auf einer ähnlichen Zeitskala, wie zuvor beschrieben, auf. Dann bleibt es nahezu konstant auf seinem Maximalwert, der etwa einem Drittel des Signals in Beugungsgeometrie entspricht. Das zeitliche Verhalten des Signals in Streugeometrie weist darauf hin, daß die LSFL durch transiente Streuzentren in Nanometergrößenordnung gebildet werden.

Das Verhältnis zwischen beiden Signalen in Streu- und Beugungsgeometrie bestätigt sowohl die benötigte Einzelpulssensitivität des Aufbaus, als auch die notwendige Selektivität gegenüber Beugung an den LSFL für zeitaufgelöste Pump-Probe Experimente.

3.4.3 Dynamische Beugungsexperimente

Abbildung 3.36 zeigt das transiente Beugungssignal als Funktion der Pump-Probe Verzögerung in einem Bereich $0 \text{ ps} < \Delta t < 1000 \text{ ps}$. Es sind exemplarische Datensätze nach Bestrahlung mit sieben verschiedenen Pump-Pulszahlen ($N_{\text{Pump}} = 1-20$) zur Erzeugung der Oberflächenstruktur vor Auftreffen des Probe-Pulses bei konstanter Fluenz von $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ präsentiert. Es konnten zwei unterschiedliche Pulszahlregimes identifiziert werden. Für $N_{\text{Pump}} = 1-3$ (Regime 1) sind in den optischen Mikroskop Aufnahmen keine LSFL im zentralen Bereich erkennbar (Beispiel: OM, rechts oben). Im zentralen Bereich ist die Position des Probe-Strahls durch die gestrichelten blauen Kreise veranschaulicht. Wird $N_{\text{Pump}} = 3$ überschritten (Regime 2) führt dies zur Entstehung von LSFL über den gesamten Ablationsbereich (OM, rechts unten). Interessanterweise unterscheiden sich die Verläufe des Beugungssignals in beiden Regimes erheblich - ohne (oberer Graph) oder mit (unterer Graph) permanenter LSFL Bildung.

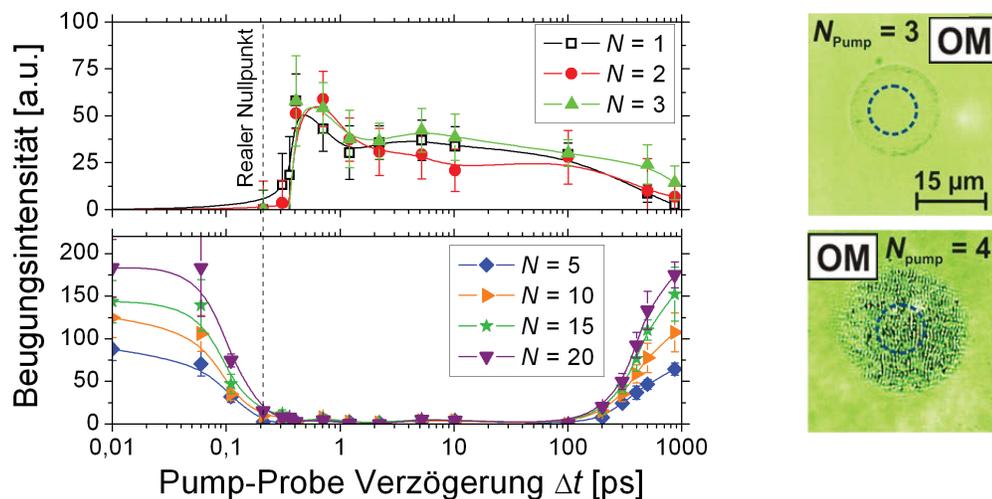


Abb. 3.36: Beugungssignal als Funktion der Pump-Probe Verzögerung Δt bei Bestrahlung mit konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 3,9 \text{ J/cm}^2$ für sieben verschiedene Pump Pulszahlen $N = N_{\text{Pump}}$ (links). Im rechten Teil der Abbildung sind beispielhaft Mikroskop Aufnahmen (OM) für die zwei Pulszahl-Regimes gezeigt [$N_{\text{Pump}} \leq 3$: keine LIPSS erkennbar (OM oben) und $N_{\text{Pump}} \geq 4$: ausgeprägte LIPSS sichtbar (OM unten)]. Die gestrichelten blauen Kreise veranschaulichen die Größe und die Position des Probe-Strahles. Bereits veröffentlicht in [132].

Regime 1: Für geringe Pulszahlen $N_{\text{Pump}} = 1-3$ verhalten sich alle Kurven ähnlich zu dem bereits in Abb. 3.35 gezeigten Beugungssignal. Das frühe Maximum ($\Delta t = 150 \text{ fs}$) entspricht einem ultraschnellen Energieeintrag bei spezifischen Raumfrequenzen (LSFL). Dieser Eintrag führt zu einer gitterähnlichen Modulation der optischen Eigenschaften (Brechzahl)

aufgrund einer lokalen Modulation der Elektronendichte im Leitungsband von α -SiO₂. In diesem Regime bleibt die Probe weitgehend transparent und die lokal modulierte Brechzahl stellt ein optisches Phasengitter dar. Die lasergenerierten Ladungsträger können innerhalb ~ 150 fs zu „Self-Trapped Excitons (STE)“ zerfallen, welche die Vorläufer zeitlich stabiler Farbzentren darstellen und somit zusätzlich die Brechungsindexmodulation beeinflussen können [70, 71]. Anschließend wird die eingetragene Energie lokal über Elektron-Phonon Wechselwirkung ans Festkörpergitter übertragen. Durch Erwärmung oder sogar lokales Schmelzen wird der Brechungsindex weiter modifiziert. Die Zeitskala der Elektron-Phonon Wechselwirkung ist konsistent mit der beobachteten Abnahme des Beugungssignales vom anfänglichen Maximum hin zu einem Plateaulevel ($\Delta t = 1-100$ ps, oberer Graph). Das laserinduzierte Brechungsindexgitter verbleibt dann für ~ 100 ps an der Oberfläche, bis die STE beginnen zu relaxieren und die Wärme über Diffusion ins angrenzende Material abgeführt wird. Beide Phänomene vermindern den Kontrast des Brechungsindexgitters innerhalb von 1000 ps. Diese Zeiten sind in sehr guter Übereinstimmung mit Zeitwerten für den Zerfall von STE die von Richter et al. [71] und Wortmann et al. [72] veröffentlicht wurden.

Regime 2: Im hohen Pulszahlbereich $N_{\text{Pump}} = 5-20$, in dem LSFL entstehen, hängen die individuellen Kurven von N_{Pump} ab (Abb. 3.36, unterer Graph). Trifft der Probe-Puls kurz vor dem finalen Pump-Puls der Sequenz auf der Oberfläche auf ($\Delta t < 0,1$ ps), beginnen alle Kurven bei einem pulszahlabhängigen Signalniveau, welches durch Beugung an den LSFL entsteht, die durch die vorherigen $N_{\text{Pump}} - 1$ Pulse erzeugt wurden. Das Anfangsniveau des Beugungssignals ist konsistent mit der Pulszahlabhängigkeit für $4 < N_{\text{Pump}} < 100$ welches in den statischen Beugungsexperimenten diskutiert wurde (Abb. 3.34).

Für $\Delta t > 0,1$ ps ist in diesem Regime eine starke Abnahme des Beugungssignals zu erkennen, bis es nur noch knapp oberhalb der Detektionsschwelle liegt. Ursache ist die Entstehung eines stark absorbierenden Elektronenplasmas im Leitungsband des Festkörpers, welches durch den letzten Pump Puls induziert wurde. Diese Hypothese ist konsistent mit den Ergebnissen fs-zeitaufgelöster Mikroskopieexperimente an α -SiO₂ von Puerto et al. [129], für die eine ähnliche Dynamik des laserinduzierten Elektronenplasmas und seiner Relaxierung innerhalb einiger 10 bis ~ 100 ps beobachtet wurde. Ablation kann durchaus schon nach einigen 10 Pikosekunden beginnen [133]. Das zu erwartende Beugungssignal wird allerdings durch das optisch dichte Elektronenplasma abgeschirmt. Sobald das relaxierende Elektronenplasma das Beugungssignal des Probe Pulses nicht mehr beeinflusst, kann die veränderte Oberflächenmorphologie in Form der LSFL wieder detektiert werden ($\Delta t > 200$ ps).

Setzt man die Beobachtungen für beide Pulszahlregimes in Beziehung zu den berechneten optischen Eigenschaften auf Basis des Drude Modells von α -SiO₂ (siehe Abb. 3.30), sind für die höheren Pulszahlen ($N_{\text{Pump}} = 5-20$, Regime 2) Ladungsträgerdichten in der Größenordnung $1 - 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ zu erwarten, sobald das Elektronenplasma hochabsorbierend wird. Für den geringen Pulszahlbereich ($N_{\text{Pump}} = 1-3$, Regime 1) werden Ladungsträgerdichten zwischen 5×10^{20} und $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt.

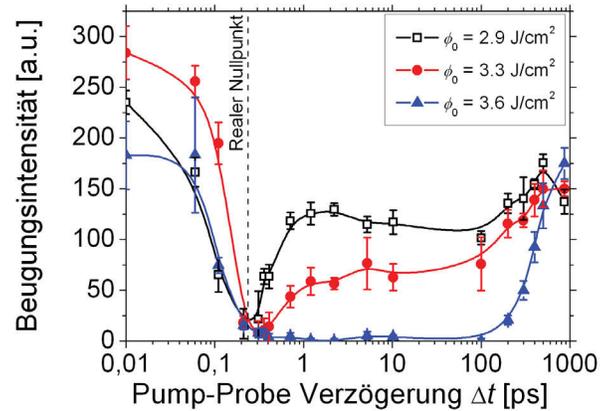


Abb. 3.37: Beugungssignal als Funktion der Pump-Probe Verzögerung Δt nach Bestrahlung mit $N_{\text{Pump}} = 20$ Pump Pulsen bei drei verschiedenen Peakfluenzen $\phi_0 = 2,9\text{-}3,6 \text{ J/cm}^2$. Bereits veröffentlicht in [132].

Abgesehen von der Pulszahlabhängigkeit des Beugungssignals wurde ebenfalls der Einfluss der Peakfluenz genauer untersucht. Abbildung 3.37 zeigt das transiente Beugungssignal für drei Peakfluenzen zwischen $2,9 \text{ J/cm}^2 < \phi_0 < 3,6 \text{ J/cm}^2$. Die konstant gewählte Anzahl von Pump-Pulsen beträgt $N_{\text{Pump}} = 20$. Insbesondere in einem Verzögerungsbereich zwischen 0,2 ps und 500 ps ist eine deutliche Fluenzabhängigkeit des Beugungssignals zu erkennen. Je niedriger die Peakfluenz ist, desto kürzer hält der transient absorbierende Zustand der Oberfläche an. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von Puerto et al. beobachteten Elektronenplasmadynamik in laserangeregtem $\alpha\text{-SiO}_2$ [129]. Infolgedessen ist die Beugung an den LSFL bereits für kleinere Δt des Probe-Strahls ($< 1 \text{ ps}$ bei $\phi_0 = 2,9 \text{ J/cm}^2$) wieder detektierbar. In Analogie zu den fs-zeitaufgelösten Pump-Probe Beugungsmessungen an den LSFL, wurden zusätzlich die frühen Stadien der HSFL Bildung untersucht. Hierfür wurde der in Kapitel 2.3.3 erklärte Aufbau modifiziert, um die Detektion der kleineren HSFL Raumfrequenzen zu ermöglichen. Durch die wesentlich geringeren Perioden der HSFL ($\Lambda = 200\text{-}400 \text{ nm}$) musste der Einfallswinkel der Probe-Strahlung α entsprechend der Gittergleichung $\Lambda(\sin \alpha + \sin \beta) = \lambda$ angepasst werden. Hierbei ist β der Winkel der ersten Beugungsordnung. Für $\alpha > 40^\circ$ ergeben sich reale Werte für β , wenn Λ bei 250 nm fixiert wird. Konstruktivbedingte wurde der Einfallswinkel $\alpha \sim 45^\circ$ gewählt. Die Maske wurde entsprechend unter einem Winkel $\beta = 63^\circ$ positioniert, so daß die erste Beugungsordnung der 400 nm Strahlung die Maske (in Beugungsgeometrie, BG) ungehindert passiert, bevor sie mit einer Linse auf die Photodiode fokussiert wird. Bedingt durch die geringe Modulationstiefe der HSFL und das daraus resultierende schwache Beugungssignal war eine Messung für geringe Pulszahlen ($N_{\text{Pump}} < 10$) nicht möglich. Zudem entstehen HSFL nur in einem engen Fluenzbereich, wodurch eine sinnvolle Variation der Peakfluenz entfällt. Stattdessen wurde eine Parameterkombination zur optimalen Erzeugung möglichst regelmäßiger HSFL

ausgewählt ($N_{\text{Pump}} = 15$, $\phi_0 = 2,4 \text{ J/cm}^2$) und jeweils ein Datensatz in Streugeometrie (SG) und ein Datensatz in Beugungsgeometrie (BG) aufgenommen (siehe Abb. 3.35).

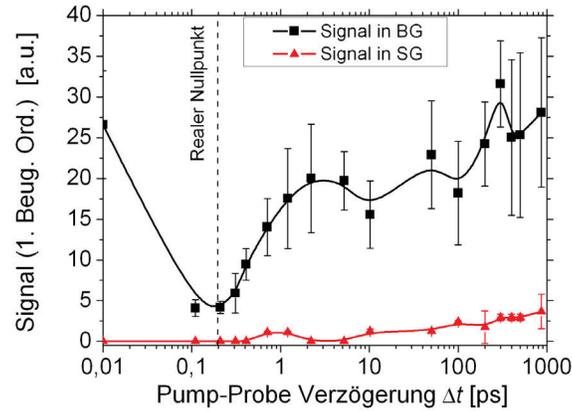


Abb. 3.38: Photodiodensignal der HSFL (in der Position der 1. Beugungsordnung der HSFL gemessen, siehe Schemaskizze 3.35) in Streu- (SG) und Beugungsgeometrie (BG) als Funktion der Pump-Probe Verzögerung Δt nach Bestrahlung mit $N_{\text{Pump}} = 15$ Pump Pulsen bei konstanter Peakfluenz $\phi_0 = 2,4 \text{ J/cm}^2$.

In Abbildung 3.38 ist das dynamische Verhalten des Photodiodensignals in der 1. Beugungsordnung der HSFL für die jeweilige Geometrie (SG und BG) präsentiert. Das Signal in SG ist verschwindend gering und beträgt im Maximalfall insgesamt nicht mehr als 10% des Messsignals in BG. Dieses Verhältnis bestätigt die notwendige Selektivität des Aufbaus gegenüber Beugung an den HSFL für zeitaufgelöste Pump-Probe Beugungsexperimente. Im Gegensatz hierzu zeigt das Signal in BG einen rapiden Anstieg innerhalb etwa 1 ps und auch im weiteren Verlauf ist ein ähnliches zeitliches Verhalten feststellbar, wie es bereits für die LSFL Entstehung nach Bestrahlung mit geringen Fluenzen ($\phi_0 = 2,9 \text{ J/cm}^2$, Abb. 3.37) beobachtet wurde. Interessanterweise entstehen auch die HSFL unter absorbierenden Bedingungen der Oberfläche (metallischer Zustand).

4 Zusammenfassung

In der Industrie ist ein wachsender Bedarf nach einfachen Verfahren zur Oberflächenstrukturierung mit immer kleineren Strukturgrößen, zusammen mit einer Funktionalisierung der Oberflächen, zu erkennen. Die Erzeugung laserinduzierter periodischer Oberflächenstrukturen („laser-induced periodic surface structures“, LIPSS) stellt eine solche technische Realisierung in einem Einschritt-Verfahren dar, welches ohne komplexe Präparation oder Nachbereitung auskommt. Zur vollständigen Kontrolle der LIPSS ist es jedoch notwendig, die fundamentalen Wirkmechanismen ihrer Erzeugung zu verstehen.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Zur Identifizierung der involvierten Mechanismen wurden sowohl „statische“ als auch „dynamische“ Experimente durchgeführt und die Ergebnisse mit existierenden und erweiterten Theorien interpretiert.

„Statische“ Untersuchungen Zuerst erfolgten statische Messungen mit Einzelpulssequenzen, in denen die relevanten experimentellen Bestrahlungsparameter (Pulszahl N und Peakfluenz ϕ_0) systematisch variiert und die resultierenden LIPSS in ex-situ Studien charakterisiert wurden. Dazu kamen drei technisch relevante Materialien zur Auswahl, die jeweils eine Materialklasse repräsentieren. Als metallisches Element wurde Titan selektiert. Silizium ist das verwendete halbleitende Material und Siliziumdioxid wurde als Dielektrikum gewählt.

- Zur *theoretischen Beschreibung* der LIPSS wurde ein Ansatz von Sipe et al. [1] gewählt, der in den 80er Jahren ursprünglich für ns-Laserbestrahlung konzipiert und hier für fs-Bestrahlung weiterentwickelt wurde. Die Besonderheit bei fs-Bestrahlung eines Festkörpers besteht im anfänglichen Ungleichgewicht zwischen dem Elektronensystem und dem Festkörpergitter. Um dies zu berücksichtigen, wurden die optischen Eigenschaften des fs-bestrahlten Festkörpers für Halbleiter und Dielektrika durch ein Drude Modell beschrieben und mit dem genannten Sipe Modell kombiniert.

- In stark absorbierenden Materialien (Metalle und Halbleiter) werden LIPSS (*LSFL*) mit einer Periode nahe der Wellenlänge und einer Orientierung senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung beobachtet. Der fundamentale Bildungsmechanismus ist hier eine transiente „Metallisierung“ des Festkörpers, die eine Anregung von Oberflächenplasmonen erlaubt (SPP, „surface plasmon polariton“). Die Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit dem elektromagnetischen Feld der SPP führt zu einer räumlich modulierten Energieeinkopplung und somit auch zu einem modulierten Materialabtrag. Im dielektrischen Material SiO_2 entstehen die LSFL nahe der Ablationsschwellfluenz im Transparenzbereich des Materials parallel zur Polarisation der Laserstrahlung und können auf sogenannte „radiation remnants“

zurückgeführt werden (Charakteristik: $\Lambda_{\text{LSFL}} \sim \lambda/n_{\text{real}}$). Erst für höhere Anregungsgrade ist ein SPP-basierter Mechanismus möglich.

- Neben einem verbesserten Verständnis der Wirkmechanismen war ein weiteres Ziel, möglichst kleine Strukturgrößen der LIPSS zu realisieren. An Titan konnten erstmals die Erzeugung von sub-100 nm Strukturen demonstriert werden. Dies entspricht nur einem Zehntel der eingestrahlten Wellenlänge ($\lambda = 800$ nm). Diese **HSFL** mit einer Periode von $\Lambda = 65\text{-}95$ nm sind parallel zur Polarisation der Laserstrahlung orientiert. Im Silizium wurden keine HSFL beobachtet. Im SiO_2 entstehen HSFL senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung, besitzen aber größere Perioden zwischen 200 und 400 nm.

„Dynamische“ Untersuchungen Die These des wesentlichen Einflusses der transienten optischen Eigenschaften auf die LIPSS Bildung wurde in weiterführenden dynamischen Experimenten systematisch untersucht. Dazu wurden zwei komplementäre Ansätze entwickelt und experimentell realisiert.

- Zuerst wurden **Doppelpulsexperimente** mit einem Mach-Zehnder Interferometer-basierten Aufbau durchgeführt. Dieser ermöglicht die Untersuchung eines zeitlich verteilten Energieeintrages in das Probenmaterial und der nachfolgenden Relaxationsmechanismen. Er gestattet zudem eine Manipulation der Polarisationsrichtung der einzelnen Teilpulse einer Doppelpulssequenz. Für alle Materialien wurden die experimentellen Parameter (Peakfluenz ϕ_0 und Anzahl Doppelpulssequenzen N_{DPS}) so angepasst, daß nur das Zusammenwirken beider Teilpulse LIPSS erzeugt. Zunächst wurde das Verhalten der LSFL Fläche und der LSFL Perioden in Abhängigkeit von der Doppelpulsverzögerung nach Bestrahlung mit parallel zueinander polarisierten Teilpulsen in allen drei Materialien analysiert. Für alle Materialien wurde eine Abnahme der LSFL Fläche beobachtet, deren charakteristische Zeitskalen konsistent mit mehreren physikalischen Mechanismen sind. Die Abnahme der LSFL Fläche im Silizium konnte quantitativ mit einem Plasmonenmodell beschrieben werden. Durch numerische Simulationen auf Basis eines Zwei-Temperaturmodells konnten die entscheidenden Energierelaxationsmechanismen identifiziert werden. Zusätzlich wurde in allen Materialien die Abhängigkeit der LSFL Periode von der Doppelpulsverzögerung analysiert. Für Halbleiter (Silizium) und Metalle (Titan) bleiben die Perioden Λ konstant und sind somit unabhängig von der Doppelpulsverzögerung Δt . Im Gegensatz dazu zeigt das Verhalten der LSFL Perioden im SiO_2 eine deutliche Abhängigkeit von Δt . In diesem Material ist der Übergang von metallischem zu dielektrischem Verhalten über die Doppelpulsverzögerung kontrollierbar.

Da die Ausrichtung der LIPSS an die Polarisation der Laserstrahlung gekoppelt ist, wurden erstmalig ergänzend dynamische Doppelpulsexperimente mit gekreuzter Polarisation der einzelnen Teilpulse zueinander durchgeführt. In allen drei Materialien ist für gleichmäßig auf beide Teilpulse verteilte Peakfluenzen ein 90° Umschlag der LIPSS Orientierung beim Überschreiten des zeitlichen Nullpunktes ($\Delta t = 0$) zu erkennen. Das heißt, in allen Materialien bestimmt der zuerst auftreffende Puls die Orientierung der LIPSS (LSFL und HSFL, sofern

beobachtet). Dieser induziert eine lokale Modulation der eingetragenen Energie und der optischen Eigenschaften (ohne die Oberfläche permanent zu modifizieren). Die räumliche Modulation wird dann durch den zweiten Teilpuls weiter verstärkt, bis die Ablationsschwelle des Materials lokal überschritten wird und LIPSS entstehen. Zusätzlich zu den Experimenten wird für SiO₂ die Dominanz des ersten Teilpulses durch die komplexeren Sipe-Drude Kalkulationen gestützt. Für zeitlich koinzidierende Pulse sind die LSFL in allen Materialien unter $\sim 45^\circ$ zur Senkrechten ausgerichtet und folgen somit einer vektoriellen Superposition der Polarisationsrichtungen beider Teilpulse einer Sequenz. Variiert man das Peakfluenzverhältnis der beiden Interferometerarme, dreht im Titan die Orientierung der LSFL in diesem kohärenten Überlagerungsbereich entsprechend, das heißt die LIPSS Ausrichtung lässt sich über das Fluenzverhältnis präzise einstellen. Im Silizium hingegen bestimmt immer der stärkere Teilpuls einer Sequenz die Ausrichtung der Strukturen. Im SiO₂ bestimmt ebenso wie beim Titan der erste auftreffende Puls die Orientierung, unabhängig vom Peakfluenzverhältnis der Teilpulse zueinander.

- Um transiente Anregungszustände im frühen Stadium der LIPSS Entstehung zu identifizieren, wurde erstmalig ein *fs-zeitaufgelöstes Beugungsexperiment* an den gitterartigen LIPSS im optischen Spektralbereich für SiO₂ experimentell realisiert. In diesem klassischen Pump-Probe Aufbau wird die Fraunhofer-Beugung der Probe Strahlung an den vom Pump Strahl induzierten LIPSS Strukturen ausgenutzt. Hierfür wurde das Beugungssignal der Probe Strahlung in der ersten Ordnung zeitlich aufgelöst in nicht kollinearer Transmissionsgeometrie abgefragt. Schon bevor ein permanentes Oberflächenrelief der LSFL lichtmikroskopisch nachgewiesen werden konnte, wurde ein transientes Beugungssignal an den räumlichen LSFL Frequenzen beobachtet. Dieses optische Brechzahlgitter entsteht durch eine lokal modulierte Erzeugung von Ladungsträgern im Leitungsband des Festkörpers, baut sich innerhalb 100-200 fs auf und verschwindet vollständig innerhalb 1 ns. Die genannten Zeitskalen sind konsistent mit denen der Erzeugung von „Self trapped excitons“ (STE) als Vorläufer der Farbzentrenbildung. Dieses zeitaufgelöste Beugungsexperiment bestätigt erneut, daß die LSFL im SiO₂ noch im Transparenzbereich der Probe „geseedet“ werden. Durch Inkubation entstehen LIPSS, wenn genügend STE in permanente Farbzentren transformiert wurden und zu einer lokal verstärkten Ablation beitragen. Für höhere Fluenzen oder Pulszahlen N entsteht ein Elektronenplasma, welches das Beugungssignal abschirmt. HSFL entstehen ebenfalls in Präsenz eines dichten Elektron-Lochplasmas.

Fazit Durch diese Arbeit wurden wesentliche Beiträge zum Verständnis der involvierten Wirkmechanismen der fs-LIPSS Bildung geleistet. Weiterhin wurden wichtige Parameter zu ihrer Manipulation und Kontrolle identifiziert, die in Zukunft, z.B. für eine großflächige Strukturierung in industriellen Anwendungen und weiteren Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung (Tribologie, Hydrophobie, Hydrophilie, strukturelle Farbe) genutzt werden können.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop
A_{LSFL}	LSFL-Fläche
A_{SPP}	SPP-aktive Fläche
BBO	Beta-Bariumborat
D	Durchmesser der Ablationskrater
ϵ	(komplexe) dielektrische Funktion
ϵ_r	Realteil der dielektrischen Funktion
E	Einzelpulsenergie
E_{gap}	Bandlückenenergie
E_{photon}	Einzelphotonenergie
E_{th}	(Ablations-)Schwellenergie
η	„ <i>efficacy factor</i> “
f	Brennweite
F	Füllfaktor
k	LIPSS Wellen Vektoren der Oberfläche
HSFL	High Spatial Frequency LIPSS
λ	Laserwellenlänge
λ_{Probe}	Wellenlänge: Probe Strahl
λ_{Pump}	Wellenlänge: Pump Strahl
LIPSS	Laser-induced Periodic Surface Structures
LSFL	Low Spatial Frequency LIPSS
Λ	Periode
Λ_{LSFL}	Periode LSFL
Λ_{HSFL}	Periode HSFL
M	Maske
N_e	Ladungsträgerdichte
$N_{\text{th}}^{\text{SPP}}$	Schwellkriterium der Ladungsträgerdichte zur SPP Erzeugung
N	Pulszahl
N_{SPS}	Anzahl Einzelpulssequenzen
N_{DPS}	Anzahl Doppelpulssequenzen
N_{Pump}	Anzahl Pump Pulse
n	Brechungsindex
n_{real}	Brechungsindex (Realteil)

n_{im}	Extinktionskoeffizient, Brechungsindex (Imaginärteil)
OM	optisches Mikroskop
ϕ_0	Maximalfluenz am Ort $r = 0$
ϕ_{th}	(Ablations-)Schwellfluenz
$\phi_{0,\text{tot}}$	Gesamtpeakfluenz, akkumuliert über beide Pulse einer Doppelpulssequenz
PD	Silizium-Photodiode
RA	Referenz Arm
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Formfaktor
SEW	Elektromagnetische Oberflächenwelle („ <i>Surface Electromagnetic Wave</i> “)
SPP	Oberflächenplasmon Polariton („ <i>Surface Plasmon Polariton</i> “)
ST	Strahlteiler
τ	Pulsdauer
Δt	zeitliche Verzögerung
Δt_A	Zeitkonstante für die Abnahme der LSFL-Fläche
ν	Wiederholrate des Lasers
VA	Variabler Arm
VS	Verzögerungsstrecke
w_0	Gaußscher Strahlradius
ω_p	Plasmafrequenz

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energieeinkopplungs- und Relaxationsmechanismen	10
1.2	Schema der STE Erzeugung in $a\text{-SiO}_2$	12
1.3	Bestrahlung einer rauhen Oberfläche	15
1.4	Anregung eines Oberflächenplasmons (SPP)	19
2.1	Fluenzverteilung eines Gaußstrahls	24
2.2	Experimenteller Aufbau zur Bestrahlung mit Einzelpulssequenzen	26
2.3	Bestimmung der Ablationsschwellfluenz mit der D^2 vs E Methode	26
2.4	Experimenteller Aufbau zur Erzeugung von Doppelpulssequenzen	28
2.5	Pump-Probe Messplatz für fs-zeitaufgelöste Beugungsexperimente	30
2.6	AFM Aufnahme einer bestrahlten $a\text{-SiO}_2$ Oberfläche	32
2.7	REM: LIPSS auf Titan und zugehörige Fouriertransformationen	33
3.1	Ablationsschwellfluenz von Titan	36
3.2	Fluenzabhängigkeit der LIPSS Perioden auf Titan	38
3.3	Pulszahlabhängigkeit der LIPSS Perioden auf Titan	39
3.4	„Efficacy factor“ η von Titan und Titandioxid	41
3.5	„Efficacy factor“ η von Titan für verschiedene Oberflächenrauheiten	42
3.6	Schema einer Doppelpulssequenz mit paralleler Polarisation	43
3.7	LIPSS Flächenauswertung für Titan	44
3.8	LSFL Periode als Funktion der Doppelpulsverzögerung - Titan	45
3.9	Schema einer Doppelpulssequenz mit gekreuzter Polarisation	46
3.10	REM: LIPSS auf Titan, gekreuzte Polarisation	47
3.11	REM: LIPSS auf Titan, gekreuzte Polarisation - Variation Energieverhältnis	48
3.12	Ablationsschwellfluenz von Silizium	49
3.13	LIPSS Flächenauswertung für Silizium	52
3.14	LSFL Periode als Funktion der Doppelpulsverzögerung - Silizium	54
3.15	Schematische Darstellung der SPP-aktiven Fläche	56
3.16	Schematische Darstellung der beiden Kriterien zur SPP Anregung	58
3.17	SPP-aktive Fläche: Einfluss der optischen Absorption	60
3.18	SPP-aktive Fläche: Einfluss der Augerrekombination	61
3.19	SPP-aktive Fläche: Einfluss der Ladungsträgerdiffusion	62
3.20	REM: LIPSS auf Silizium, gekreuzte Polarisation	63
3.21	Ablationsschwellfluenz von synthetischem Quarzglas	64

3.22	Fluenzabhängigkeit der LIPSS auf SiO ₂ : REM	68
3.23	Fluenzabhängigkeit der LIPSS Perioden auf SiO ₂	69
3.24	Pulszahlabhängigkeit der LIPSS auf SiO ₂ : REM	70
3.25	Pulszahlabhängigkeit der LIPSS Perioden auf SiO ₂	71
3.26	LIPSS Flächenauswertung für synthetisches Quarzglas	72
3.27	LSFL Perioden als Funktion der Doppelpulsverzögerung - SiO ₂	73
3.28	REM: LSFL auf synthetischem Quarzglas, gekreuzte Polarisation	75
3.29	REM: HSFL auf synthetischem Quarzglas, gekreuzte Polarisation	76
3.30	Optische Eigenschaften von fs-Laser bestrahltem SiO ₂	77
3.31	„Efficacy factor“ η von SiO ₂ für verschiedene Anregungsgrade	78
3.32	Querschnitt „Efficacy factor“ η von SiO ₂ für verschiedene Anregungsgrade	80
3.33	LSFL Perioden als Funktion der Ladungsträgerdichte - SiO ₂	81
3.34	Statisches Beugungssignal (LSFL) als Funktion der Pulszahl	83
3.35	Signal in 1. Beugungsordnung (LSFL) - Beugung vs Streuung	85
3.36	Dynamisches Beugungssignal (LSFL) für verschiedene Pulszahlen	86
3.37	Dynamisches Beugungssignal (LSFL) für variable Fluenzen	88
3.38	Dynamisches Beugungssignal (HSFL)	89

Literaturverzeichnis

- [1] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure. I. Theory," *Physical Review B* **27**, p. 1141, 1983.
- [2] Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, "Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces," *Journal of the Optical Society of America B* **5**, pp. 648–659, 1988.
- [3] A. Y. Vorobyev, V. Makin, and C. Guo, "Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals," *Journal of Applied Physics* **101**, p. 034903, 2007.
- [4] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro, "Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse," *Physical Review B* **79**, p. 033409, 2009.
- [5] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. Colombier, M. Jourlin, and E. Audouard, "Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking," *Optics Express* **18**, pp. 2913–2924, 2010.
- [6] K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe, "Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation," *Physical Review B* **82**, p. 165417, 2010.
- [7] M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, and M. Fujita, "Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate," *Vacuum* **80**, pp. 1346–1350, 2006.
- [8] E. V. Golosov, V. I. Emel'yanov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, Y. N. Novoselov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, "Femtosecond laser writing of subwave one-dimensional quasiperiodic nanostructures on a titanium surface," *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **90**, pp. 107–110, 2009.
- [9] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, and W. Kautek, "Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air," *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **71**, pp. 657–665, 2000.

- [10] S. Bashir, M. S. Rafique, and W. Husinsky, “Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF₂ and CR-39,” *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B* **275**, pp. 1–6, 2012.
- [11] Q. Z. Zhao, S. Malzer, and L. J. Wang, “Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses,” *Optics Letters* **32**, pp. 1932–1934, 2007.
- [12] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, “Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm ,” *Applied Physics Letters* **23**, pp. 598–600, 1973.
- [13] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe, “Laser-induced periodic surface structure. II. experiments on Ge, Si, Al, and brass,” *Physical Review B* **27**, p. 1155, 1983.
- [14] A. Borowiec and H. Haugen, “Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses,” *Applied Physics Letters* **82**, p. 4462, 2003.
- [15] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, “On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses,” *Journal of Applied Physics* **106**, p. 104910, 2009.
- [16] J. Bonse and J. Krüger, “Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon,” *Journal of Applied Physics* **108**, p. 034903, 2010.
- [17] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, “Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **74**, pp. 19–25, 2002.
- [18] R. Wagner and J. Gottmann, “Sub-wavelength ripple formation on various materials induced by tightly focused femtosecond laser radiation,” *Journal of Physics: Conference Series* **59**, p. 333, 2007.
- [19] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif, “Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **79**, pp. 1429–1432, 2004.
- [20] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, “Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses,” *Journal of Applied Physics* **97**, p. 013538, 2005.
- [21] E. M. Hsu, T. H. R. Crawford, H. F. Tiedje, and H. K. Haugen, “Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs-7 ns laser pulses at 800 nm,” *Applied Physics Letters* **91**, p. 111102, 2007.

- [22] T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, "Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures," *Applied Physics Letters* **90**, p. 153115, 2007.
- [23] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, "Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses," *Physical Review B* **72**, p. 125429, 2005.
- [24] P. A. Temple and M. J. Soileau, "Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **17**, pp. 2067–2072, 1981.
- [25] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. Das, R. Grunwald, and J. Bonse, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO," *Journal of Applied Physics* **105**, p. 034908, 2009.
- [26] S. K. Das, D. Dufft, A. Rosenfeld, J. Bonse, M. Bock, and R. Grunwald, "Femtosecond-laser-induced quasiperiodic nanostructures on TiO₂ surfaces," *Journal of Applied Physics* **105**, p. 084912, 2009.
- [27] Q. Sun, F. Liang, R. Vallée, and S. L. Chin, "Nanograting formation on the surface of silica glass by scanning focused femtosecond laser pulses," *Optics Letters* **33**, pp. 2713–2715, 2008.
- [28] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wahmer, and E. E. B. Campbell, "Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses," *Applied Surface Science* **120**, pp. 65–80, 1997.
- [29] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang, "Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film," *Applied Physics Letters* **82**, p. 1703, 2003.
- [30] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, "Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics," *Applied Surface Science* **197-198**, pp. 891–895, 2002.
- [31] T. H. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby," *Nature* **187**, pp. 493–494, 1960.
- [32] M. Birnbaum, "Semiconductor surface damage produced by ruby lasers," *Journal of Applied Physics* **36**, p. 3688, 1965.
- [33] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Colorizing metals with femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters* **92**, p. 041914, 2008.

- [34] C. Y. Zhang, J. W. Yao, H. Y. Liu, Q. F. Dai, L. J. Wu, S. Lan, V. A. Trofimov, and T. M. Lysak, "Colorizing silicon surface with regular nanohole arrays induced by femtosecond laser pulses," *Optics Letters* **37**, pp. 1106–1108, 2012.
- [35] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon," *Optics Express* **19**, pp. A1031–A1036, 2011.
- [36] T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, and E. Mazur, "Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser," *Langmuir* **22**, pp. 4917–4919, 2006.
- [37] A. Y. Vorobyev and C. L. Guo, "Laser turns silicon superwicking," *Optics Express* **18**, pp. 6455–6460, 2010.
- [38] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, and L. Cai, "Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser," *Applied Surface Science* **256**, pp. 61–66, 2009.
- [39] V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, and C. Fotakis, "Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring," *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **93**, pp. 819–825, 2008.
- [40] A. Mizuno, T. Honda, J. Kikuchi, Y. Iwai, N. Yasumaru, and K. Miyazaki, "Friction properties of the DLC film with periodic structures in nano-scale," *Tribology Online* **1**, pp. 44–48, 2006.
- [41] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, "Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring," *Applied Surface Science* **254**, pp. 2364–2368, 2008.
- [42] J. Bonse, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications," *Applied Physics A - Materials Science & Processing* , 2014, DOI: 10.1007/s00339-014-8229-2.
- [43] J. Eichstädt, G. Römer, and A. J. Huis in 't Veld, "Towards friction control using laser-induced periodic surface structures," *Physics Procedia* **12, Part B**, pp. 7–15, 2011.
- [44] C.-Y. Chen, C.-J. Chung, B.-H. Wu, W.-L. Li, C.-W. Chien, P.-H. Wu, and C.-W. Cheng, "Microstructure and lubricating property of ultra-fast laser pulse textured silicon carbide seals," *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **107**, pp. 345–350, 2012.

- [45] K. Wallat, D. Dörr, R. Le Harzic, F. Stracke, D. Sauer, M. Neumeier, A. Kovtun, H. Zimmermann, and M. Epple, “Cellular reactions toward nanostructured silicon surfaces created by laser ablation,” *Journal of Laser Applications* **24**, p. 042016, 2012.
- [46] E. A. Bremus-Koebberling, S. Beckemper, B. Koch, and A. Gillner, “Nano structures via laser interference patterning for guided cell growth of neuronal cells,” *Journal of Laser Applications* **24**, p. 042013, 2012.
- [47] M. Rohloff, S. Das, S. Höhm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, “Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences,” *Journal of Applied Physics* **110**, p. 014910, 2011.
- [48] M. J. Soileau, “Ripple structures associated with ordered surface-defects in dielectrics,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **20**, pp. 464–467, 1984.
- [49] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, and A. Rosenfeld, “Femtosecond laser-induced periodic surface structures,” *Journal of Laser Applications* **24**, p. 042006, 2012.
- [50] S. E. Clark and D. C. Emmony, “Ultraviolet-laser-induced periodic surface-structures,” *Physical Review B* **40**, pp. 2031–2041, 1989.
- [51] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, A. J. H. in’t Veld, V. S. Mitko, J. V. Obona, V. Ocelik, and J. T. M. De Hosson, “Modeling of laser induced periodic surface structures,” *Journal of Laser Micro Nanoengineering* **5**, pp. 263–268, 2010.
- [52] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. V. Obona, V. Ocelik, A. J. Huis in ’t Veld, and J. T. M. De Hosson, “Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization,” *Physical Review B* **85**, p. 075320, 2012.
- [53] G. Martsinovskii, G. Shandybina, D. Smirnov, S. Zobotnov, L. Golovan, V. Timoshenko, and P. Kashkarov, “Ultrashort excitations of surface polaritons and waveguide modes in semiconductors,” *Optics and Spectroscopy* **105**, pp. 67–72, 2008.
- [54] D. J. Ehrlich, S. R. J. Brueck, and J. Y. Tsao, “Time-resolved measurements of stimulated surface polariton wave scattering and grating formation in pulsed-laser-annealed germanium,” *Applied Physics Letters* **41**, pp. 630–633, 1982.
- [55] J. F. Young, J. S. Preston, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, “Time-resolved evolution of laser-induced periodic surface structure on germanium,” *Physical Review B* **27**, p. 1424, 1983.
- [56] F. Keilmann, “Laser-driven corrugation instability of liquid-metal surfaces,” *Physical Review Letters* **51**, pp. 2097–2100, 1983.

- [57] G. Miyaji, W. Kobayashi, and K. Miyazaki, “Femtosecond-laser-induced nanostructure formation and surface modification of diamond-like carbon film,” *Electrochimica Acta* **53**, pp. 167–170, 2007.
- [58] K. Sokolowski-Tinten, A. Barty, S. Boutet, U. Shymanovich, H. Chapman, M. Bogan, S. Marchesini, S. Hau-Riege, N. Stojanovic, J. Bonse, Y. Rosandi, H. M. Urbassek, R. Tobey, H. Ehrke, A. Cavalleri, S. Dusterer, H. Redlin, M. Frank, S. Bajt, J. Schulz, M. Seibert, J. Hajdu, R. Treusch, C. Bostedt, M. Hoener, and T. Moller, “Short-pulse laser induced transient structure formation and ablation studied with time-resolved coherent XUV-scattering,” *AIP Conference Proceeding* **1278**, pp. 373–379, 2010.
- [59] C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, J. E. Carey, R. Younkin, J. A. Levinson, E. Mazur, R. M. Farrell, P. Gothoskar, and A. Karger, “Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon,” *Applied Physics Letters* **78**, pp. 1850–1852, 2001.
- [60] D. Meschede and C. Gerthsen, *Gerthsen Physik*, Springer, 2010.
- [61] M. von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer, 1987.
- [62] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, 2011.
- [63] T. J.-Y. Derrien, J. Krüger, T. E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Bonse, “Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon,” *Optics Express* **21**, pp. 29643–29655, 2013.
- [64] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, W. Marine, and E. E. B. Campbell, “A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of coulomb explosion,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **81**, pp. 345–356, 2005.
- [65] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, “Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics,” *Physical Review B* **53**, pp. 1749–1761, 1996.
- [66] B. Rethfeld, “Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics,” *Physical Review B* **73**, p. 035101, 2006.
- [67] A. Song and R. Williams, *Self-trapped excitons*, Springer, 1996.
- [68] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2006.
- [69] R. Stoian, K. Mishchik, G. Cheng, C. Mauclair, C. D’Amico, J. P. Colombier, and M. Zamfirescu, “Investigation and control of ultrafast laser-induced isotropic and anisotropic nanoscale-modulated index patterns in bulk fused silica,” *Optical Materials Express* **3**, pp. 1755–1768, 2013.

- [70] G. Petite, S. Guizard, P. Martin, and F. Quere, "Comment on: Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics," *Physical Review Letters* **83**, pp. 5182–5182, 1999.
- [71] S. Richter, M. Heinrich, S. Döring, A. Tünnermann, S. Nolte, and U. Peschel, "Nanogratings in fused silica: Formation, control, and applications," *Journal of Laser Applications* **24**, p. 042008, 2012.
- [72] D. Wortmann, M. Ramme, and J. Gottmann, "Refractive index modification using fs-laser double pulses," *Optics Express* **15**, pp. 10149–10153, 2007.
- [73] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, "Defects in oxide glasses," *physica status solidi (c)* **2**, pp. 15–24, 2005.
- [74] S. Anisimov, B. Kapeliovich, and T. Perel'man, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **39**, pp. 375–377, 1974.
- [75] F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, and O. Parriaux, "Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples," *Optics Express* **19**, pp. 9035–9043, 2011.
- [76] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman, "Growth of spontaneous periodic surface-structures on solids during laser illumination," *Physical Review B* **26**, pp. 5366–5381, 1982.
- [77] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica," *Journal of Applied Physics* **112**, p. 014901, 2012.
- [78] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, "Generation of dense electron-hole plasmas in silicon," *Physical Review B* **61**, pp. 2643–2650, 2000.
- [79] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, pp. 302–307, 1966.
- [80] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Obona, and A. J. Huis in't Veld, "Modeling laser-induced periodic surface structures: Finite-difference time-domain feedback simulations," *Journal of Applied Physics* **115**, p. 103102, 2014.
- [81] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, 1988.
- [82] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids - I*, Academic Press, 1985.

- [83] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, “Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon,” *Physical Review B* **36**, pp. 4821–4830, 1987.
- [84] J. M. Liu, “Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes,” *Optics Letters* **7**, pp. 196–198, 1982.
- [85] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, “Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser,” *ACS Nano* **3**, pp. 4062–4070, 2009.
- [86] U. Chakravarty, R. A. Ganeev, P. A. Naik, J. A. Chakera, M. Babu, and P. D. Gupta, “Nano-ripple formation on different band-gap semiconductor surfaces using femtosecond pulses,” *Journal of Applied Physics* **109**, p. 084347, 2011.
- [87] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, “Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **76**, pp. 983–985, 2003.
- [88] J. Bonse, J. Wrobel, K.-W. Brzezinka, N. Esser, and W. Kautek, “Femtosecond laser irradiation of indium phosphide in air: Raman spectroscopic and atomic force microscopic investigations,” *Applied Surface Science* **202**, pp. 272–282, 2002.
- [89] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, “Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **69**, pp. S373–S376, 1999.
- [90] J. Byskov-Nielsen, J.-M. Savolainen, M. Christensen, and P. Balling, “Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **101**, pp. 97–101, 2010.
- [91] J. Bonse, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger, “Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by ti:sapphire femtosecond laser pulses in air,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **110**, pp. 547–551, 2013.
- [92] S. I. Kudryashov, E. V. Golosov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, A. E. Ligachev, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and A. R. Sharipov, “Nanostructuring of solid surfaces by femtosecond laser pulses,” *AIP Conference Proceedings* **1278**, pp. 156–164, 2010.
- [93] C. Wang, H. B. Huo, M. Johnson, M. Y. Shen, and E. Mazur, “The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations,” *Nanotechnology* **21**, p. 075304, 2010.
- [94] E. Golosov, A. Ionin, Y. Kolobov, S. Kudryashov, A. Ligachev, Y. Novoselov, L. Seleznev, and D. Sinitsyn, “Ultrafast changes in the optical properties of a titanium surface

- and femtosecond laser writing of one-dimensional quasi-periodic nanogratings of its relief,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **113**, pp. 14–26, 2011.
- [95] A. Y. Vorobyev and C. Guo, “Femtosecond laser structuring of titanium implants,” *Applied Surface Science* **253**, pp. 7272–7280, 2007.
- [96] Y. G. Huang, S. B. Liu, W. Li, Y. X. Liu, and W. Yang, “Two-dimensional periodic structure induced by single-beam femtosecond laser pulses irradiating titanium,” *Optics Express* **17**, pp. 20756–20761, 2009.
- [97] B. Nayak, M. Gupta, and K. Kolasinski, “Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **90**, pp. 399–402, 2008.
- [98] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, “Area dependence of femtosecond laser-induced periodic surface structures for varying band gap materials after double pulse excitation,” *Applied Surface Science* **278**, pp. 7–12, 2013.
- [99] J. Bonse, K.-W. Brzezinka, and A. J. Meixner, “Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy,” *Applied Surface Science* **221**, pp. 215–230, 2004.
- [100] J. Bonse, “All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **84**, pp. 63–66, 2006.
- [101] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, and H. Soder, “Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation,” *Applied Surface Science* **253**, pp. 8075–8079, 2007.
- [102] R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, and E. W. Kreutz, “Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation,” *Applied Surface Science* **252**, pp. 8576 – 8579, 2006.
- [103] E. V. Golosov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, S. V. Makarov, Y. N. Novoselov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, “Topological evolution of self-induced silicon nanogratings during prolonged femtosecond laser irradiation,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **104**, pp. 701–705, 2011.
- [104] Y. H. Han and S. L. Qu, “The ripples and nanoparticles on silicon irradiated by femtosecond laser,” *Chemical Physics Letters* **495**, pp. 241–244, 2010.
- [105] W. Zhang, G. G. Cheng, and Q. Feng, “Unclassical ripple patterns in single-crystal silicon produced by femtosecond laser irradiation,” *Applied Surface Science* **263**, pp. 436–439, 2012.

- [106] G. D. Tsibidis, E. Stratakis, and K. E. Aifantis, “Thermoplastic deformation of silicon surfaces induced by ultrashort pulsed lasers in submelting conditions,” *Journal of Applied Physics* **111**, p. 053502, 2012.
- [107] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, “Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures,” *Applied Surface Science* **257**, pp. 5420–5423, 2011.
- [108] J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krüger, “Femtosecond laser-induced periodic surface structures: recent approaches to explain their sub-wavelength periodicities,” *Proceedings of SPIE* **7994**, p. 79940M, 2010.
- [109] A. Rosenfeld, M. Rohloff, S. Höhm, J. Krüger, and J. Bonse, “Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences,” *Applied Surface Science* **258**, pp. 9233–9236, 2012.
- [110] S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, “Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon femtosecond laser pulse irradiation sequences,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **110**, pp. 553–557, 2013.
- [111] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, “Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon,” *Physical Review Letters* **50**, pp. 454–457, 1983.
- [112] T. J.-Y. Derrien, J. Krüger, T. E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Bonse, “Rippled area formed by spps upon fs laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes,” *Applied Physics A - Materials Science & Processing* , 2013, DOI: 10.1007/s00339-013-8205-2.
- [113] A. J. Sabbah and D. M. Riffe, “Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics,” *Physical Review B* **66**, p. 165217, 2002.
- [114] H. M. van Driel, “Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses,” *Physical Review B* **35**, pp. 8166–8176, 1987.
- [115] E. J. Yoffa, “Dynamics of dense laser-induced plasmas,” *Physical Review B* **21**, pp. 2415–2425, 1980.
- [116] T. Sjödin, H. Petek, and H.-L. Dai, “Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111) surface,” *Physical Review Letters* **81**, pp. 5664–5667, 1998.

- [117] N. M. Bulgakova, R. Stoian, and A. Rosenfeld, "Laser-induced modification of transparent crystals and glasses," *Quantum Electronics* **40**, p. 966, 2010.
- [118] M. Huang, Y. Cheng, F. L. Zhao, and Z. Z. Xu, "The significant role of plasmonic effects in femtosecond laser-induced grating fabrication on the nanoscale," *Annalen der Physik* **525**, pp. 74–86, 2013.
- [119] A. Esser, W. Kütt, M. Strahnen, G. Maidorn, and H. Kurz, "Femtosecond transient reflectivity measurements as a probe for process-induced defects in silicon," *Applied Surface Science* **46**, pp. 446–450, 1990.
- [120] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses," *Nature Materials* **1**, pp. 217–224, 2002.
- [121] D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten, "The physical mechanisms of short-pulse laser ablation," *Applied Surface Science* **154-155**, pp. 1–10, 2000.
- [122] A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, "Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850-2200nm," *Applied Physics Letters* **90**, p. 191104, 2007.
- [123] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Physical Review Letters* **80**, pp. 4076–4079, 1998.
- [124] E. E. B. Campbell, D. Ashkenasi, and A. Rosenfeld, "Ultra-short-pulse laser irradiation and ablation of dielectrics," *Lasers In Materials Science* **301**, pp. 123–144, 1999.
- [125] F. Liang, R. Vallée, and S. L. Chin, "Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica," *Optics Express* **20**, pp. 4389–4396, 2012.
- [126] M. Lenzner, "Femtosecond laser-induced damage of dielectrics," *International Journal of Modern Physics B* **13**, pp. 1559–1578, 1999.
- [127] R. Stoian, *Investigations of the dynamics of material removal in ultrashort pulsed laser ablation of dielectrics*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2000.
- [128] P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos Santos, J. C. Gauthier, J. P. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂," *Physical Review Letters* **73**, pp. 1990–1993, 1994.
- [129] D. Puerto, J. Siegel, W. Gawelda, M. Galvan-Sosa, L. Ehrentraut, J. Bonse, and J. Solis, "Dynamics of plasma formation, relaxation, and topography modification induced by

- femtosecond laser pulses in crystalline and amorphous dielectrics,” *Journal of the Optical Society of America B* **27**, pp. 1065–1076, 2010.
- [130] S. Höhm, M. Herzlieb, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, “Formation of laser-induced surface structures on fused silica upon two-color double-pulse irradiation,” *Applied Physics Letters* **103**, p. 254101, 2013.
- [131] V. V. Temnov, *Ultrafast Laser-induced Phenomena in Solids Studied by Time-resolved Interferometry*. PhD thesis, University of Duisburg-Essen, 2004.
- [132] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, “Femtosecond diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica,” *Applied Physics Letters* **102**, p. 054102, 2013.
- [133] D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten, “The physical mechanisms of short-pulse laser ablation,” *Applied Surface Science* **154**, pp. 1–10, 2000.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden referierten Journalen publiziert:

1. M. Rohloff, S.K. Das, **S. Höhm**, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„*Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences*“
Journal of Applied Physics **110**, (2011), Art. Nr. 014910
2. **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Küger, J. Bonse
„*Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica*“
Journal of Applied Physics **112**, (2012), Art. Nr. 014901
3. A. Rosenfeld, M. Rohloff, **S. Höhm**, J. Küger, J. Bonse
„*Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences*“
Applied Surface Science **258**, (2012), S. 9233-9236
4. J. Bonse, J. Krüger, **S. Höhm**, A. Rosenfeld
„*Femtosecond laser-induced periodic surface structures*“
Journal of Laser Applications **24**, (2012), Art. Nr. 042006
5. J. Bonse, **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger
„*Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by ti:sapphire femtosecond laser pulses in air*“
Applied Physics A **110**, (2013), S. 547-551
6. **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„*Femtosecond diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica*“
Applied Physics Letters **102**, (2013), Art. Nr. 054102
7. **S. Höhm**, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„*Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon femtosecond laser pulse irradiation sequences*“
Applied Physics A **110**, (2013), S. 553-557

8. **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„Area dependence of femtosecond laser-induced periodic surface structures for varying band gap materials after double pulse excitation“
Applied Surface Science **278**, (2013), S. 7-12
9. T.J.-Y. Derrien, J. Krüger, T. E. Itina, **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Bonse
„Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon“
Optics Express **21**, (2013), Art. Nr. 29643
10. **S. Höhm**, M. Herzlieb, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon two-color double-pulse irradiation“
Applied Physics Letters **103**, (2013), Art. Nr. 254101
11. T.J.-Y. Derrien, J. Krüger, T. E. Itina, **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Bonse
„Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes“
Applied Physics A, published online (2014) DOI: 10.1007/s00339-013-8205-2
12. J. Bonse, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications“
Applied Physics A, published online (2014) DOI: 10.1007/s00339-014-8229-2
13. **S. Höhm**, M. Herzlieb, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„Laser-induced periodic surface structures on fused silica upon cross-polarized two-color double-fs-pulse irradiation“
Applied Surface Science, submitted 10.06.2014

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Konferenzen bzw. Workshops als Vortrag oder Poster präsentiert:

- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures in semiconductors: recent approaches to explain their sub-wavelength periodicities“
Poster und Kurzvortrag, Summer School of the DFG Priority Programme 1327
20.09.-21.09.10, Laser Zentrum Hannover, Germany

- **J. Bonse**, J. Krüger, M. Rohloff, S.K. Das, S. Höhm, A. Rosenfeld
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures: importance of transient excitation stages“
 Eingeladener Vortrag, SPIE Conference on Damage to VUV, EUV and X-ray Optics III (XDam3)
 18.04.-21.04.11, Prague, Czech Republic
- S. Höhm, M. Rohloff, S.K. Das, J. Krüger, J. Bonse, **A. Rosenfeld**
„Formation of laser-induced periodic surface structures upon multiple irradiation sequences using double femtosecond laser pulses“
 Vortrag, E-MRS Spring & Bilateral Meeting 2011, Symposium J: Laser materials processing for micro and nano applications
 09.05.-13.05.11, Nice, France
- **J. Bonse**, S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger,
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures on semiconductors and dielectrics“
 Poster, E-MRS Spring & Bilateral Meeting 2011, Symposium J: Laser materials processing for micro and nano applications
 09.05.-13.05.11, Nice, France
- **S. Höhm**, M. Rohloff, J. Krüger, J. Bonse, A. Rosenfeld
„Formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon double-femtosecond laser pulse irradiation sequences“
 Eingeladener Vortrag, 2nd international Workshop on Nonlinear nanostructures for ultrafast laser applications
 19.05.-20.05.11, Max-Born-Institut, Berlin, Germany
- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures on materials with varying band gap“
 Eingeladener Vortrag, International LIPSS workshop at University of Twente
 11.10.11, Twente, Netherlands
- **J. Bonse**, S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures: recent experimental and theoretical approaches“
 Eingeladener Vortrag, 11th International Conference on Laser Ablation (COLA 2011)
 13.11.-19.11.11, Playa del Carmen, Mexico

- **S. Höhm**, M. Rohloff, J. Krüger, J. Bonse, A. Rosenfeld
„Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon femtosecond laser pulse irradiation sequences“
Poster, 11th International Conference on Laser Ablation (COLA 2011)
13.11.-19.11.11, Playa del Carmen, Mexico
- **J. Bonse**, S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures“
Eingeladener Vortrag, International High Power Laser Ablation Conference 2012
30.04.-03.05.12, Santa Fe, USA
- **S. Höhm**, J. Bonse, J. Krüger, A. Rosenfeld
„Laser-induced periodic surface structures produced by double femtosecond pulse irradiation sequences“
Eingeladener Vortrag, E-MRS Spring Meeting 2012, Symposium V: Laser materials processing for micro and nano applications
14.05.-18.05.12, Strasbourg, France
- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, R. Koter, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures generated in different environments“
Poster, E-MRS Spring Meeting 2012, Symposium V: Laser materials processing for micro and nano applications
14.05.-18.05.12, Strasbourg, France
- J. Bonse, R. Koter, J. Krüger, S. Höhm, **A. Rosenfeld**
„Sub-100 nm femtosecond laser-induced periodic surface structures by processing in air“
Vortrag, LPM 2012 - 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Special Session III: Sub 100 nm Manufacturing with USP lasers
12.06.-15.06.12, The Catholic University of America, Washington, USA
- **A. Rosenfeld**, S. Höhm, J. Bonse, J. Krüger
„Laser-induced periodic surface structures induced by double femtosecond pulse irradiation sequences“
Vortrag, LPM 2012 - 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Special Session III: Sub 100 nm Manufacturing with USP lasers
12.06.-15.06.12, The Catholic University of America, Washington, USA
- **J. Bonse**, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld
„Generation, Control and Mechanisms of the Formation of Periodic Surface Structures on the Nanometer Scale Induced by Femtosecond Laser Pulse Irradiation of Solids“
Poster, Julius Springer Forum on Applied Physics
20.06.12, Akademie der Künste, Berlin, Germany

- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Laser-induced periodic nanostructures“
 Eingeladener Vortrag, ICPEPA-8 - 8th International Conference on Photoexcited Processes and Applications 2012
 12.08.-17.08.12, Rochester, USA
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Bonse, J. Krüger
„Formation of Laser-induced periodic surface structures upon irradiation of metals (Ti), semiconductors (Si) and dielectrics (SiO₂) with double femtosecond pulse sequences“
 Eingeladener Vortrag, 2nd International LIPSS workshop at the University of Cottbus
 04.10.12, Cottbus, Germany
- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic surface structures on the nanometer scale“
 Poster, Fachtagung „Nano-Additive - aktuelle und zukünftige Anwendungen“
 19.-20.11.12, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany
- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„Femtosecond laser-induced periodic nanostructures“
 Eingeladener Vortrag, International workshop „Laser micro and nano structuring: fundamentals and applications“
 10.12.-13.12.12, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France
- **A. Rosenfeld**, S. Höhm, J. Bonse, J. Krüger
„Periodic surface structures generated by cross-polarized double femtosecond laser pulse irradiation sequences“
 Vortrag, SPIE Photonics West 2013, LASE, SPIE Conference Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVIII
 03.02.-07.02.13, San Francisco, USA
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„Dynamical studies on the generation of periodic surface structures by femtosecond laser pulses“
 Eingeladener Vortrag, International workshop „Progress in Ultrafast Laser Modifications of Materials“
 14.04.-19.04.13, Cargese, Corsica, France

- **J. Bonse**, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„*Generation, control and mechanisms of the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures*“
Poster, E-MRS Spring Meeting 2013 Symposium V: Laser materials interactions for micro and nano applications
27.05.-31.05.13, Strasbourg, France
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Bonse, J. Krüger
„*Time-resolved diffraction during the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures on dielectrics*“
- **LPM 2013 Outstanding Student Paper Award (Oral)** -
Vortrag, LPM 2013 - 14th International Symposium on Laser Precision Microfabrication
23.07.-26.07.13, Toki Messe, Niigata, Japan
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„*Femtosecond time-resolved diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on dielectrics*“
- **COLA 2013 Outstanding Poster Presentation Award** -
Poster, 12th International Conference on Laser Ablation (COLA 2013)
06.10.-11.10.13, Ischia, Italy
- **T.J.-Y. Derrien**, J. Krüger, T.E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse
„*Numerical analysis of LIPSS coverage on silicon upon irradiation with multiple double-fs-pulse sequences: the impact of carriers and cumulative effects*“
Vortrag, 12th International Conference on Laser Ablation (COLA 2013)
06.10.-11.10.13, Ischia, Italy
- **J. Bonse**, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger
„*Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel for tribological applications*“
Poster, 12th International Conference on Laser Ablation (COLA 2013)
06.10.-11.10.13, Ischia, Italy
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse
„*Femtosecond-time resolved studies of LIPSS formation on dielectrics*“
Eingeladener Vortrag, 3rd International LIPSS workshop, BAM
07.11.13, Berlin, Germany
- **T.J.-Y. Derrien**, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse
„*Surface plasmon polariton triggered LIPSS formation on silicon after double-pulse irradiation*“
Eingeladener Vortrag, 3rd International LIPSS workshop, BAM
07.11.13, Berlin, Germany

- S. Höhm, A. Rosenfeld, M. Herzlieb, J. Krüger, **J. Bonse**
„*Femtosecond time-resolved diffraction and two-color dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica*“
Vortrag, European Material Conference, E-MRS Spring Meeting 2014 Symposium J: Laser interaction with advanced materials: fundamentals and applications
26.05.-30.05.14, Lille, France
- **S. Höhm**, A. Rosenfeld, M. Herzlieb, J. Krüger, J. Bonse
„*Time-resolved two-color experiments studying the dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface structures on dielectrics*“
- **LPM 2014 Outstanding Student Paper Award (Oral)** -
Vortrag, LPM 2014 - 15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication
17.06.-20.06.14, Vilnius, Lithuania
- T.J.-Y. Derrien, J. Krüger, T.E. Itina, **S. Höhm**, A. Rosenfeld, J. Bonse
„*Double-fs-Pulse Generated LIPSS on Silicon Explained by Surface Plasmon Polaritons*“
- **LPM 2014 Outstanding Student Paper Award (Poster)** -
Poster, LPM 2014 - 15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication
17.06.-20.06.14, Vilnius, Lithuania

Danksagung

Zum Abschluss meiner Promotion, die ich am Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin, durchführen durfte, bedanke ich mich bei allen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben:

Zuallererst danke ich den Herren Prof. Dr. W. Sandner, Prof. Dr. T. Baumert und Prof. A. Knorr für ihre Bereitschaft, diese Arbeit von offizieller Seite zu betreuen bzw. den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen.

Für konstruktive Kritik, Inspirationen, interessante Diskussionen, eine effiziente Zusammenarbeit und die gesamte Betreuung sowie Unterstützung während meiner Promotion danke ich meinem „Ripple-Team“, Dr. J. Bonse, Dr. J. Krüger, Dr. T. J.-Y. Derrien und vor allem meinem Betreuer am MBI, Dr. A. Rosenfeld.

Für das Korrekturlesen des Manuskriptes danke ich zusätzlich zum oben genannten „Ripple-Team“ den Herren H. Zapf und D. Höhm.

Desweiteren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des MBI für die Bereitstellung des angenehmen Arbeitsumfeldes, für ihre Unterstützung während der Promotion und für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Hier gilt mein Dank insbesondere Frau M. Tischer, für viele lustige Stunden am Rasterelektronenmikroskop und hervorragende REM Aufnahmen, Frau G. Mügge und Herr Dr. F. Noack für die Betreuung des Lasersystemes „Multicolor“ und der damit verbundenen stabilen fs-Laserstrahlung. Herrn R. Peslin danke ich für kreative Ideen, deren konstruktiver Umsetzung und mechanischer Realisierung in Form der verwendeten Probenhalter und Herrn S. Marschner danke ich für das zur Verfügung stellen der Abbildungen 1.3 und 1.4.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und den bedingungslosen Rückhalt, den ich immer wieder bei ihnen finden konnte bedanken.