

Laserstimulierte Selbstorganisation in einfachen und komplexen Dünnschichtsystemen

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. Nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität-Marburg
vorgelegt von

M. Sc. Sebastien Durbach
aus Haller, Luxemburg

Marburg an der Lahn, 2023

Die vorliegende Dissertation wurde von Juni 2019 bis April 2023 am Fachbereich Chemie,
Physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Norbert Hampp angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180) als
Dissertation angenommen am _____.

Erstgutachter: Prof. Dr. Norbert Hampp

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Koch

Tag der Disputation: _____

„Nature's imagination far surpasses our own.“

- Richard Feynman

Publikationsliste

Die vorliegende Dissertation fasst die während der Doktorarbeit erhaltenen und vorab publizierten Ergebnisse zusammen. Diese sind in der Reihenfolge ihrer Behandlung in dieser Arbeit nachfolgend aufgelistet:

I. Scan direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) on silicon

S. Durbach, N. Hampp

Applied Physics Letters, **121**, (2022), 251601. (IF: 3.97) DOI: 10.1063/5.0128227

II. Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning

S. Durbach, N. Hampp

Applied Surface Science, **556**, (2021), 149803. (IF: 6.86) DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149803

III. Laser-driven Self-organized Evolution of 1D- and 2D-Nanostructures from Metal Thin-films on Silicon: Influence of Alloying and Oxidation

S. Durbach, H. Kilian, N. Hampp

Applied Surface Science, **662**, (2023), 156927. (IF: 6.86) DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156927

IV. Laser-Driven One- and Two-Dimensional Subwavelength Periodic Patterning of Thin Films Made of a Metal–Organic MoS₂ Precursor

S. Durbach, F.T. Krauss, M. Hoffmann, V. Lehmann, H. Reinhardt, J. Sundermeyer, N. Hampp

ACS Nano, **16**, (2022), 10412. (IF: 18.03) DOI: 10.1021/acsnano.2c00671

V. Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth

S. Durbach, L. Schniedermeier, A. Marx, N. Hampp

Nanomaterials, **13**, (2023), 1258. (IF: 5.72) DOI: 10.3390/nano13071258

Konferenzschriften (Proceedings):

Simultaneous 2D sub-wavelength patterning and alloying of bimetal systems on silicon

S. Durbach, N. A. Hampp

Proc. SPIE, **12436**, (2023), 124360M. (IF: 0.38) DOI: 10.1117/12.2656304

Kurzzusammenfassung

Das Leitmotiv der vorliegenden Dissertation besteht in der Untersuchung laserstimulierter Selbstorganisation verschiedener Dünnschichtsysteme. Im Vergleich zu anderen Fertigungsprozessen wird die Strukturierung bei der Selbstorganisation nicht durch die direkte Kontrolle des verwendeten Werkzeuges bestimmt. Wie in der Einleitung genauer erläutert, wird vielmehr eine dynamische Materie-Umverteilung stimuliert. Bestehende Modelle dieser Selbstorganisationen beziehen sich fast ausschließlich auf die initialen Systemparameter und vernachlässigen die zeitliche Veränderung und Reaktivität der Dünnschichten während der Laserstrukturierung. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Dünnschichten verschiedener physikochemischer Eigenschaften (z. B. aus Metallen oder metall-organischen Präkursoren) strukturiert. Die Komplexität des Systems wurde hierfür, ausgehend vom reinen Substrat, stetig erhöht. Dabei wurde unter anderem der Einfluss des Substrats, der Oxophilie und des Legierungsverhaltens der Dünnschichten auf die Nanostrukturierung untersucht. Bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht entstehen LIPSS (*engl.: laser-induced periodic surface structures*), welche aus periodischen, linearen Nanostrukturen bestehen. Die Ausrichtung und Periodizität der LIPSS werden maßgeblich durch die Art des Materials und die Bestrahlungs-Parameter bestimmt. Durch Bestrahlung von Oberflächen mit zirkular polarisiertem Licht können zweidimensionale periodische Muster erzeugt werden. Die selbstorganisierten Strukturen werden folglich in 1D-LIPSS (Streifen) und 2D-LIPSS (Wabenmuster und geordnete Nanopartikelfelder) unterteilt. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf der Untersuchung der weniger bekannten 2D-LIPSS.

Als in der akademischen Forschung gut etabliertes, anwendungsrelevantes und zugleich simples Modellsystem wird Silizium gewählt. Durch die Bestrahlung der Oberfläche bei gleichzeitiger lateraler Bewegung des Laserspots können 1D-LIPSS erzeugt werden. Da durch die Verwendung von zirkular polarisiertem Laserlicht keine inhärente Vorzugsrichtung vorliegt, stellt sich die Bewegungsrichtung des Lasers als einzige richtungsgebende Komponente der LIPSS-Erzeugung heraus. Die Kristallausrichtung kann hierbei als zweiter Einflussfaktor ausgeschlossen werden. Zur Erhöhung der Komplexität wird das System um einen möglichst inerten Metalldünnfilm erweitert. Dazu werden Siliziumwafer mit einer Goldschicht im einstelligen Nanometerbereich bedampft. Die Laserstimulation dieser Dünnschichten führt zur Selbstorganisation des Goldes zu periodisch angeordneten Nanopartikeln. Die Partikel sind teilweise in das Si-Substrat eingesunken, wessen kristallographische Ausrichtung die Partikel-Morphologie bestimmt. So besitzen diese auf einer Si(100)-Oberfläche eine linsenförmige

Form, während auf einer Si(111)-Oberfläche die Form abgerundeter, flacher Dreiecke entsteht. Bei analog durchgeführten Experimenten unterschiedlicher reaktiveren Metaldünnschichten aus Silber, Kupfer, Eisen, Zink und Titan entstehen neben den periodisch angeordneten Nanopartikelfeldern (hexagonal oder quadratisch) ebenfalls Metall-Wabenmuster und 1D-LIPSS. Durch graduelles Erhöhen der eingebrachten Gesamtenergie kann allgemein ein Morphologieverlauf der Metallstrukturen ausgehend von einer Entnetzung, über eine Bildung von 1D-LIPSS, Wabenmustern und letztendlich geordneter Nanopartikelfelder beobachtet werden. Der exakte Verlauf und die dabei auftretenden Strukturtypen sind systemabhängig. Als entscheidende Einflussfaktoren zeigen sich das chemische Element, die Schichtdicke und die Bestrahlungsparameter, wie beispielsweise Pulsenergie oder Pulszahl. Dabei wird der Einfluss des Metalls auf den Strukturierungsprozess vor allem durch seine Wechselwirkung mit dem Substrat und durch die Legierungseigenschaften bestimmt. Darauf aufbauend können zwei geschichtete Metall-Dünnschichten in einem einzigen Schritt strukturiert und legiert werden.

Um das Spektrum der für die Laserstrukturierung verwendbaren Materialklassen zu erweitern, werden in einer Pionierarbeit mit Hilfe eines *Spincoaters* Dünnschichten eines metall-organischen MoS₂-Präkursors [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] auf Siliziumwafer mit unterschiedlichen Siliziumdioxid-Schichtdicken aufgetragen. Anders als bei den Metaldünnschichten verläuft die laserinduzierte Selbstorganisation des Präkursors bei niedrigen Pulszahlen über eine rein thermische Umverteilung, d. h. ohne Materialverlust und unter Erhalt der chemischen Integrität. Durch eine deutliche Erhöhung der Pulsenergie kann der Präkursor während des Strukturierungsprozesses gleichzeitig zu MoS₂-Nanokristallen umgewandelt werden. Dieser Umwandlungsprozess verläuft allerdings unter deutlichem Verlust der LIPSS-Qualität. Sowohl die Strukturierung der geschichteten Metallsysteme als auch die des metall-organischen Präkursors verdeutlichen dabei die Anwendbarkeit des Strukturierungsverfahrens auf komplexe Schichtsysteme, bestehend aus verschiedenartigen Materialklassen. Die präsentierten Verfahren eignen sich folglich zur Herstellung verschiedener opto-elektronischer Geräte auf Halbleiterbasis.

Als exemplarisches Anwendungsbeispiel laser-strukturierter Oberflächen werden im abschließenden Teil der Arbeit laser-generierte Goldkatalysatoren auf Silizium einem carbothermischen Wachstumsprozess von Zinkoxid- (ZnO) Nanostrukturen unterzogen. Durch die Laserbestrahlung entstehen sowohl passivierte als auch freiliegende Goldpartikel, deren Größe und Dichte einen wesentlichen Einfluss auf das Strukturwachstum haben, welches durch die Lasereinwirkung gezielt kontrolliert werden kann. Die Bestrahlung ermöglicht somit die orts aufgelöste Steuerung der Morphologie, Dichte, Höhe und Breite der ZnO-Strukturen.

Abstract

This dissertation is guided by the theme of laser-induced self-organization of various thin film systems. Contrarily to similar manufacturing techniques, during self-organization the surface is not just directly modified by the tool itself. As further explained in the introduction section, the surface is rather modified by a stimulated material-reorganization. State-of-the-art pattern formation theories are often solely based on the initial system properties. These idealized models lack the consideration of laser mediated reactions and changes of material properties, as well as substrate interactions. To tackle aforementioned shortcomings, various thin films, *e.g.* inert and reactive metallic thin films, as well as organo-metallic precursor films, were irradiated. The influence of the thin film's physicochemical properties on the pattern evolution and the final nanostructure expression were evaluated. Starting with the bare substrate, the system was first extended by an inert metal and subsequently by more reactive metallic thin films. Finally, the pattern formation of metal-organic precursor thin films was studied, providing a clear contrast to the metallic thin films in terms of material properties. When generated by linearly polarized laser light, these so-called laser-induced periodic surface structures (LIPSS) consist of periodically arranged nanowires or ridges. The periodicity and orientation are functions of the structured materials itself, as well as of the irradiation parameters. Upon laser irradiation with circularly polarized light, two dimensional periodic nano-structures were obtained. As a consequence, LIPSS generated in this work are classified into 1D-LIPSS (nanowires) and 2D-LIPSS (honeycomb-like arrangements and nanoparticle-arrays). This work was done with great emphasis on the less common 2D-LIPSS.

Silicon (Si) is one of the most researched, yet application-oriented and simple materials, being the ideal candidate for a model-system. Aerial illumination of a silicon surface leads to the formation of 1D-LIPSS. As the directional bias of linearly polarized light was omitted upon using circularly polarized light, the LIPSS's orientation was solely defined by the laser scan direction. The self-organization is not disturbed by the silicon's crystallographic orientation and leads to well-defined surface topography modulations, absent from additional surface oxidation. In order to increase the system's complexity, silicon wafers were coated with an inert metal thin film. The laser-irradiation of gold thin films leads to the formation of self-organized gold nanoparticles arrays with hexagonal and square periodic arrangements. The nanoparticles are partly sunken in the Si surface, whose crystallographic orientation determines the nanoparticles shape. On Si(100) surfaces the nanoparticles possess a lens shape, while on Si(111)

the nanoparticles are formed like bulged triangles. Analogous experiments conducted by replacing gold with other metal thin films as silver, copper, iron, zinc and titanium also resulted in the formation of nanoparticle arrays. Additionally, honeycomb-like metal nanostructures, as well as 1D-LIPSS emerged. Generally, the nanostructures were found in the order of dewetting, 1D-LIPSS, honeycomb-like 2D-LIPSS and eventually nanoparticle arrays, upon gradually increasing the energy dose during irradiation. Depending on the thin film's elemental composition and thickness, as well as the irradiation conditions, *e.g.* pulse fluence and pulse numbers, the pattern evolution does not necessarily follow through all aforementioned types of LIPSS. The metal's influence on the self-organization could be attributed to the metal's free energy of oxide formation, interaction with the substrate and alloying properties. Additionally, simultaneous patterning and alloying of two stacked thin films of different elements could be achieved.

Further expanding the set of available material classes for LIPSS-generation, a metal-organic thin film of a MoS₂ precursor [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] was spin coated on silicon. Upon irradiating the system with linearly polarized laser pulses, 1D-LIPSS were obtained. Stimulating the system with circularly polarized laser light resulted in a rearrangement of the thin film in honeycomb-like formations (2D-LIPSS). Unlike the structuration of metallic thin films, the laser induced self-organization of the metal-organic thin films was found to occur solely by matter reorganization, maintaining both the materials chemical integrity and quantity. Significantly increasing the pulse fluence initiates the conversion of the precursor material to dendritic MoS₂ nanoparticles. On the downside, the chemical conversion process leads to a significant loss in LIPSS quality. The successful structuration of stacked metal thin films, as well as the metal-organic thin films on silicon-dioxide, confirms the laser-stimulated pattern formation to be applicable to complex layer systems. The presented methods thus allow for the fabrication of diverse semiconductor-based opto-electric nano-devices.

In a last part of this work, the application of aforementioned nanostructures was exemplarily examined. The usage of laser-generated gold catalysts on silicon as catalysts for the carbothermal growth of zinc oxide (ZnO) nanostructures was investigated. The laser-generated catalysts are distinguished in two different nanoparticle types. The first type consists of nanoparticles passivated by a thin SiO₂-layer. The second type consists of exposed gold surfaces, acting as main catalysts responsible for the ZnO-growth. Upon adjusting the irradiation parameters, the size and areal density of the exposed gold nanoparticles are directly controlled. As a consequence, this method allows the gradual and spatial-selective control of the subsequently grown ZnO-nanostructure's morphology, density, height, and width.

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	iii
Kurzzusammenfassung.....	iv
Abstract.....	vi
Inhaltsverzeichnis	viii
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Licht-Materie-Wechselwirkung	4
2.2 Laser-induzierte Selbstorganisation	12
2.3 Zinkoxid: Eigenschaften, Strukturtypen und Synthese	25
3. Kumulative Ergebnisbeschreibung	30
3.1 Laser-induzierte Nanostrukturierung von Dünnschichten	31
3.2 Indirekte Synthese von Nanostrukturen durch laser-generierte Katalysatoren.....	54
4. Fazit	60
5. Publikationen und Manuskripte.....	64
5.1 Scan Direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Silicon	64
5.2 Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning	75
5.3 Laser-driven Self-organized Evolution of 1D- and 2D-Nanostructures from Metal Thin-films on Silicon: Influence of Alloying and Oxidation	91
5.4 Laser-Driven One- and Two-Dimensional Subwavelength Periodic Patterning of Thin Films Made of a Metal-Organic MoS ₂ Precursor	111

5.5 Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth	136
5.6 Simultaneous 2D sub-wavelength patterning and alloying of bimetal systems on silicon	159
6. Anhang.....	165
6.1 Erklärung zur vorliegenden Dissertation	165
6.2 Erklärung zur kumulativen Dissertation	166
6.3 Wissenschaftlicher Werdegang.....	167
6.4 Danksagungen	168
6.5 Abkürzungsverzeichnis	169
6.6 Literaturverzeichnis.....	170

1. Einleitung und Motivation

Die technologische Weiterentwicklung der Menschheit wurde in ihrer Geschichte maßgeblich durch die Erforschung neuer Materialien und der sich aus deren Eigenschaften ergebenden Möglichkeiten vorangetrieben. Der erlangte Fortschritt war zuweilen von solcher Bedeutung, dass ganze Zeitalter danach benannt wurden. In den letzten Jahrzehnten beruhte die Entwicklung von Materialeigenschaften zunehmend auf der gezielten Manipulation von Grenzflächen, statt auf der Zusammensetzung der Stoffe an sich. Vergleichbare Prinzipien sind uns aus der Natur bekannt. So resultieren beispielsweise die Farben eines Schmetterlingsflügels, das Vermögen eines Geckos Wände hoch zu laufen, oder die Hydrophobie von Lotusblättern nicht (nur) aus den Eigenschaften eines Volumenmaterials, sondern aus mikro- und nanostrukturierten Oberflächen. Diese Struktur- und Musterbildungen entstehen in der Natur häufig durch das Phänomen der Selbstorganisation.

Diese Art der selbstbestimmenden Systementwicklung kann ebenfalls in technischen Prozessen erschlossen werden, um gezielt strukturelle Ordnung oder Musterbildung mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Dieses Prinzip wird beispielsweise bei der laser-induzierten Oberflächenbearbeitung angewandt. Durch die Bestrahlung einer Oberfläche mit Kurz- oder Ultrakurz-Laserpulsen können an dieser gezielt Oberflächenstrukturen erzeugt werden. Die durch eine solche Bestrahlung entstehenden kohärenten, periodischen Strukturen werden auch als LIPSS (*engl.: laser-induced periodic surface structures*) bezeichnet. Dabei wird von (laser-)induzierter Selbstorganisation gesprochen, weil dem System durch wiederholte Laserpulse Energie von außen zugeführt wird. Die Faszination dieser Strukturierungsmethode liegt darin, dass die Selbstorganisation, entgegen der intuitiven Erwartung, trotz der Zugabe von Energie zu einer Erhöhung der Ordnung führt. Dieser Vorgang entspricht dennoch den physikalischen Gesetzen, da es sich nur um eine lokale Erhöhung der Ordnung und Verringerung der Entropie handelt und die Entropie im Gesamtsystem steigt. Die Begeisterung für das Phänomen der Selbstorganisation wird allerdings dadurch nicht gemindert und so bleiben laser-induzierte Strukturen ein geschätztes Thema innerhalb der wissenschaftlichen Forschung. Zurzeit werden immer weitere Anwendungsmöglichkeiten postuliert und technische Vergleiche zu lithographisch erzeugten Nanostrukturen durchgeführt. Es existiert mittlerweile eine Vielzahl an LIPSS-Bildungstheorien, welche jeweils auf verschiedene Materialsysteme zutreffen. Doch vor allem für die laser-stimulierte Selbstorganisation von Dünnschichten werden idealisierte Modelle verwendet, welche sich ausschließlich auf die initialen Eigenschaften des

Systems beziehen. Die Reaktivität und die Veränderungen des Systems während des Strukturierungsprozesses werden dabei vernachlässigt. Die Datenlage zur Bildung zweidimensionaler Oberflächenmuster ist gar nahezu inexistent. In dieser Arbeit wird folglich das Erzeugen von LIPSS aus verschiedenen Dünnschichtsystemen, unter Berücksichtigung ihrer simultanen Veränderung, untersucht. Um den Einfluss des Substrates in weiteren Experimenten besser deuten zu können, wird im ersten Teil der Arbeit die Nanostrukturierung von Silizium als einfaches, aber anwendungsbezogenes und vielseitiges Modellsystem untersucht. Dabei werden zusätzlich der Einfluss des Rasterns des Laserstrahls über die Substratoberfläche, sowie die fehlende inhärente Vorzugsrichtung der zirkularen Polarisation genauer betrachtet. Tatsächlich ist Silizium in unserer modernen Gesellschaft von einer solchen Relevanz, dass die momentane Zeitepoche auch als „Silizium-Zeitalter“ betitelt wird. Metaldünnschichten und Nanostrukturen auf Siliziumträger sind besonders in der Entwicklung opto-elektronischer Anwendungen interessant. Die Komplexität des zu strukturierenden Systems wird daher in dieser Arbeit graduell erhöht, indem zunächst eine chemisch inerte Golddünnschicht von wenigen Nanometern auf das Silizium aufgedampft wird. Anschließend wird das Gold durch andere, reaktivere Metalle ersetzt und dabei die Auswirkung unterschiedlicher Materialeigenschaften auf den Strukturierungsprozess untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass z. B. die Oxophilie und Wechselwirkung des Metalls mit dem Substrat einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf und das Resultat des Musterbildungsprozesses haben. In dieser Arbeit wurde ebenfalls gezeigt, dass dieser Prozess sich nicht auf einfache Elemente und Schichten beschränkt. Durch die laser-induzierte Selbstorganisation eines Schichtsystems, bestehend aus zwei unterschiedlichen Metallen, können diese gleichzeitig legiert und strukturiert werden. Das Materialspektrum laser-induzierter Nanostrukturen wurde außerdem um metall-organische Dünnschichten erweitert, auf welchen ebenfalls zweidimensionale Strukturen mittels zirkular polarisierten Lichts erzeugt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung dieses Materials durch eine reine Umverteilung, d. h. ohne den Verlust der chemischen Integrität des Materials, verläuft. Zusätzlich wurden komplexere Schichtsysteme untersucht, indem unterschiedlich dicke Siliziumdioxid-Schichten zwischen dem Si-Substrat und dem Präkursor verwendet wurden. Als mögliche Anwendung laser-induzierter Nanostrukturen wurde abschließend die Eignung von aus Gold-Dünnschichten erzeugten Katalysatoren für das Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen untersucht.

Alle Inhalte dieser Arbeit beschäftigen sich folglich mit der laser-induzierten Materialbearbeitung von Oberflächen. Dabei wurden vorwiegend zirkular polarisierte Laserpulse verwendet.

Es wurden vor allem die Einflüsse verschiedenster physikochemischer Eigenschaften unterschiedlicher Dünnschichten sowie der daraus resultierenden Reaktionen auf die Musterbildung untersucht.

Die Schlüsselaspekte der durchgeführten Untersuchungen lassen sich mit den folgenden Fragestellungen zusammenfassen:

- ❖ Wie wirkt sich das Bewegen eines zirkular polarisierten Laserstrahls auf das Strukturierungsverhalten eines Si-Substrats aus?
- ❖ Wie verläuft die durch zirkular polarisierte Laserpulse stimulierte Selbstorganisation eines chemisch inerten Dünnschicht, z. B. Gold, auf Silizium?
- ❖ Wie wirken sich die Oxophilie, die Wechselwirkung mit dem Substrat und das Legierungsverhalten auf die laser-induzierte Musterbildung von Metall-Dünnschichten aus?
- ❖ Lassen sich analoge Prinzipien auf physikochemisch unterschiedliche Materialklassen, wie metall-organische Präkursor-Dünnschichten, übertragen?
- ❖ Wie wirkt sich die Verwendung laser-generierter Katalysatoren auf das carbothermische Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen aus?

2. Theoretischer Hintergrund

In den nachfolgenden Kapiteln wird die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, sowie die Entstehung verschiedener Nanostrukturtypen und deren Eigenschaften beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die Wechselwirkung von gepulstem Laserlicht mit Materie eingegangen. Durch die Kohärenz, Intensität und Polarisation der Laserstrahlung treten im Vergleich zur generellen Bestrahlung mit Licht zusätzliche Phänomene, z. B. elektrodynamische und thermische Anregungen eines bestrahlten Mediums, auf.

2.1 Licht-Materie-Wechselwirkung

Grundlage zur Beschreibung der Ausbreitung und Interaktion von elektromagnetischen Wellen bilden die MAXWELLSchen Gleichungen der Elektrodynamik. Trifft Licht auf Materie, kann deren Durchlässigkeit für elektrische und magnetische Felder mit Hilfe der komplexen dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ respektive der magnetischen Permeabilität $\hat{\mu} = \mu' + i\mu''$ beschrieben werden.^[1] Die Verringerung der Phasengeschwindigkeit des Lichts in einem Medium wird durch den komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n + ik$ beschrieben. Der Brechungsindex und die in der Elektrodynamik verwendeten Größen sind über die Maxwell-Relation miteinander verknüpft:^[2]

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}} \quad (2.1)$$

Dadurch lassen sich beispielsweise der Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Funktion mit dem Brechungsindex verknüpfen:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.2)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt der komplexe Teil k des Brechungsindex \hat{n} die Abschwächung von elektromagnetischen Wellen beim Durchdringen von Materie und wird folglich als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Mit Hilfe des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes kann aus dem Extinktionskoeffizienten die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle δ berechnet werden. Dabei wird die Intensität I in Abhängigkeit der Ausbreitungsrichtung z beschrieben:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (2.4)$$

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (2.5)$$

Bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie spielen neben den Materialeigenschaften die Eigenschaften des Lichts ebenfalls eine bedeutende Rolle. Dabei ist neben der Wellenlänge, welche im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums als Farbe wahrgenommen wird, auch die Polarisation des Lichts entscheidend. Eine elektromagnetische Welle, welche sich in z-Richtung ausbreitet, kann als Summe zweier senkrecht zueinander stehenden Komponenten beschrieben werden:^[3]

$$\vec{E}(z, t) = E_x(z, t)\vec{e}_x + E_y(z, t)\vec{e}_y \quad (2.6)$$

Die beiden Komponenten können dabei mit folgenden Wellengleichungen beschrieben werden:

$$E_x(z, t) = E_{0,x} \cos(kz - \omega t) \quad (2.7)$$

$$E_y(z, t) = E_{0,y} \cos(kz - \omega t + \varphi) \quad (2.8)$$

$E_{0,x/y}$ beschreiben hierbei die Amplituden der x/y-Komponenten und φ deren Phasendifferenz. Neben unpolarisierter Strahlung, bestehend aus Wellen deren elektrische Felder in zufällige Richtung zeigen, existieren drei grundlegende Unterteilungen von polarisierter Strahlung. Deren Unterscheidung ist abhängig vom Verhältnis der Amplituden ($E_{0,x/y}$) und der Phasendifferenz φ :

i) **Für $\varphi = 0$ oder $\varphi = \pm\pi$:**

$$\vec{E}(z, t) = [E_{0,x}\vec{e}_x \pm E_{0,y}\vec{e}_y] \cos(kz - \omega t) \quad (2.9)$$

Daraus resultiert eine Schwingung des elektrischen Feldes \vec{E} in einer festen Richtung relativ zur Ausbreitungsrichtung. Dies wird als **linear polarisiertes Licht** bezeichnet. Die Richtung von \vec{E} wird dabei durch die Amplituden beider Teilkomponenten bestimmt.

ii) Für $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ und $E_{0,x} = E_{0,y} = E$:

$$\vec{E}(z, t) = E [\cos(kz - \omega t) \vec{e}_x \mp \sin(kz - \omega t) \vec{e}_y] \quad (2.10)$$

Für jeden festen Ort entspricht der Term $[\cos(kz - \omega t) \vec{e}_x \mp \sin(kz - \omega t) \vec{e}_y]$ der Parameterdarstellung des Einheitskreises. Die Welle gilt als **zirkular polarisiert**, wobei das Vorzeichen von φ die Orientierung von \vec{E} entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn rotieren lässt.

iii) Für $\varphi = \text{beliebig}$ und $E_{0,x} \neq E_{0,y}$:

Für alle allgemeinen Fälle wird die Welle als **elliptisch polarisiert** beschrieben.

In Abb. 2.1 sind die drei verschiedenen Polarisationsarten von Licht graphisch dargestellt.

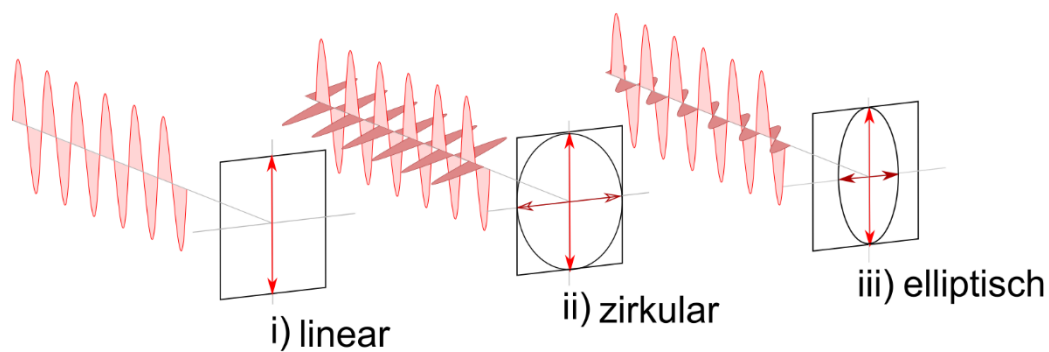


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von (i) linear, (ii) zirkular und (iii) elliptisch polarisiertem Licht. Zur besseren Übersicht wurde beim Fall der linearen Polarisation entlang der horizontalen Richtung eine Amplitude mit einem Wert von null gewählt.

2.1.1 Anregung von Oberflächenplasmonen

Durch Bestrahlung mit kohärentem Licht können an metallischen Grenzflächen kollektive Elektronenschwingungen angeregt werden. Lichtinduzierte Plasmaschwingungen können sich wellenartig entweder in das Volumenmaterial oder nur entlang einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche ausbreiten. Letztere werden folglich Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen (SPP, *engl.: surface plasmon polariton*) genannt.^[1]

Die MAXWELL-Gleichungen für eine elektromagnetische Welle, welche sich unter gegebenen Kontinuitätsvorgaben entlang einer Grenzfläche ausbreitet, erlauben nur solche Schwingungen, die zwischen zwei Medien mit verschiedenem Vorzeichen des realen Teils der dielektrischen Permittivität ϵ' existieren. Diese Wellen können folglich nur zwischen einem Dielektrikum (Isolator) und einem Metall, mit einer Anregungsfrequenz unterhalb der Plasmafrequenz ω_p des Metalls, induziert werden. Aus denselben Kontinuitäts-Anforderungen geht hervor, dass ausschließlich transversal-magnetische (TM) Moden angeregt werden können. Entlang der Ausbreitungsrichtung x wird folgende Dispersionsrelation für SPP erhalten:

$$\beta = k_x = k_0 \sqrt{\frac{\hat{\epsilon}_{\text{Metall}} \cdot \hat{\epsilon}_{\text{Dielektrikum}}}{\hat{\epsilon}_{\text{Metall}} + \hat{\epsilon}_{\text{Dielektrikum}}}} \quad (2.11)$$

Dabei entspricht β dem Wellenvektor entlang der Ausbreitungsrichtung (k_x) und k_0 dem Wellenvektor der anregenden Welle. Wie aus den Dispersionsrelationen von Licht und SPP aus Abb. 2.2 zu erkennen ist, besitzen diese keinen Schnittpunkt. Folglich können SPP nicht ohne weiteres an einer planaren Oberfläche angeregt werden. Um den dafür benötigten Impulsunterschied zu ermöglichen (*engl.: momentum-matching*), muss die Steigung der Lichtgerade so angepasst werden, dass sie bei der gegebenen Lichtfrequenz die Dispersionsrelation der SPP schneidet. Dies wird üblicherweise mit Hilfe eines Prismas oder eines periodischen Gitters erreicht. Für die Oberflächenbearbeitung von Materialien können auch gezielt Defekte oder Oberflächenrauigkeiten zur Streuung des Lichts verwendet werden. Dies wird im Kapitel 2.2.2 genauer beschrieben.

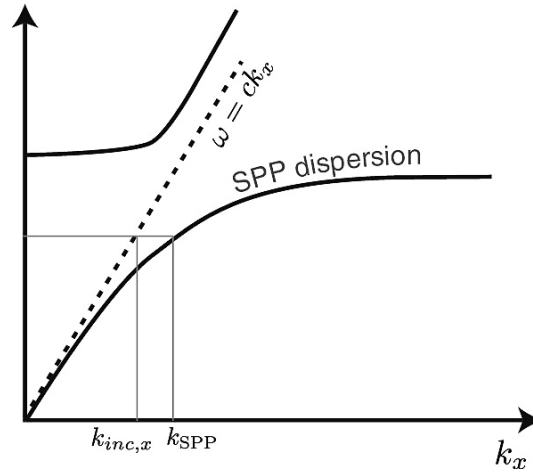


Abb. 2.2: Dispersionsrelation von Licht (gestrichelt) und SPP an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (durchgängiger, unterer Zweig der Funktion).^[4]

Durch Aufspalten der Dispersionsrelation aus Gleichung (2.11) in den Real- und den Imaginärteil können verschiedene Größen der gedämpften elektromagnetischen Welle bestimmt werden:^[1]

$$k'_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{Metall}} \cdot \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}{\epsilon'_{\text{Metall}} + \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}} \quad k''_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{Metall}} \cdot \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}{\epsilon'_{\text{Metall}} + \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}} \cdot \frac{\epsilon''_{\text{Metall}}}{(\epsilon'_{\text{Metall}})^2} \quad (2.12)$$

Aus dem Realteil wird die Wellenlänge der SPP λ_{SPP} erhalten:

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k'_x} \quad (2.13)$$

Aus dem Imaginärteil kann die Abklinglänge δ_{SPP} bestimmt werden:

$$\delta_{SPP} = \frac{1}{2k''_x} \quad (2.14)$$

Die Feldstärke der Komponente des Wellenvektors in z-Richtung fällt exponentiell mit der Entfernung zur Grenzfläche ab und kann wie folgt ermittelt werden:

$$\delta_{\text{Dielektrikum}} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{Metall}} + \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}{\epsilon^2_{\text{Dielektrikum}}}} \quad (2.15)$$

$$\delta_{\text{Metall}} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{Metall}} + \epsilon'_{\text{Dielektrikum}}}{\epsilon^2_{\text{Metall}}}} \quad (2.16)$$

2.1.2 Kurz- und Ultrakurzpuls-Laser-Materie-Wechselwirkung

Kurzpuls-Laser haben Pulsdauern im Nanosekundenbereich (ns-Laser), während Ultrakurzpuls-Laser Pulsdauern im Piko- oder Femtosekundenbereich (ps- und fs-Laser) besitzen. Durch die stark verkürzte Pulsdauer dieser Laser, bei gleicher durchschnittlicher Leistung, steigen die Photonen- und folglich Energiedichten, welche während der Bestrahlung auf die Oberfläche auftreffen, beträchtlich an. Die stark erhöhte Photonendichte hat im Vergleich zur Bestrahlung mit Dauerstrichlasern (cw-Laser, engl.: *continuous wave laser*) zusätzliche Licht-Materie-Wechselwirkungen zur Folge. Die Materialbearbeitung mit Kurz- und Ultrakurzpuls-Lasern erlaubt somit die Fertigung von Oberflächenstrukturen und metastabilen Phasen, die mit anderen Herstellungsverfahren nicht erhalten werden können. In Abb.2.3 sind die dabei auftretenden Effekte innerhalb ihres zusammenhängenden Zeitverlaufs dargestellt.

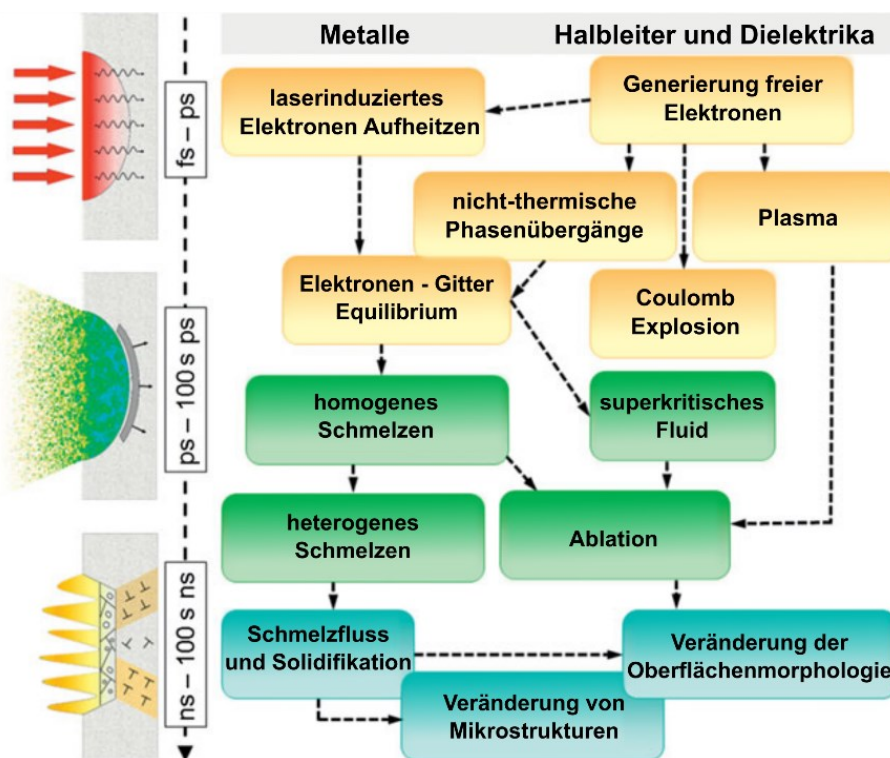


Abb. 2.3: Typische Energieanregungs- und Energieverteilungswege während der Licht-Materie-Wechselwirkung bei der Bestrahlung mit einem Kurz- oder Ultrakurzpuls-Laser. Übersetzt aus Shugaev *et al.*^[5]

Wie in Abb. 2.3 zu sehen, kann bei der Bestrahlung zwischen stark absorbierenden Substraten wie Metallen oder Halbleitern und Dielektrika unterschieden werden. Der Grund dieser Unterscheidung liegt unter anderem in den unterschiedlichen Mechanismen der Energieabsorption

beider Materialklassen. Die Absorption der Energie findet hauptsächlich zwischen den Photonen und Elektronen statt. Die Elektronen im Leiterband von Metallen können diese Energie direkt durch die Kollision angeregter Elektronen mit Nukleonen (einer inversen Bremsstrahlung) absorbieren. In Halbleitern und Dielektrika müssen die Elektronen erst ins Leiterband angeregt werden, um die inverse Bremsstrahlung zur Energieabsorption nutzen zu können. Durch dieselben elektronischen Anregungen können außerdem nicht-thermische Phasenübergänge stattfinden. Diese finden zunächst ausschließlich in der Elektronenstruktur statt, bevor durch Elektronen-Phononen-Kopplungen Gleichgewichtszustände ausgebildet werden können. Durch eine Elektronen-Phononen-Kopplung wird die absorbierte Energie an das Ionengitter weitergegeben und die Temperatur des Materials dadurch erhöht. Durch diesen lokalen Effekt können starke Temperaturgradienten innerhalb des Materials erreicht werden. Bei längeren Pulszeiten sorgt der Temperaturtransport für eine homogene Temperaturverteilung. Bei kurzen Pulszeiten kann die Abkühlrate ähnlich steil verlaufen wie das Aufheizen, wodurch das Material effektiv abgeschreckt wird. Durch die Verwendung von gepulsten Lasern können folglich metastabile Phasen oder exotische Oberflächen-Morphologien generiert werden. Dieser Vorgang funktioniert am besten für stark absorbierende Materialien mit hoher thermischer Leitfähigkeit wie z. B. Metalle.^[5,6]

Basierend auf der Energieerhaltung und dem FOURIERSchem-Gesetz haben Kaselouris *et al.*^[7] folgende Gleichung für die Wärmeverteilung $Q(r, T)$ innerhalb eines mit einem ns-Laser bestrahlten Materials aufgestellt:

$$\rho(r, T)c_p(r, T)\frac{\partial T(r, T)}{\partial t} - \nabla[k(r, T)\nabla T(r, T)] + \rho(r, T)c_p(r, T)v_s\nabla T(r, T) = Q(r, T) \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet ρ die Dichte (Masse), r den Positionsvektor, c_p die spezifische Wärme (bei konstantem Druck), k die thermische Leitfähigkeit und v_s die Geschwindigkeit relativ zur Heizquelle. Da es sich um eine nichtlineare partielle Differentialgleichung handelt, wird die Gleichung üblicherweise mit Hilfe von numerischen Berechnungen durchgeführt.^[8]

Eine lokal stark erhöhte Temperatur kann ebenfalls zu einem direkten Verdampfen der Materie führen, wodurch ein Teil des bestrahlten Materials aus der Oberfläche herausgelöst wird. Dieser Prozess wird als Laserablation bezeichnet. Findet dieser Prozess unter der Oberfläche statt, wird das darüber liegende Material in fester und/oder flüssiger Phase ebenfalls aus der Oberfläche herausgeschleudert. Bei Laserbestrahlung unter hohen Pulsfluenzen (Energien pro Fläche) wird zusätzlich ein Plasma generiert.^[8]

Um eine Oberfläche nachhaltig durch Bestrahlung zu verändern, muss eine materialabhängige Schwellenenergie überschritten werden. Diese bestimmt, ab welcher Pulsfluenz die bisher beschriebenen Effekte auftreten. Bei der Betrachtung von Mehrpulsphänomenen muss die Variation dieser Schwellenenergie durch Oberflächenschäden berücksichtigt werden. Ausgehend von der inhärenten Nichtlinearität der vorher beschriebenen Effekte folgt eine starke Nichtlinearität der Oberflächenbearbeitung mit wiederholten Kurz- oder Ultrakurzpulsen. Die nicht-linearen Effekte überwiegen bei ps- und fs-Lasern, wodurch sehr scharfe Grenzflächen erzeugt werden können, während bei ns-Laser oft noch Übergänge in Form von kollateralen Oberflächenschäden beobachtet werden.^[5,6]

2.2 Laser-induzierte Selbstorganisation

2.2.1 Pulsed laser-induced dewetting

Eine Form der laser-induzierten Selbstorganisation von Materie ist die Puls laser induzierte Entnetzung (*PLiD*, engl.: *pulsed laser-induced dewetting*). Diese wird typischerweise an Metalldünnschichten durchgeführt, welche durch die Entnetzung in Metallnanostrukturen mit plasmonischen Eigenschaften umgeordnet werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in dem geringen technischen Aufwand und der nahezu unbegrenzten Flächen, auf welchen die Strukturen erzeugt werden können. Die Morphologie und Größe der Strukturen ist abhängig von den Bestrahlungsparametern wie Pulsdauer, -länge und -fluenz und den optischen und thermischen Eigenschaften des Metalls sowie des Substrats. In Abb. 2.4 sind alle relevanten Kenngrößen dargestellt.^[9]

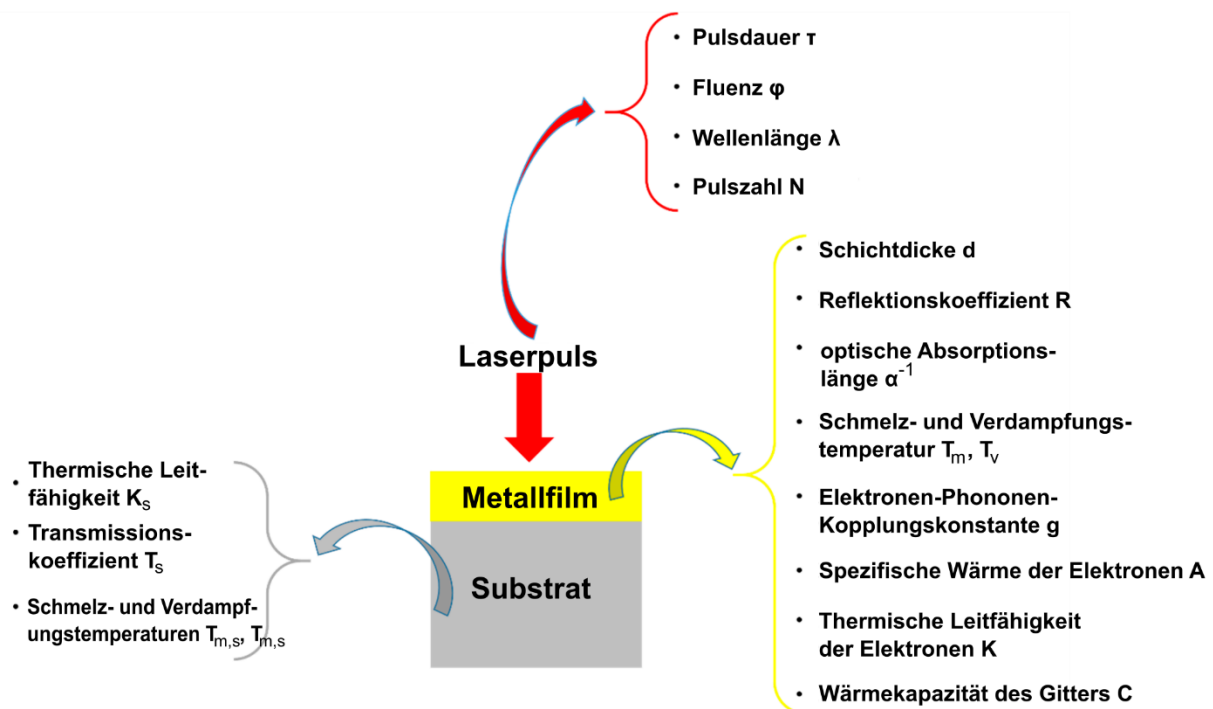


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines mit einem Laser bestrahlten Metalldünnschichtfilms und alle für eine Strukturierung relevanten physikalischen Kenngrößen. Übersetzt aus Ruffino *et al.*^[9]

Die Entnetzung wird initiiert, sobald die Laserfluenz den kritischen Punkt überschreitet, ab welchem die Metallschicht aufschmilzt und der Zerfall des geschlossenen Films hingehend zu Nanostrukturen energetisch begünstigt wird. Keimpunkte dieser Materialverschiebung sind Oberflächendefekte oder zufällige Dickenunterschiede der Metallschicht. In dickeren Regionen wird mehr Licht absorbiert, wodurch höhere lokale Temperaturen entstehen. An diesen

Stellen wird die initiale Schmelzfront der Entnetzung gebildet. Getrieben wird der Prozess durch die Oberflächenenergieminimierung, welche bei dünnen Schichten durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Kräfte innerhalb der Schmelze (des Volumens) überwiegt. Dieser Effekt ist umso stärker und verläuft folglich umso schneller, je höher die Oberflächenenergie zwischen dem Metall und dem Substrat und je niedriger die Oberflächenenergie zwischen dem Film und dem Medium ist. Durch eine Vielzahl wachsender Löcher verschmelzen diese miteinander, wodurch an den Kontaktpunkten filamentartige Nanodrähte entstehen. Bei weiterer Energieeinwirkung zerfallen diese Drähte aufgrund der Rayleigh-Plateau-Instabilität weiter zu Tröpfchen im Nanometerbereich.^[9,10] Dieser Prozess wurde von Rayleigh durch Halbzylinder mit einem Radius L beschrieben, in welchen sich sinusoidale thermische Perturbationen ausbilden. Die sich am schnellsten ausbildende Mode bestimmt dabei die Größe der sich bildenden Tröpfchen und somit nach dem Abkühlen die Größe der Nanopartikel. Die Wellenlänge dieser Mode folgt Gleichung (2.18):^[11]

$$\lambda = 2\pi L \quad (2.18)$$

Der Verlauf der Rayleigh-Plateau-Instabilität ist in Abb. 2.5 schematisch (a) und an einem Beispiel einer elektronenmikroskopischen Aufnahme bildlich (b) dargestellt. Der Verlauf einer Entnetzung kann in drei unterschiedliche Fälle unterteilt werden:^[9]

- i) Eine homogene Nukleation, bei welcher sich die Löcher zufällig bilden. Hier tritt keine charakteristische Längenskala auf.
- ii) Eine heterogene Nukleation, welche durch Defekte und Inhomogenitäten ausgelöst wird. In diesem Fall kann eine charakteristische Längenskala auftreten, welche sich nach der Anordnung und den Abständen der initialen Defekten richtet.
- iii) Hydrodynamische Dünnsfilminstabilitäten, welche z. B. über spinodales Entnetzen verlaufen, haben bestimmte Abstände und Größen der entstehenden Strukturen. Dieser Abstand hat in der Regel eine quadratische Abhängigkeit zur Schichtdicke ($\sim d^2$).^[12]

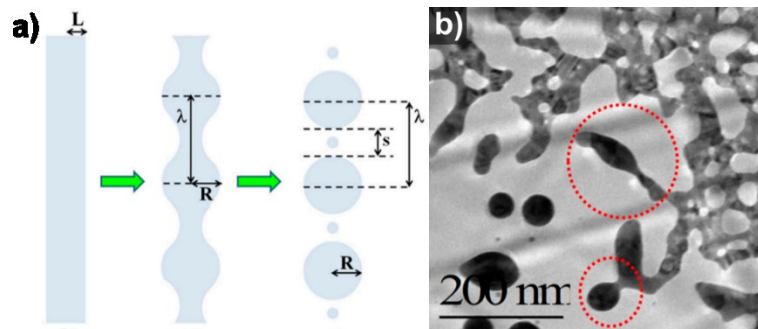


Abb. 2.5: Schematische Darstellung (a) und Beispiel (anhand einer elektronenmikroskopischen Aufnahme, b) des Verlaufs einer Rayleigh Plateau Instabilität.^[10]

Durch das Variieren der in Abb. 2.4 dargestellten Systemparameter können die Größe, Dichte und Verteilung der erzeugten Nanostrukturen kontrolliert werden. Henley *et al.*^[13] zeigen z. B., wie durch Variieren der SiO₂ Schichtdicke auf Silizium die Wärmeleitfähigkeit des Substrates stark variiert und folglich die Entnetzung eines Nickel-Dünnschichtes beeinflusst werden kann. Die Fluenz muss bei der Bestrahlung von Proben mit niedrigeren Oxidschichtdicken deutlich erhöht werden, um die Entnetzung des Metaldünnschichtes einzuleiten. Durch die dickere Oxidschicht wird die thermische Leitfähigkeit des Substrates signifikant verringert, wodurch die Hitze besser im Metaldünnschicht gehalten wird. Dies fördert sowohl das Schmelzen, als auch den Materietransport während des Entnetzens. In derselben Arbeit wird außerdem der Einfluss der Schichtdicke auf die Partikelgröße und -verteilung gezeigt. In Abb. 2.6 ist zu sehen, wie die Größe der Partikel mit zunehmender Schichtdicke steigt. Die benötigte Fluenz sinkt mit zunehmender Metallschichtdicke.

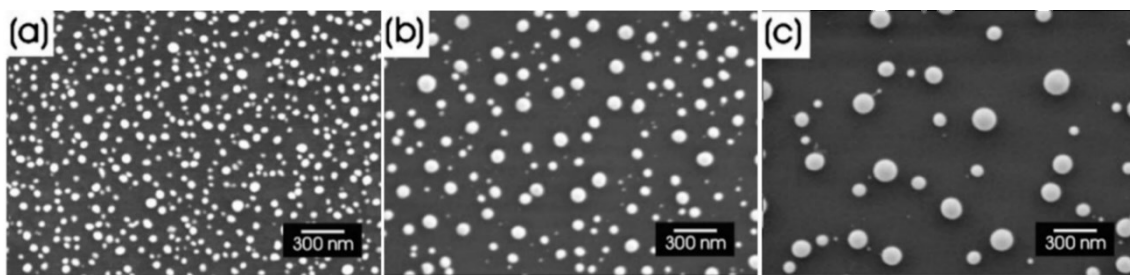


Abb. 2.6: Entnetzte Nickel-Dünnschichten verschiedener initialer Schichtdicken nach Bestrahlung ($\lambda = 248$ nm). (a) 6.5 nm, 200 mJ/cm², (b) 8.2 nm, 160 mJ/cm², (c) 11.5 nm, 140 mJ/cm².^[13]

Die elementare Zusammensetzung hat ebenfalls einen starken Einfluss auf den Entnetzungsprozess. Dabei spielen nicht nur die Absorptionen der einfallenden Laserstrahlung und die

Schmelz- und Verdampfungstemperaturen eine Rolle, sondern auch die Wechselwirkung zwischen Metall und dem Substrat. Henley *et al.*^[14] konnten in einer weiteren Arbeit die Stärke der Benetzung und somit die Verhältnisse der Oberflächenenergien unter anderem auf die Oxophilie, also der Oxidationsenthalpie $\Delta H_{f, ox.}$, zurückführen.

2.2.2 Kohärente Strukturen (LIPSS)

Laser induzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS, *engl.: laser-induced periodic surface structures*) können auf einer Vielzahl verschiedener Materialien (Metalle, Halbleiter, Dielektrika, Polymere, usw.) erzeugt werden. Dabei handelt es sich meistens um periodische Modulationen der Oberflächentopographie. Seltener sind jedoch auch Beispiele nahezu glatter Oberflächen mit periodischen Eigenschaften (z. B. der Reflektivität) bekannt. Es wird hauptsächlich zwischen Strukturen mit einer Periodizität nahe der Laserwellenlänge ($A > \lambda/2$), den LSFL (*engl.: low spatial frequency LIPSS*), und denen mit deutlich höheren Raumfrequenzen ($A < \lambda/2$), den HSFL (*engl.: high spatial frequency LIPSS*) unterschieden. In dieser Arbeit werden vor allem LSFL behandelt. Stark absorbierende Materialien, wie Metalle und Halbleiter, bilden Oberflächenstrukturen mit einer Periodizität nahe der Laserwellenlänge aus (LSFL-I, mit $A \sim \lambda$), wohingegen Dielektrika Oberflächenmodulationen in Abhängigkeit ihres Brechungsindex ausbilden (LSFL-II, mit $A \sim \lambda/n$). Heutzutage fokussiert sich die LIPSS-Forschung vorwiegend auf grundlegende Modellierungsansätze zur Vorhersage der physikalischen Struktureigenschaften und auf mögliche Anwendungsmöglichkeiten.^[15–17]

Zur theoretischen Beschreibung der Strukturentstehung werden sowohl Ansätze beruhend auf elektromagnetischen als auch auf hydrodynamischen Effekten betrachtet. Elektromagnetische Theorien beschreiben dabei vor allem die Verteilung der eingebrachten Energie, basierend auf Absorption und Streuung, während sich die hydrodynamischen Theorien eher mit der Beschreibung der Material-Umverteilung befassen. Je nach verwendetem System reicht für die Beschreibung der empirischen Ergebnisse eine der beiden Theorieklassen alleine aus. Oft wird jedoch eine Kombination beider Theorieklassen benötigt, um Modelle mit hinreichender Aussagekraft zu erstellen. Der Trend in der wissenschaftlichen Literatur tendiert in den letzten Jahren zu einer Konvergenz beider Ansätze zu Modellen, in welchen beiden Effekten parallel betrachtet werden. Eine Übersicht von verschiedenen Theorien ist in Abb. 2.7 auf einer Zeitskala hinsichtlich ihres Postulationsjahres zusammengefasst.^[18]

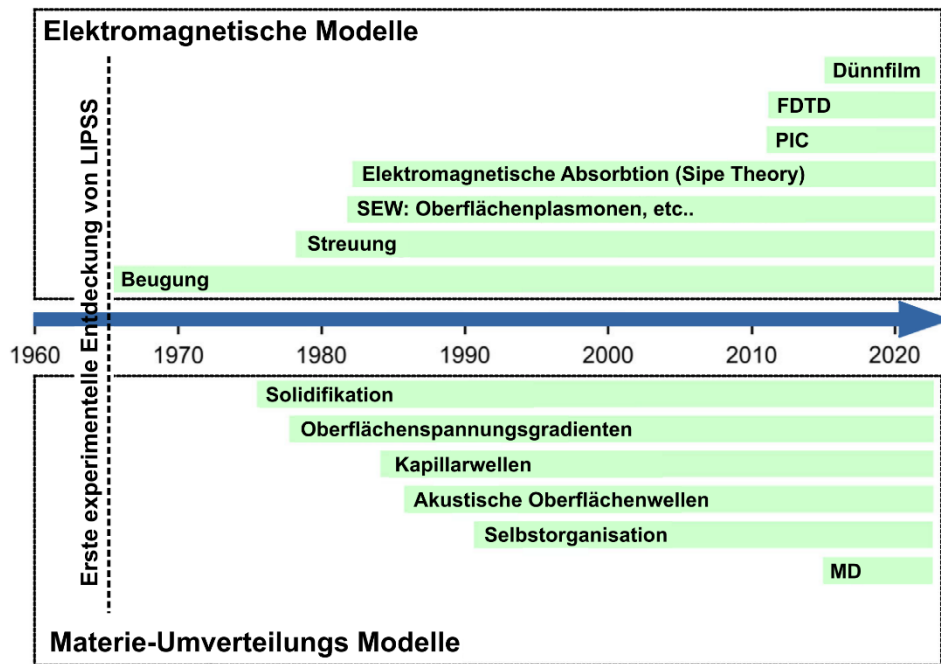


Abb. 2.7: Historische Zeitskala der Postulation von LIPSS Theorien basierend auf elektromagnetischen Effekten (oben) und Materie-Umverteilung (unten). Übersetzt aus Bonse und Gräf.^[18]

2.2.2.1 Modelle basierend auf elektrodynamischen Effekten

Eine der am weitesten verbreiteten LIPSS Theorien stammt aus den achtziger Jahren von Sipe *et al.* und wird meistens als Sipe-Theorie oder *Efficacy-Factor-Modell* bezeichnet.^[19] Diese Theorie geht von den MAXWELL Gleichungen aus und wird im Frequenzraum beschrieben. Sie beschreibt die Dichte des polarisierten elektrischen Feldes innerhalb einer rauen Oberfläche. Diese raue Oberfläche wird als *selvedge region* benannt, bei welcher eine Rauigkeit deutlich kleiner als die Laserwellenlänge vorausgesetzt wird. Dabei werden Wellenvektoren k ($= 2\pi/\lambda$) elektromagnetischer Wellen sowohl als Funktion von Materialeigenschaften, wie der Oberflächenrauigkeit und dielektrischen Permittivität ϵ , als auch des Lasers, wie der Wellenlänge, der Polarisation und des Einfallswinkels, erhalten. Die resultierende inhomogene Verteilung der optischen Energie wird mit Hilfe von Gleichung (2.19) beschrieben:

$$\text{Absorbtion} \sim \eta(k) \cdot |b(k)| \quad (2.19)$$

Dabei beschreibt η den Effizienzfaktor (*efficacy factor*), mit welchem die elektromagnetische Strahlung absorbiert wird. Der skalare Faktor b beschreibt die Oberflächenrauigkeit, welcher typischerweise als Näherung aus einer flachen Funktion homogen verteilter Frequenzen

besteht. Im Gegensatz zu b besitzt η klar definierte Maxima, welche die resultierende Periodizität Λ bestimmen. Beim Eintreffen einer Vielzahl aufeinanderfolgender Pulse werden für b ebenfalls graduell stärker werdende Peaks ausgebildet, welche den typischen positiven Rückkopplungs-Mechanismus von LIPSS abbilden. Dieses Feedback ist jedoch nicht implizit in der Theorie erhalten und muss durch iteratives Anwenden des Modells simuliert werden.

Wird die Sipe-Theorie auf stark absorbierende Materialien angewendet, werden zwei starke sichelförmige Signale im Frequenzraum erhalten, welche LSFL-I repräsentieren.^[20] Die erhaltenen Frequenzen sind senkrecht zur Laserpolarisation ausgerichtet und die Periodizität entspricht näherungsweise der Anregungswellenlänge. Bei plasmonisch aktiven Materialien sind die Maxima in η stark ausgebildet. Experimentell werden dadurch gut ausgebildete, homogene LIPSS erwartet. Für transparente Materialien werden Periodizitäten parallel zur Laserpolarisation (LSFL-II) mit einem Betrag von $\Lambda_{LSFL-II} \sim \lambda/\varepsilon' = \lambda/n$ vorhergesagt. In dieser Theorie werden diese auf sogenannte *radiation remnants* (RR) zurückgeführt.^[21] Diese stammen von nichtspezifischen elektromagnetischen Moden nahe der Oberflächenrauigkeit und erlauben den Energieeintrag in das Material. In Abbildung 2.8 ist das berechnete Maximum des Effizienzfaktors fiktiver Materialien gegen den Brechungsindex n aufgetragen.

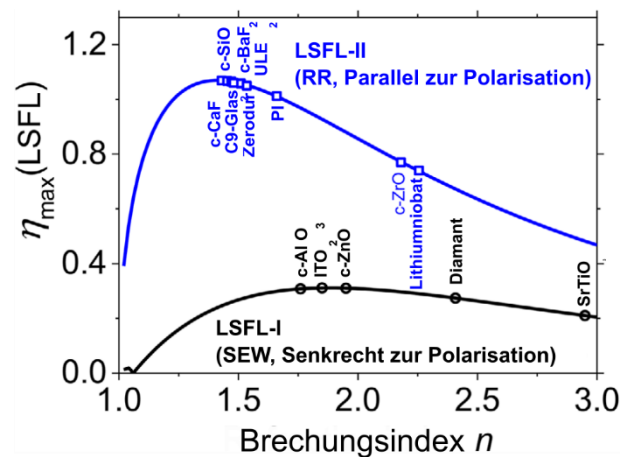


Abb. 2.8: Maxima des *efficacy-factor* η_{max} berechnet für verschiedene Brechungsindizes n bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm. Die blaue Linie gilt für schwach absorbierende und die schwarze Linie für stark absorbierende Materialien. Übersetzt aus Bonse und Gräf.^[18]

Aus dem Vergleich beider Kurven in Abb. 2.8 ist zu sehen, dass die Sipe-Theorie bei gleichem Brechungsindex einen höheren Effizienzfaktor und somit Energieeintrag für LSFL-II vorher-sagt. Dies gilt vor allem bei niedrigen Brechungsindizes und kann experimentell beobachtet werden.^[22–25] Ein weiterer wichtiger Effekt, der bei der Anwendung der Sipe-Theorie, aber

auch bei anderen LIPSS-Modellen, betrachtet werden muss, ist die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Substrats durch die Lasereinstrahlung. Durch gepulste, hochenergetische Strahlung werden Energiedichten erreicht, bei welchen eine transiente Metallisierung der Oberfläche vorliegt. Während dieses Zustands können z. B. SPP auch auf Halbleitern und Dielektrika angeregt werden. Bonse *et al.* haben die Sipe-Theorie um diesen Intrapulseffekt erweitert und konnten zeigen, dass durch diese optische Anregung der Effekt der RR-Strahlung verringert oder komplett unterdrückt wird.^[26,27] Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, handelt es sich bei SPP um evaneszente, elektromagnetische Oberflächenwellen (SEW, *engl.: surface electromagnetic waves*), welche sich an Metall/Dielektrika Grenzflächen ausbreiten. Durch die Interferenz mit dem einstrahlenden Laserlicht bilden sich periodische Energiemodulationen aus. Diese inhomogene Energieverteilung führt unter anderem zur lokalen Ablation und modulierten Oberflächenspannungsenergien, wodurch die Topographie der Oberfläche verändert wird. In Abb. 2.9 ist der Prozess schematisch dargestellt.

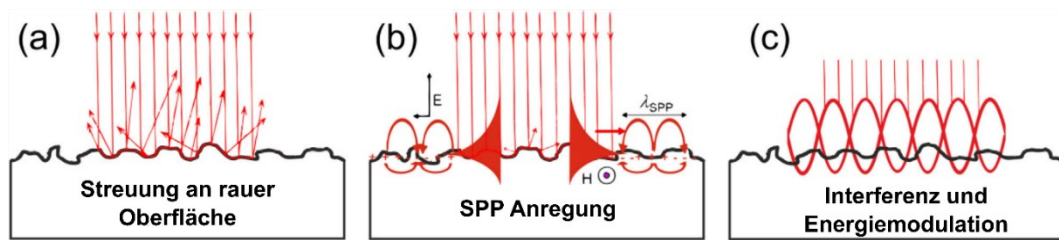


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Anregung von SPP auf einer rauhen Oberfläche und der sich ausbildenden periodischen Energieverteilung. Übersetzt aus Florian *et al.*^[28]

Durch die in Abb. 2.9 dargestellten, durch Interferenz induzierten, Strukturen wird die Wechselwirkung des Laserlichts mit der Oberfläche verändert. Dies führt nach mehreren Pulsen, also Durchläufen des Rückkopplungs-Mechanismus, zur Selektion einer bestimmten Raumfrequenz. Die Periodizität der erzeugten Strukturen entspricht der Wellenlänge der SPP aus Gleichung (2.13).^[29]

$$\Lambda_{LSFL-I} = \Lambda_{SPP} \quad (2.20)$$

Aufgrund der Bedingung einer minimalen Oberflächenrauigkeit, welche gegebenenfalls erst durch laser-induzierte Oberflächenschäden auftritt, und der möglichen optischen Metallisierung von Dielektrika und Halbleitern, wird ein Energie-Schwellenwert eines einzelnen Pulses vorausgesetzt. Diese Annahme passt zur experimentellen Beobachtung, dass LIPSS verstärkt

knapp über der Schwellenenergie für Oberflächenschäden ausgebildet werden. Als Konsequenz aller aufgezählten Effekte sollte bei der Berechnung der Periodizität von laser-induzierten Strukturen darauf geachtet werden, dass Gleichung (2.20) streng genommen nicht für Strukturen gilt, welche mit einer hohen Pulszahl erzeugt wurden.^[18] Einflüsse des Einstrahlungswinkels und der dadurch entstehenden Unterscheidung zwischen s- und p-polarisiertem Licht (senkrecht und parallel zur Oberfläche) werden hier nicht weiter diskutiert, da in dieser Arbeit ausschließlich mit einem Einstrahlungswinkel θ von 0° gearbeitet wurde. Nähere Informationen dazu finden sich z. B. in Akhmanov *et al.*^[30]

Mit der Finite-Differenzen-Methode (*FDTD*, engl.: *finite difference time domain*) lassen sich die dynamischen Veränderungen der Oberfläche besser beschreiben als mit den bisher vorgestellten statischen Gleichungen. Dabei werden für bestimmte geometrische Randbedingungen die MAXWELL-Gleichungen numerisch gelöst.^[31] Durch die Modellierung einer zufällig verteilten Rauigkeit einer Oberfläche und einer kohärenten, kurz gepulsten Lichtquelle, wird die Streuung, Brechung und Reflektion elektromagnetischer Wellen berechnet. Im Vergleich zur Sipe-Theorie werden auch Effekte tieferer Schichten berücksichtigt, welche sich nicht in direkter Nähe zur *selvedge region* befinden. Mit Hilfe der FDTD-Methode können außerdem dynamische Materialsysteme untersucht werden, wie von Florian *et al.*^[32] am Beispiel einer oxidationsanfälligen CrN Keramikschiicht gezeigt wurde. Aus den Arbeiten von Skolski *et al.*^[33] und Déziel *et al.*^[34] können eine Vielzahl von LIPSS Typen nach ihrer Entstehungsursache klassifiziert werden. Darunter zählen die Typ-d LIPSS (analog zu den LSFL-II), die Typ-s LIPSS (analog zu den LSFL-I), die Typ-m LIPSS (Mischung aus den vorherigen), die Typ-r LIPSS (bestimmt durch die Oberflächenrauigkeit, HSFL-I) und die Typ-g LIPSS (Periodizität im supra-Wellenlängen Bereich, auch Gräben genannt). Zhang *et al.*^[35] haben zusätzlich den Typ-2s beschrieben. Dieser Typ kommt zeitgleich mit dem Typ-s vor, besitzt aber exakt die halbe Wellenlänge. Diese LIPSS entstehen durch die Feldverteilung resultierend aus der Wechselwirkung des eintreffenden Lichts mit bereits bestehenden LSFL-I (Typ-s) LIPSS. In Tabelle 2.1 sind alle erwähnten LIPSS Typen zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Klassifikation und Eigenschaften verschiedener LIPSS-Typen. Die gestrichelten Linien entsprechen den Raumfrequenzen $|k| = \frac{\lambda}{\Lambda} = 1$ und $|k| = \lambda/\Lambda = n$. In Anlehnung an Bonse und Gräf.^[18]

Typ	Ursprung	Orientierung	Periodizität	Fourierraumdarstellung	Materialien
LSFL-I (Typ-s)	SEW, SPP	\perp	$\approx \lambda$		Metalle, Halbleiter
LSFL-II (Typ-d)	RR	\parallel	$\approx \lambda/n$		Halbleiter, Dielektrika
LSFL (Typ-m)	RR	\parallel	$\approx \lambda$		
HSFL-I (Typ-r)	Nahfeld, Streuung	\perp	$\approx \lambda/2n$		Halbleiter, Dielektrika
LSFL-I gespalten (Typ-2s)	SEW, SPP	\perp	$\approx \lambda/2$		Metalle, Halbleiter
Gräben (Typ-g)	Streuung	\parallel	$> \lambda$		Metalle, Halbleiter

Die Hauptkritikpunkte der Sipe-Theorie bestehen in der Bedingung der geringen Tiefe der Oberflächenrauigkeit (im Verhältnis zur Laserwellenlänge, $\ll \lambda/2\pi$) und dem Strukturfaktor s und dem Füllungsfaktor F , welche für jede Oberfläche statisch angepasst werden müssen und somit das Modellieren von mehreren Pulsen erschweren. FDTD Simulationen erlauben im Vergleich eine sehr gute Berechnung der elektromagnetischen Feldverteilungen an beliebigen rauen Oberflächen. Allerdings müssen hierbei alle physikalischen Effekte mit modelliert werden, um akzeptable Ergebnisse zu erhalten. Als Konsequenz müssen die Ergebnisse aus solchen numerischen Berechnungen immer mit Bedacht interpretiert werden und die Modellierungen sind sowohl rechen- als auch zeitintensiv.^[18]

2.2.2.2 Modelle basierend auf Materie-Umverteilung

Während die auf elektromagnetischen Effekten basierenden Modelle die laser-induzierten Energiemodulationen gut beschreiben, müssen sie mit Materie-Umverteilungsmodellen kombiniert werden, um LIPSS zu beschreiben, welche nicht durch reine Ablation des Substrats an den höchsten lokalen Energiemaxima entstehen. Als Ursachen werden unter anderem Phasenübergänge, hydrodynamische Effekte, Defektakkumulation und Diffusion betrachtet. Die unterschiedlichen Betrachtungen basieren alle auf lokalen Gradienten und einer ausreichend langer Anregung und folglich Mobilität des Substrats. Dazu werden entweder ausreichend lange Pulsdauern oder die Effekt-Akkumulation mehrerer Pulse verwendet. Die meisten hydrodynamischen Theorien gehen von einer geschmolzenen Phase des Substrates aus, welche sich wegen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung innerhalb eines Temperaturgradienten mit Hilfe des MARANGONI-Effektes bewegt.^[18] Die Bewegung der flüssigen Phase mit einer Geschwindigkeit \vec{u} kann mit Hilfe der Navier-Stokes Gleichungen (2.21) beschrieben werden.^[36]

$$\frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)(\rho\vec{u}) + (\rho \cdot \vec{u})\nabla \cdot \vec{u} = -\nabla P + \mu\nabla^2\vec{u} + \frac{1}{3}\mu\nabla(\nabla \cdot \vec{u}) \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt ρ die Massen-Dichte und μ die dynamische Viskosität der flüssigen Phase. P beschreibt den Druck, welcher unter anderem durch Elektronen- und Gittereffekte entsteht. Zusammen mit der Kontinuitätsbedingung aus Gleichung (2.22) kann die Bewegung der Flüssigkeit numerisch berechnet werden.

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V \vec{u}) = 0 \quad (2.22)$$

V stellt den bewegbaren Volumenanteil dar und nimmt folglich einen Wert zwischen null und eins an.

Durch das Kombinieren, z. B. von 3D-FDTD, dem Lösen von MAXWELL Gleichungen und der Betrachtung von Wärmetransport- und den hydrodynamischen Effekten können experimentell nanostrukturierte Systeme am Computer gleichartig simuliert werden.^[36,37] In den Simulationen wurde herausgefunden, dass an Oberflächendefekten hohe Verstärkungen der elektromagnetischen Feldstärken erzeugt werden und dadurch Verdünnungswellen und lokale Temperaturerhöhungen entstehen können. Die dünne Schmelzschicht ist folglich destabilisiert und es können sich MARANGONI-Strömungen ausbilden. Die Laserpolarisation hat einen Einfluss auf die Feldstärkenverteilung und folglich auch auf die Richtung des Materieflusses. Falls keine Vorzugsrichtung vorgegeben wird, sind quasi-hexagonale Konvektionszellen zu erwarten.^[37] Analog dazu hängt die sich ausbildende Periodizität in einem System ohne vorgegebene Wellenlänge nur von der Wachstumsrate dieser Instabilitäten ab, welche durch die temperaturabhängige Oberflächenspannung $\sigma(T)$ und Viskosität $\mu(T)$ bestimmt wird. Folglich ist die Periodizität der periodischen Strukturen eine Funktion der Temperatur und der Schichtdicke und kann somit Werte von einem Bruchteil (HSFL) oder einem Vielfachen (Typ-g) der typischen Anregungswellenlängen annehmen.^[38,39]

Die Hauptschwächen der hydrodynamischen Theorien bestehen folglich darin, dass sie für die meisten laserstimulierten Systeme mit elektromagnetischen Theorien kombiniert werden müssen, um die gemessenen Periodizitäten zu erklären. Außerdem ist die starke Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannungseffekte und der Viskosität und die dadurch ausgelöster Materiebewegung eine Herausforderung bei der Durchführung von Simulationen. Die Temperatur ist bei Licht-Materie-Wechselwirkungen kurzer Pulszeiten eine zeitlich und räumlich sehr dynamische Größe, die in den Berechnungen entsprechend angepasst werden muss. In Tabelle 2.2 sind verschiedene LIPSS Entstehungstheorien dargestellt und deren Erklärungsfähigkeiten (\checkmark = Erklärung möglich, \times = Erklärung nicht möglich) für verschiedene Effekte/Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 2.2: Vergleich alleinstehender LIPSS Entstehungstheorien und deren Erklärungsfähigkeit verschiedener Effekte. Übersetzt aus Bonse und Gräf.^[18]

LIPSS Theorie	Sipe	SPP	FDTD	Hydro- dynamisch	Selbst- organisation
Analytisch	✓	✓	✗	✓	✗
Numerisch	✗	✗	✓	✓	✓
Intra-Puls- Feedback	✗	✓	✓	✗	✗
Inter-Puls- Feedback	✗	✗	✓	✓	✓
2D	✓	✓	✓	✓	✓
3D	✗	✗	✓	✓	✓
Oberfläche	✓	✓	✓	✓	✓
Volumenmaterial	✗	✗	✓	✓	✓
Rechenressourcen	niedrig	niedrig	hoch	mittel bis hoch	hoch

2.2.2.3 LIPSS Erzeugung mit zirkularer Polarisation

Bisher wurden fast ausschließlich Strukturklärungen für eindimensionale LIPSS (LSFL, 1D-LIPSS) beschrieben, welche durch linear polarisiertes Licht erzeugt werden. Seit einigen Jahren wird jedoch auch aktiv an der Erzeugung von zweidimensionalen periodischen Oberflächenstrukturen (2D-LIPSS) geforscht. Diese werden entweder mit mehreren Pulsen unterschiedlicher (z. B. gekreuzter) Polarisation^[40–42] oder durch Laserpulse mit zirkularer Polarisation^[43–45] erzeugt. Die dabei wirkenden Kräfte sind mit den bei linearer Strahlung vorliegenden Kräften identisch, allerdings liegt keine durch die Laseranregung inhärente Vorzugsrichtung vor. Im Vergleich zu den typischen sichelförmigen Vorzugsrichtungen, welche bei linearer Polarisation im Fourierraum zu erwarten sind, ist lediglich eine Vorzugsfrequenz zu sehen. Dies äußert sich in einer isotropen, radialen Verteilung, also einem Kreis im Fourierraum (Abb. 2.10).^[20]

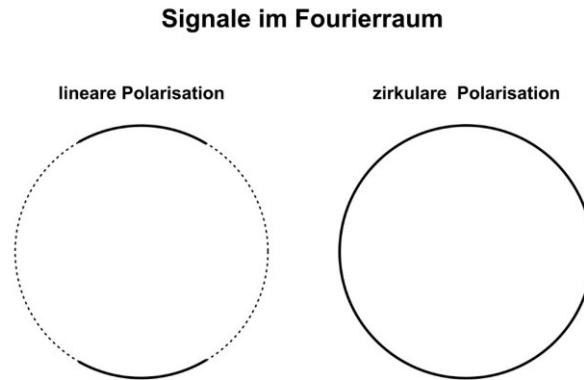


Abb. 2.10: Vergleich der Fernfeld Beugungsmuster (Frequenzverteilung) bei Verwendung von linearer (links) und zirkularer (rechts) Polarisation.

Die Ausrichtung und Selektion des sich bildenden Oberflächenmusters hängt folglich von den Eigenschaften des Substrats und gegebenenfalls der Schreibrichtung des Lasers ab.^[43,46] Die Periodizität der Strukturen besitzt dieselben Abhängigkeiten wie bei 1D-LIPSS. Dies unterscheidet diese Strukturen von anderen selbstorganisierten, zweidimensionalen Strukturen, welche sich z. B. durch eine thermische Entnetzung eines Dünnsfilms oder alleine aufgrund von Bernard-Konvektion ausbilden.^[47]

2.3 Zinkoxid: Eigenschaften, Strukturtypen und Synthese

Im ersten Schritt zur Entwicklung neuer Materialien, z. B. für opto-elektronische Anwendungen, müssen die physikalischen Eigenschaften der Materialien erst ermittelt und anschließend grundlegend verstanden werden, um Kenngrößen anwendungsspezifisch verändern zu können. Dabei spielen sowohl die Struktur, die Morphologie und auf der Nanoskala die Größe vor allem bei Festkörpern eine bedeutende Rolle. In der Halbleiterforschung wird momentan Zinkoxid (ZnO) große Beachtung geschenkt, welches bereits in diversen Bereichen wie der UV-Absorption (z. B. Sonnencremes),^[48] der Photokatalyse,^[49] und als antibakterielle Substanz^[50] Anwendung findet. Aufgrund seiner großen Bandlücke (~ 3.4 eV)^[51] und seines langlebigen Exzitons (60 meV),^[52] bleibt ZnO vor allem für opto-elektronische Anwendungen sehr interessant.

Die Kristallstruktur hat bei Festkörpern einen großen Einfluss auf ihre Anwendungsmöglichkeiten und ist vor allem für das Bulkmaterial (Volumenmaterial) maßgeblich die physikalischen Eigenschaften verantwortlich. So sind auch beim Zinkoxid einige Eigenschaften das Resultat seiner Wurtzit-Struktur, welche aufgrund ihres fehlenden Symmetriezentrums z. B. piezoelektrische Effekte zulässt.^[53] Die Kristallstruktur von ZnO ist in Abb. 2.11 dargestellt.

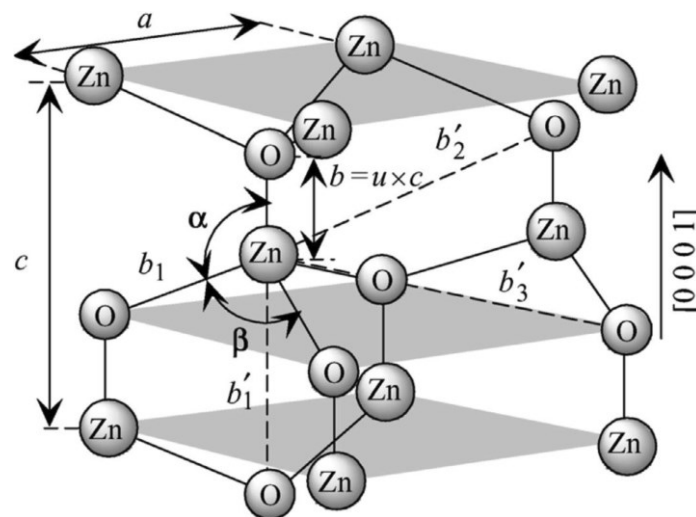


Abb. 2.11: Schematische Darstellung einer ZnO-Wurtzit-Struktur mit „a“ in der basalen Ebene und „c“ in der basalen Richtung.^[54]

Die Wurtzit Struktur kann als zwei ineinander liegende hexagonale dichteste Packungen (hcp) von Zn^{2+} und O^{2-} verstanden werden. Die Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) sind jeweils von vier positiv geladenen Zn^{2+} Kationen umgeben. Dabei ist die $[0001]$ -Ebene polar geladen, während die

$[2\bar{1}\bar{1}0]$ - und $[01\bar{1}0]$ - Ebenen keine Polarität aufzeigen.^[55] In Tabelle 2.3 sind einige Kenngrößen sowie die resultierende physikalische Eigenschaften der ZnO-Struktur zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Gitterkonstanten und physikalische Eigenschaften der ZnO-Wurtzit-Struktur.^[54]

Parameter	Werte
Gitterkonstanten	$a = b = 0.32495 \text{ nm}$ und $c = 0.52069 \text{ nm}$
Schmelzpunkt	1975 °C
Dichte	5.6 g/cm ³
Brechungsindex	2.01
Bandlücke	3.4 eV
Exziton Bindungsenergie	60 meV

Halbleitereigenschaften können in intrinsische und extrinsische Eigenschaften unterteilt werden. Intrinsische Eigenschaften entstehen durch die Interaktion zwischen Elektronenlöchern im Valenzband und Elektronen des Leitungsbandes, sowie durch Coulomb-Effekt induzierte Exzitone. Extrinsische Eigenschaften werden durch Dotierung und Defekte bestimmt.^[55]

2.3.1 Morphologie von ZnO Nanostrukturen

Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Veränderung der physikalischen Eigenschaften eines Materials besteht in der Änderung seiner Morphologie. Dies gilt vor allem für Nanostrukturen, bei denen die Eigenschaften mit abnehmender Größe zunehmend von der Morphologie und Größe abhängen. ZnO bildet eine große Vielfalt an verschiedenen Morphologien, wie Nanosphären, -säulen, -röhrchen, -bänder, -spiralen, -blumen, -käfige, usw. aus.^[56] In Abb. 2.12 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme jeweils eines Beispiels von null-, ein-, zwei- und dreidimensionalen Zinknanostrukturen dargestellt. Jede Nanostruktur weist dabei charakteristische Eigenschaften auf. Nanopartikel können beispielsweise als *Quantum Dots* eingesetzt werden und zeigen übliche optischen Eigenschaften dieser Materialklasse auf.^[57] Nanosäulen werden beispielsweise als Laser^[58] oder Transistormaterialien^[59] eingesetzt, während Nanobänder erfolgreich als Gassensoren^[60] getestet werden konnten. In dieser Arbeit wurden Nanodrähte, Nanosäulen und Nanobänder hergestellt.

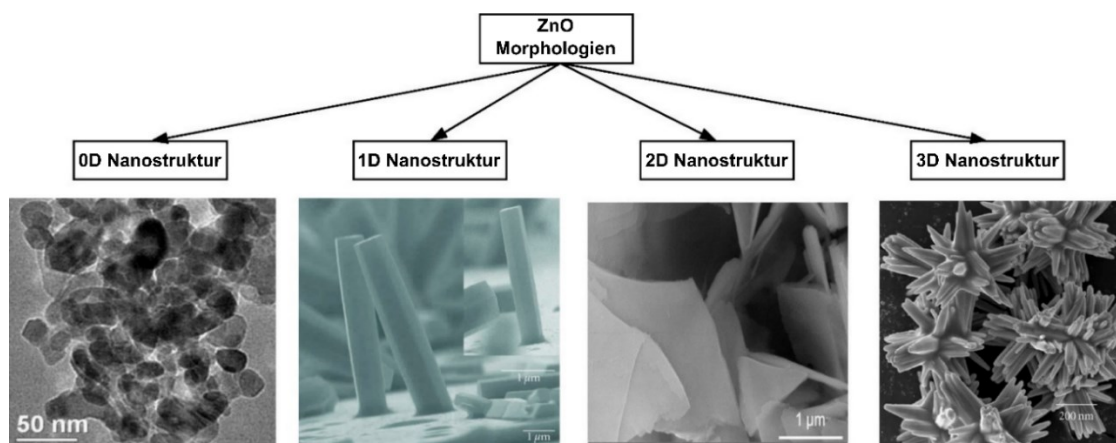
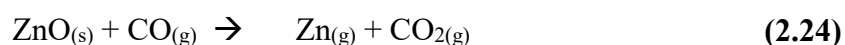


Abb. 2.12: Elektronenmikroskopische Aufnahme jeweils einer null-, ein-, zwei- und dreidimensionalen Zinkoxid-nanostruktur (von links nach rechts). Übersetzt aus Qin *et al.*^[61]

2.3.2 ZnO Synthese und Wachstumsmechanismus

Das Wachstum von ZnO Nanostrukturen kann sowohl nasschemisch,^[62,63] als auch mit Trockenmethoden^[64–66] erreicht werden. Die nasschemischen Methoden haben dabei den Vorteil, dass sie unter niedrigeren Temperaturen erfolgen und somit eine Vielfalt an verschiedenen Substraten zulassen.^[61] Die trockene ZnO Synthese ist jedoch deutlich besser kontrollierbar und produziert sehr wenig bis keinen Chemikalienabfall. Trockene ZnO Synthesen erfolgen über die Gasphase. Hierzu werden entweder die metall-organische chemische Gasphasenabscheidung (MOVCD, *engl.: metal organic chemical vapor deposition*)^[67] oder eine thermisch chemische Gasphasenabscheidung (t-CVD, *engl.: thermal chemical vapor deposition*) angewendet. Aufgrund seiner Einfachheit wird üblicherweise der t-CVD Prozess angewandt. Hierbei wird das Substrat zusammen mit einer Zn-Quelle in einen Röhrenofen gelegt und auf die benötigte Prozesstemperatur geheizt. Diese Temperatur hängt von der gewählten Zinkquelle ab und beträgt beispielsweise bei einer Kombination aus Zink und Kohlenstoff (1 gw.%) über 950 °C. Das Wachstum der ZnO Nanostrukturen erfolgt über eine Gas-zu-Festkörper (VS, *engl.: vapour solid*) oder eine Gas-zu-Flüssigphase-zu-Festkörper (VLS, *engl.: vapour liquid solid*) Reaktion.^[64] Welche Reaktion das Wachstums dominiert und somit die Morphologie bestimmt, wird von den vorliegenden Prozessparametern wie Temperatur^[68,69] und Reaktionsgasgemisch^[70,71] bestimmt. Gleichung (2.23) und (2.24) beschreiben die für die Zinkgasgenerierung zuständigen carbothermische Reaktionen an der Quelle.



Die entstehenden Reaktivgase werden durch ein inertes Transportgas (z. B. Argon) zum Substrat befördert.

- ❖ Der **VS-Mechanismus** beruht auf der Nukleation der Gasphasenspezies an einem energetisch bevorzugten Nukleationskeim. Die Nukleationskeime können dabei z. B. aus nanoskaligen Edelmetallpartikeln oder aus Oberflächendefekten/-rauigkeiten bestehen.^[72] Im Fall von ZnO-Nanostrukturen kann die Nukleation aus nachträglich an der Oberfläche oxidierendem Zink oder direkt aus ZnO bestehen. Dieses bildet sich durch zusätzlichen Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid/-monoxid schon während des Transports von Quelle zu Substrat. Die bereits beschriebene anisotrope Wurtzit-Struktur weist starke Differenzen der Oberflächenenergie zwischen verschiedenen Kristallebenen auf. Dadurch wird das Wachstum entlang der [0001]-Ebene stark bevorzugt und folglich das Wachstum stark anisotroper bis quasi-eindimensionaler ZnO-Strukturen gefördert.^[73]

- ❖ Der **VLS-Mechanismus** beruht auf dem Lösungsverhalten von Zink in verflüssigter Edelmetalltropfen,^[65] welche sich auf der Substratoberfläche befinden. Typischerweise werden hierfür Edelmetall-Katalysatoren direkt auf der Oberfläche aufgebracht oder durch thermische Entzersetzung aus einer Metallschicht erzeugt. Ist das Substrat hohen Temperaturen ausgesetzt, kann sich das in der Gasphase befindende Zink in den verflüssigten Partikeln lösen. Wird die Löslichkeitsgrenze des Zinks in der Metallphase erreicht, beginnt eine Präzipitation und Oxidation von Zink am unteren Ende des flüssigen Partikels, also an der Partikel/Substrat-Grenzfläche.^[64] Bei fortlaufendem Wachstum dieses Keims wird der flüssige Katalysatortropfen von der Oberfläche abgelöst, wodurch das Wachstum einer Nanosäule oder eines Nanohärchens induziert wird. Das Wachstum läuft in eindimensionaler Richtung solange weiter, bis die Wachstumsbedingungen unterbrochen werden oder der Katalysator aufgebraucht ist (z. B. durch Verdampfen oder Verunreinigung).

In Abb. 2.13 sind die beiden Wachstumsmechanismen schematisch dargestellt. In der Realität stehen beide Wachstumsarten in Konkurrenz und spielen gleichzeitig eine Rolle. Die relative Dominanz der Mechanismen wird dabei durch die Wachstumsbedingungen gesteuert. Der VS-Mechanismus verläuft in der Regel jedoch etwa 10- bis 100-mal langsamer ab als der VLS-Mechanismus.^[64,74]

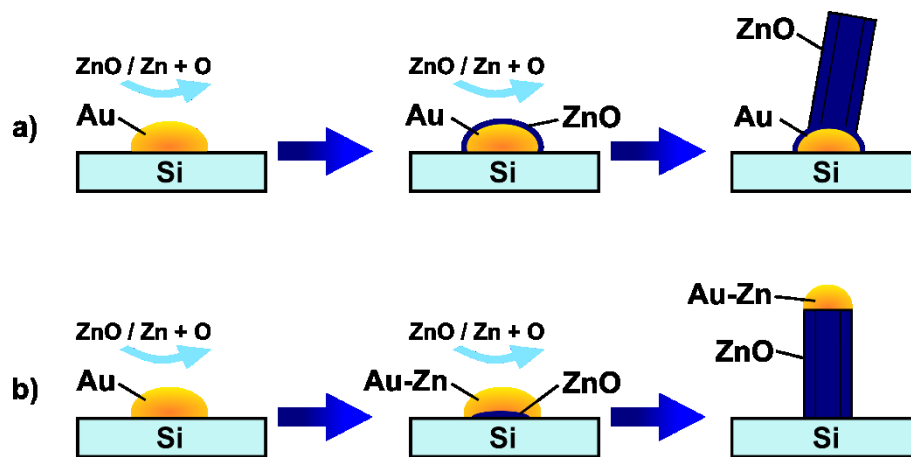


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des VS- (a) und VLS- (b) Wachstumsmechanismus von ZnO-Nanostrukturen. Au-Zn beschreibt dabei die Legierung aus Gold und Zink.

Die zwei wichtigsten Reaktionsparameter zur Beeinflussung des Systems hinsichtlich zum VS- oder VLS-Mechanismus sind die Temperatur des Substrats und die Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches. Da beim VLS-Mechanismus das Metallnanopartikel in flüssiger Phase vorliegen muss, setzt dieser Prozess eine minimale Reaktionstemperatur voraus. Darüber hinaus beeinflusst die Temperatur ebenfalls den Dampfdruck und somit die chemischen Gleichgewichte an der Katalysator/Gas-Grenzfläche, wodurch ebenfalls der Reaktionsmechanismus beeinflusst wird. Der Dampfdruck ist gleichermaßen von der Entstehungsgeschwindigkeit der reaktiven Spezies an der Quelle und dem Glasfluss abhängig. Als weiterer entscheidender Reaktionsparameter können Reaktionsgase wie Sauerstoff zu dem Gasgemisch hinzugegeben werden.^[62,63] Dadurch verändert sich sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit der carbothermische Reaktion an der Quelle, als auch das Verhältnis zwischen Zink (oder Zinkoxid) und oxidierenden Spezies wie Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlenstoffdioxid an der Substratgrenzfläche. Durch diesen Zusammenhang und die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Prozessparameter müssen die Reaktionsbedingungen für jedes Reaktionssystem angepasst werden.^[68,74,75]

3. Kumulative Ergebnisbeschreibung

Im folgenden Kapitel sollen die im Rahmen dieser Dissertation entstanden und vorab veröffentlichten Forschungsergebnisse zusammenfassend vorgestellt werden. Dabei soll der konzeptionelle Zusammenhang aller Arbeiten hervorgehoben werden. Der Kernpunkt der durchgeführten Untersuchungen liegt in der Generierung von Nanostrukturen aus metallischen Dünnschichten auf Silizium. Anschließend wird als deutlich verschiedenes Material, und erstmals für diese Materialklasse, die Strukturierung einer metall-organischen Dünnschicht vorgestellt und mit den vorherigen Ergebnissen verglichen. In einem weiteren Schritt wird die Verwendung der erzeugten Gold-Nanostrukturen als Katalysator für das Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen untersucht. Dieser Prozess basiert folglich auf einer indirekten Synthese der finalen Strukturen, weshalb die Arbeit in folgende Kategorien unterteilt werden kann:

1. (Direkte) Laser-induzierte Nanostrukturierung von Dünnschichten
2. (Indirekte) Synthese von Nanostrukturen durch laser-generierte Katalysatoren

In dem ersten Unterkapitel wird eine Oberfläche durch die Bestrahlung von zirkular polarisierten Laserpulsen strukturiert. Dabei können zeitgleich chemische Umwandlungen und Reaktionen der strukturierten Dünnschichten erfolgen, es handelt sich dennoch um einen einzigen Prozessschritt. Im zweiten Kapitel werden solche Strukturen in einem Folgeverfahren als Grundlage für das Wachstum von Zinkoxid verwendet. Die Gliederung kann folglich auch als eine Unterteilung basierend auf der, zur Generierung von Nanostrukturen erforderlichen, Anzahl von Prozessschritten betrachtet werden.

3.1 Laser-induzierte Nanostrukturierung von Dünnschichten

Aufgrund der zentralen Rolle als Trägermaterial für sämtliche nanostrukturierten Dünnschichten wird in einem ersten Schritt der Einfluss bewegter, zirkular polarisierter Laserpulse auf das Silizium-Substrat selbst untersucht. Diese Ergebnisse sind elementar für alle weiteren Betrachtungen und beschreiben, ob das Si-Substrat als inert angesehen werden darf oder einen wesentlichen Einfluss auf die Selbstorganisationsprozesse hat. Anschließend wird die Komplexität des Systems graduell erhöht und der Einfluss der zusätzlichen Parameter auf die laser-induzierte Selbstorganisation untersucht. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden unter Verwendung verschiedener Lasertypen mit spezifischen Eigenschaften durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, erfolgte die Nanostrukturierung durch das in Abb. 3.1 schematisch dargestellte Lasersystem. Die zur Erstellung ausgedehnter Felder angewandte Rasterstrategie ist ebenfalls dargestellt.

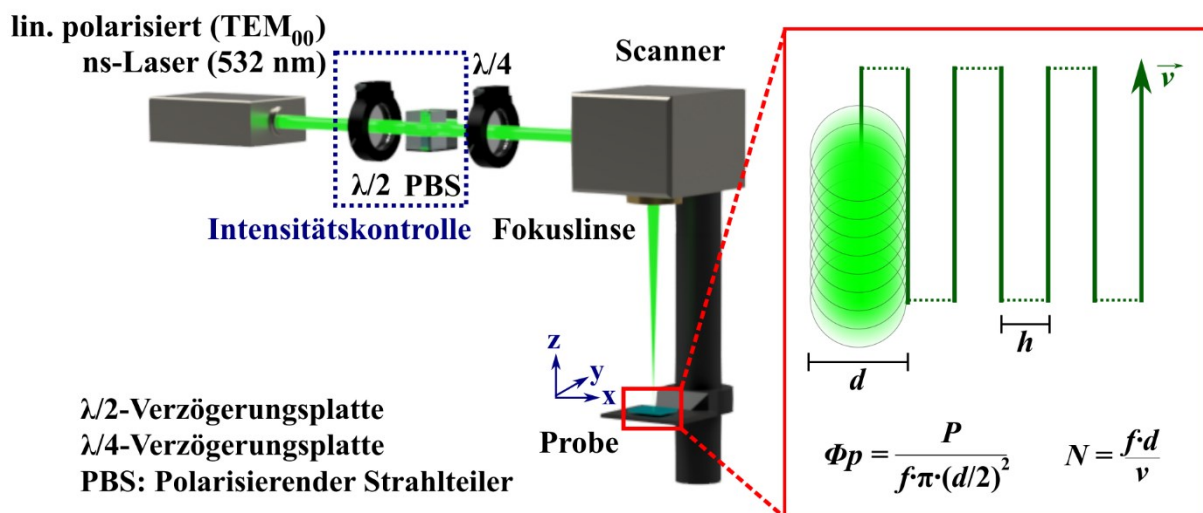


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des, in dieser Arbeit zur LIPSS Erzeugung benutzten, Lasersystems. Zur Kontrolle der Pulsenergie wurde eine Kombination aus einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einem polarisierenden Strahlteiler verwendet. Die Polarisation wurde mit Hilfe einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte kontrolliert. Der Einschub (rechts) zeigt die zur Erzeugung ausgedehnter Flächen verwendete Rasterstrategie. Der Laserstrahl folgte hierfür einem Mäandermuster. Die Pulsfluenz ϕ_p gibt die Energie eines einzelnen Pulses pro Fläche an. Die effektive Pulszahl N beschreibt, wie viele Pulse innerhalb einer Rasterlinie auf eine Stelle treffen. Übersetzt aus Durbach *et al.*^[76]

Die Bestrahlung erfolgte durch einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄ ns-Laser des Typs explorer XP 532-5 (Newport USA), mit einer Wellenlänge $\lambda = 532$ nm und einer Pulsdauer $\tau \sim 8$ ns. Die Pulsenergie wurde durch eine Kombination einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einem polarisierenden Strahlteiler variiert. Die Polarisation (linear, elliptisch, zirkular) wurde

mit Hilfe einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte kontrolliert, bevor der Laserstrahl durch einen Galvanometer Scanner (SCANgine 14-532, Scanlab, Deutschland) über die Probe gerastert wurde. Die Fokussierung der Laserstrahlung erfolgte über eine F-theta Linse, welche eine planare Fokusebene generiert. Die Probe befand sich typischerweise etwa 4-6 mm über dem Fokuspunkt, mit einem Strahlradius ($1/e^2$) von etwa 50 μm . Falls nötig, wurde ein Depolarisator zusammen mit einem Strahlaufweiter vor der Scaneinheit in den Strahlengang eingefügt. Die Bestrahlung ausgedehnter Flächen erfolgte über ein mäanderförmiges Rastern mit einem Linienabstand von 3.3 μm - 6.6 μm . Die Pulsfrequenz betrug 60 kHz - 100 kHz. Die Pulsfluenz φ_p gibt die Energie eines einzelnen Pulses pro Fläche an und wird aus der Pulsfrequenz f , Laserenergie P , und dem Strahldurchmesser d berechnet. Die effektive Pulszahl N beschreibt die Anzahl an Pulsen, welche innerhalb einer Rasterlinie auf eine Stelle treffen. Sie kann durch die Pulsfrequenz f , den Strahldurchmesser d und die Rastergeschwindigkeit v berechnet werden.

3.1.1 Einfluss von zirkularer Polarisation auf Si-LIPSS Bildung

Um festzustellen, ob das Substrat, wie in gängigen LIPSS-Modellen üblich, als inert angesehen werden darf, wurde ein Siliziumwafer (Si) mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt.^[46] Anders als bei der Herstellung konventioneller 1D-LIPSS ist bei der Bestrahlung einer Oberfläche mit zirkular polarisiertem Licht keine polarisationsbedingte, anisotrope Vorzugsrichtung vorhanden. Dennoch konnte eine laserinduzierte Selbstorganisation von Streifenmustern beobachtet werden. Dabei wurde die Ausrichtung der Strukturen ausschließlich durch die Schreibrichtung des Lasers bestimmt. Wird ein Laserstrahl mit einer sich knapp über der Schwellenschwelle befindenden Pulsenergie in einer geraden Linie über die Si-Oberfläche bewegt, entstehen 1D-LIPSS, welche sich zu jedem Moment senkrecht zur Schreibrichtung ausrichten. Dazu wird die in Abb. 3.1 erwähnte Rasterstrategie angewandt. In Abb. 3.2a ist eine Reihe von Photographien eines mit unterschiedlichen Schreibrichtungen (weiße Pfeile) bestrahlten Wafer-Fragmentes zu sehen. Da die Strukturen eine Periodizität in der Größenordnung von sichtbarem Licht besitzen, wirken sie beim Einfall von weißem Licht als Beugungsgitter, wodurch eine leuchtende (blaue) Farbe entsteht. Diese Beugung findet nur bei zu den LIPSS senkrecht einfallendem Licht statt. Durch das Drehen des Wafers ist zu erkennen, dass sich die Strukturen in jedem Fall senkrecht zur Schreibrichtung (weiße Pfeile) ausbilden. Es besteht keine Limitierung für die Ausdehnung und Form der laserstrukturierten Flächen. Als Beleg für diese Aussage zeigt Abb. 3.2b die Photographie eines mit dieser Technik erzeugten Abbilds

eines Vogels, welcher durch drei unterschiedliche weiße Lampen aus drei unterschiedlichen Richtungen und Winkeln beleuchtet wurde. Weitere Details der Rasterstrategie und des Beleuchtungsaufbaus befinden sich im Anhang der Publikation.

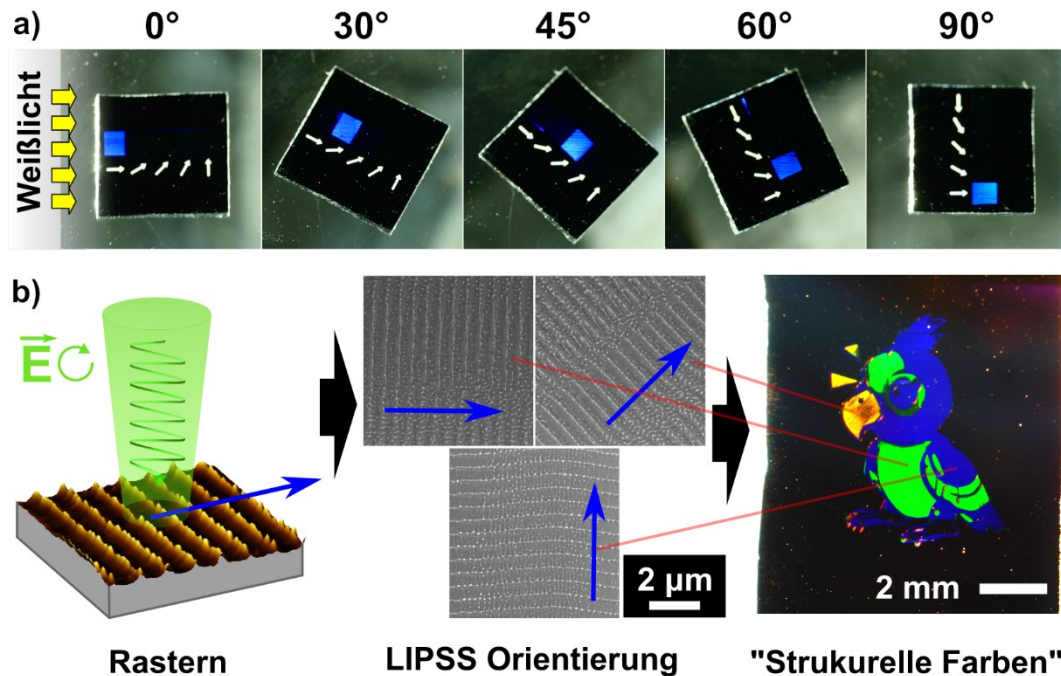


Abb. 3.2: a) Photographie eines Si-Wafer Fragments, welches mit unterschiedlichen Schreibrichtungen des Lasers bestrahlt wurde (weiße Pfeile, $\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 497$). Der Wafer wird jeweils um einen bestimmten Winkel gedreht, wodurch die Beugung von weißem Licht (eintreffend von links, gelb) nur an Felder erfolgt, bei welchen die 1D-LIPSS senkrecht zum Licht stehen. Dies ist durch ein blaues Leuchten der Felder zu sehen. b) Der in (a) aufgezeigte Effekt kann für die Erzeugung von 1D-LIPSS in Flächen beliebiger Form angewandt werden. Dies ist durch die Photographie eines Wafers mit einem durch Bestrahlung erzeugten Abbild eines Vogels zu sehen. Eine Bestrahlung des Bildes aus unterschiedlichen Richtungen mit unterschiedlichen Winkeln führt zu verschiedenen Beugungen und somit sichtbaren Farben. ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 373$) In Anlehnung an Durbach *et al.* ^[46]

Für den beobachteten Einfluss der Laserschreibrichtung auf die laserinduzierte Selbstorganisation gibt es keine Erklärung in den heute gängigen LIPSS-Theorien. Der Einfluss der Schreibrichtung wird bisher (für 1D-LIPSS) vor allem als Gütekriterium für die Strukturzeugung diskutiert. Bei der Entstehung der LIPSS wird, aufgrund der zirkularen Polarisation der Laserpulse, von einer radial-homogenen Verteilung von erzeugten SPP und daher einer entsprechenden Oberflächentopographie ohne Vorzugsrichtung ausgegangen. Durch die Wechselwirkung mit bereits bestehenden Oberflächenstrukturen wird die SPP-Erzeugung bei wiederholten Laserpulsen entlang der Schreibrichtung verstärkt, wodurch sich nach und nach ebenfalls eine Vorzugsrichtung in den entstehenden Oberflächenmodulationen ausbildet. Da die LIPSS Erzeugung auf einem positiven Rückkopplungseffekt beruht, verstärkt sich dieser richtungsgebende Effekt aufgrund der hohen Pulszahl selbst. Nach einer ausreichend hohen

Pulszahl dominieren die Strukturen der Vorzugsausrichtung, wodurch sich geordnete Streifenmuster ausbilden. Dieser postulierte Verlauf wird durch experimentelle Beobachtungen bestätigt. Abb. 3.3a zeigt eine Simulation von hundert zufällig verteilten, interferierenden Wellen, welche laser-induzierte elektromagnetische Oberflächenwellen darstellen. Das simulierte Interferenzmuster entspricht den Oberflächenstrukturen, welche sich in den ersten Pulsen einer lasergeschriebenen Linie (Abb. 3.3b) ausbilden. Nach einigen aufeinandertreffenden und durch das Rastern versetzten Laserpulsen, bildet sich eine Vorzugsrichtung aus. Diese wird durch die Vorzugsrichtung der sich am Rand des Laserpulses befindenden Strukturen vorgegeben (tangential zur Spot-Mitte). Nach einer gewissen Rasterstrecke (hier $160\ \mu\text{m}$) bildet sich durch den positiven Rückkopplungseffekt ein periodisches Streifenmuster aus, welches senkrecht zur Laserschreibrichtung ausgerichtet ist. Der Verlauf ist in den Vergrößerungen aus Abb. 3.3c gut zu erkennen.

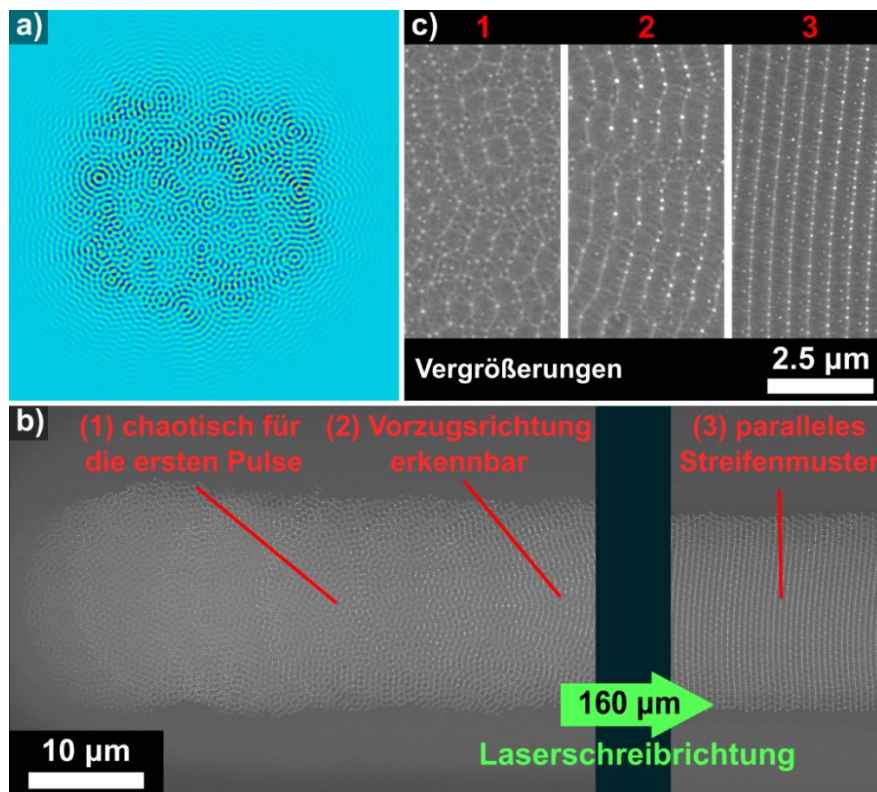


Abb. 3.3: a) Simulation hundert interferierender Wellen. b) Elektronenmikroskopische Aufnahme einer lasergeschriebenen Linie. Aus den in (c) abgebildeten Vergrößerungen geht der Musterbildungsverlauf ausgehend von einem isotropen Interferenzmuster, hin zu linearen, periodischen Nanostrukturen hervor. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[46]

Um einen möglichen Einfluss der Kristallstruktur des Si-Substrates auf den Selbstorganisationseffekt zu untersuchen, wurden LIPSS mit Schreibrichtungen verschiedener Winkel im Bezug zur kristallographischen Orientierung ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$ and $\theta = 45^\circ$ zu $[110]$) des Substrates

erzeugt. Die Experimente wurden auf Si(100)- und Si(111)-Oberflächen durchgeführt. In Abb. 3.4 sind die gemessenen Winkel der Strukturen für verschiedene effektive Pulszahlen N aufgeführt. Die Strukturausrichtung folgt in allen untersuchten Fällen ausschließlich der Laserschreibrichtung. Einen Einfluss der Kristallstruktur auf die Musterbildung kann folglich ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche durch die Energieeinwirkung des Lasers aufgeschmolzen und amorphisiert wird. Folglich verliert die Oberfläche die Kristallstruktur abhängige Anisotropie.

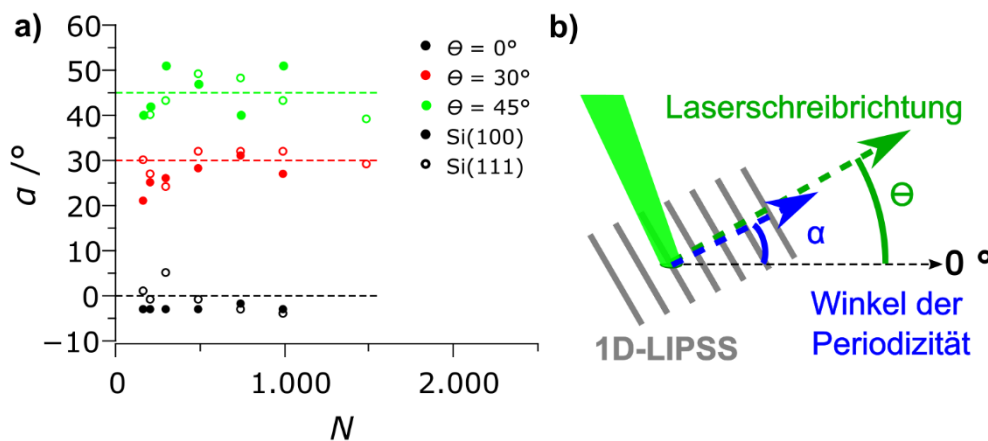


Abb. 3.4: a) Winkel der LIPSS Periodizität α für verschiedene effektive Pulszahlen N und drei verschiedene Schreibrichtungen ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$ and $\theta = 45^\circ$). Messwerte die mit vollen Kreisen dargestellt sind wurden auf Si(100)- und Messwerte die mit leeren Kreisen dargestellt sind wurden auf Si(111)-Oberflächen hergestellt ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$). b) Schematische Darstellung der Laserschreibrichtung θ und des Winkels der LIPSS-Periodizität α . In Anlehnung an Durbach *et al.*^[46]

Zur genaueren Bestimmung der LIPSS Zusammensetzung und Morphologie wurden element-spezifische Röntgenanalysen (EDX) und rasterkraftmikroskopische Messungen durchgeführt. Durch EDX-Messungen der Oberflächen und eines mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) hergestellten Querschnittes konnte eine Oxidation des Siliziums während des Strukturierungsprozesses ausgeschlossen werden. In Abb. 3.5a ist das Profil (Atomprozent, at%) des Silizium-(magenta) und des Sauerstoffsignals (grün) von Si-LIPSS dargestellt. Durch rasterkraftmikroskopische Aufnahmen konnte die Höhe der Strukturen auf durchschnittlich 12-17 nm bestimmt werden. Die Höhe steigt dabei mit steigender effektiver Pulszahl N an. In Abb. 3.5b ist ein Beispiel einer solchen AFM-Aufnahme dargestellt.

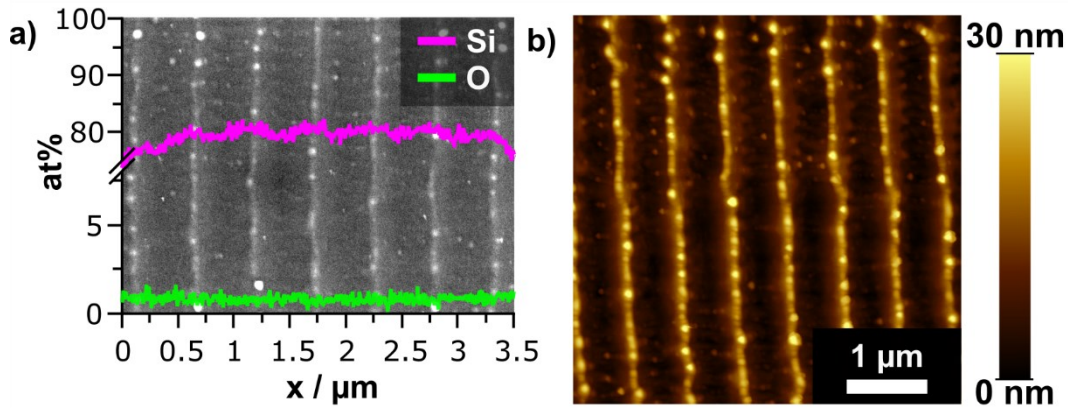


Abb. 3.5: a) SEM Aufnahme von Si-LIPSS mit entsprechendem Signalprofil (EDX) für Silizium (magenta) und Sauerstoff (grün) ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 995$). b) AFM-Aufnahme von Si-LIPSS ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 497$). In Anlehnung an Durbach *et al.* ^[46]

Zusammenfassung

Die Bestrahlung einer Siliziumoberfläche mit zirkular polarisiertem Licht führt unter Bewegung des Laserspots zur Ausbildung von 1D-LIPSS, welche sich senkrecht zur Laserschreibrichtung ausrichten und eine Periodizität nahe der Laserwellenlänge aufzeigen. Die Strukturierung ist unabhängig von der kristallographischen Ausrichtung des Siliziums. Die erzeugten Strukturen bestehen aus reinem Silizium und weisen eine flache Oberflächentopographie (etwa 12-17 nm) auf. Diese Funde sind für die Betrachtung aller weiteren Experimente dieser Arbeit elementar, da Silizium als Trägermaterial benutzt wird. Das Si-Substrat darf bei der Bestrahlung mit zirkular polarisierten Laserpulsen nicht als inert angesehen werden und kann selbst ebenfalls einem Strukturierungs- und einem Schmelzprozess unterliegen.

3.1.2 Erzeugung von 2D-LIPSS aus möglichst inerten Metaldünnschichten

Zur Erhöhung der Systemkomplexität wurde das Si-Substrat mit einem inerten Dünnschicht bedampft. Die Bestrahlung goldbedampfter (~ 3.4 nm) Siliziumwafer mit zirkular polarisierten Laserpulsen führt zu einer Selbstorganisation des Goldes.^[43] Die Bildung von hexagonalen und quadratischen Anordnungen von Goldnanopartikeln erfolgte sowohl bei einer Elliptizität des verwendeten Lichts von $42-45^\circ$ ($0^\circ = \text{linear}$, $45^\circ = \text{zirkular}$), als auch für depolarisiertes Licht. Wichtig für die Strukturierung ist somit die Abwesenheit einer inhärenten Vorzugsrichtung der Laserpolarisation. Schon nach den ersten Laserpulsen beginnt sich der Golddünnschicht zu entetzen, wodurch sich Goldtröpfchen/-partikel auf der Oberfläche ausbilden. Durch wiederholte Stimulierung des Systems mit ns-Laserpulsen nimmt die Ordnung des Systems zu und die Partikel verteilen sich mit einem gleichen Abstand zum nächsten Nachbar. Dieser entspricht mit etwa 515 nm der Wellenlänge von SPP, welche an einer Luft/Silizium-(laserangeregten) Grenzfläche erzeugt werden. Die beobachtete radial homogen verteilte Periodizität entspricht also den Erwartungen für LSFL-I. Durch weitere Stimulation der Oberfläche bilden sich im Fall von hexagonalen drei und im Fall von quadratischen Mustern spontan zwei Hauptrichtungen der Raumfrequenzen aus. Dadurch entstehen auf der Oberfläche hexagonal oder quadratisch angeordnete Goldnanopartikel. Der Verlauf der Selbstorganisation ist in Abb. 3.6 für SEM-Aufnahmen und den dazugehörigen 2D-Fouriertransformationen (2D-FFT) dargestellt.

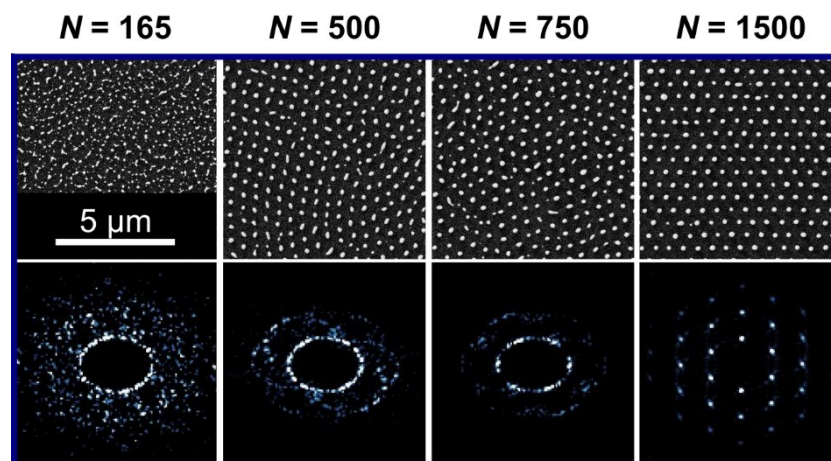


Abb. 3.6: Evolution der laserinduzierten Selbstorganisation einer Golddünnschicht nach N effektiven Pulsen. Die unteren Bilder zeigen die 2D-FFT der SEM-Aufnahmen ($d_{\text{Gold}} = 3.4$ nm, $\varphi_p = 125$ mJ/cm²). In Anlehnung an Durbach *et al.*^[43]

Obwohl die anfängliche Entnetzung des Goldfilmes einer spinodalen Entnetzung gleicht, wird der elementare Beitrag des Laserlichts durch die Verteilung der Partikel in Abhängigkeit der Laserwellenlänge deutlich. Hydrodynamische Effekte spielen bei der Umverteilung des Goldes ebenfalls eine Rolle. Würde die Verteilung allerdings alleine von diesen Effekten bestimmt, müsste eine Abhängigkeit der Verteilung mit der Goldschichtdicke beobachtet werden. Durch die Dominanz der elektromagnetischen Effekte bei der Strukturierung der Goldschicht und der Bestätigung aus Experimenten mit depolarisierten Laserpulsen, dass keine zirkulare, sondern nur eine isotrope Strahlung ohne Vorzugsrichtung für die Selbstorganisation vorausgesetzt ist, wurde ein einfaches Modell zur Simulation der 2D-LIPSS Entstehung entwickelt. Dieses Modell basiert auf einer iterativen Erzeugung von radialen Wellen (Wellenlänge und Laufweite entsprechen denen von SPP) an vorhandenen Streuzentren oder einer vorhandenen Oberflächentopographie. Das Modell lässt sämtliche erzeugte Wellen interferieren und verändert die Oberflächentopographie gemäß der errechneten Amplitudenverteilung. In Abb. 3.7 ist die berechnete Oberflächentopographie und entsprechende 2D-FFT nach I Iterationen aufgezeigt.

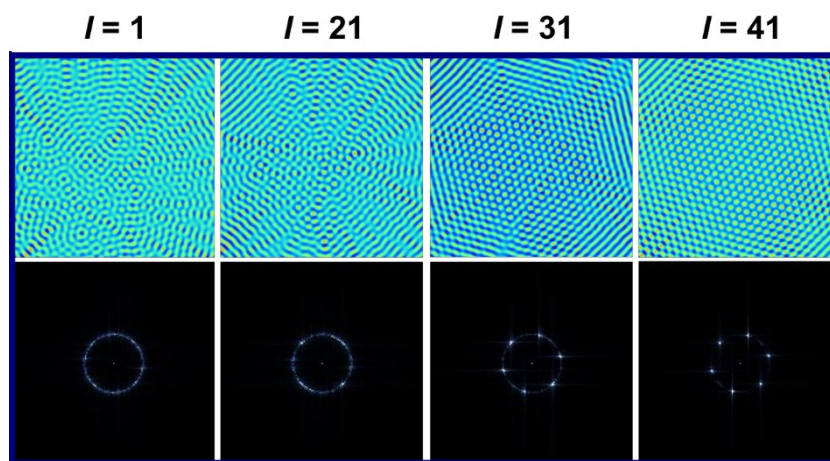


Abb. 3.7: Evolution der simulierten Selbstorganisation einer Oberfläche nach I Iterationen. Die unteren Bilder zeigen die 2D-FFT der Topographie-Bilder. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[43]

Trotz der Simplizität der Simulation entspricht die Evolution der Musterbildung exakt der der Golddünnschichten. Anfänglich willkürlich angeordnete Partikel bilden lokale Muster hoher Symmetrie aus, welche bei weiterer Stimulation die Ordnung ihrer nahen Umgebung dominieren und sich weiter ausbreiten. Der Vergleich zwischen Abb. 3.6 und Abb. 3.7 verdeutlicht, dass die Simulation die experimentellen Ergebnisse sehr gut beschreibt. Durch die Bewegung des Laserstrahls über weite Strecken wird das Muster durch die selbstverstärkende Rückkopplung in ausgedehnten Bereichen erzeugt. Eine anfängliche lokale hexagonale oder quadratische Anordnung bestimmt sowohl die Ausrichtung als auch die Symmetrie der 2D-LIPSS. Durch

Experimente mit gezielter Defekterzeugung konnte gezeigt werden, dass selbst optisch nicht wahrnehmbare Defekte der Si-Oberfläche zu einem Symmetriebruch führen und somit die Ausbreitung der Muster stören. Folglich entstehen auf großen, bestrahlten Flächen Bereiche mit unterschiedlicher Ordnung, welche mit einer poly-kristallinen Oberfläche vergleichbar sind. In Abb. 3.8 ist die Verbreitung lokaler Ordnungen zu ausgedehnten Flächen und die Koexistenz verschiedener Symmetrien und Ausrichtungen auf einem bestrahlten, goldbedampften Wafer dargestellt. Die Existenz mehrerer Domänen unterschiedlicher Strukturen kann durch die Beugung von weißem Licht und der Drehung eines strukturierten Si-Wafers beobachtet werden (ähnlich zu Abb.3.2).

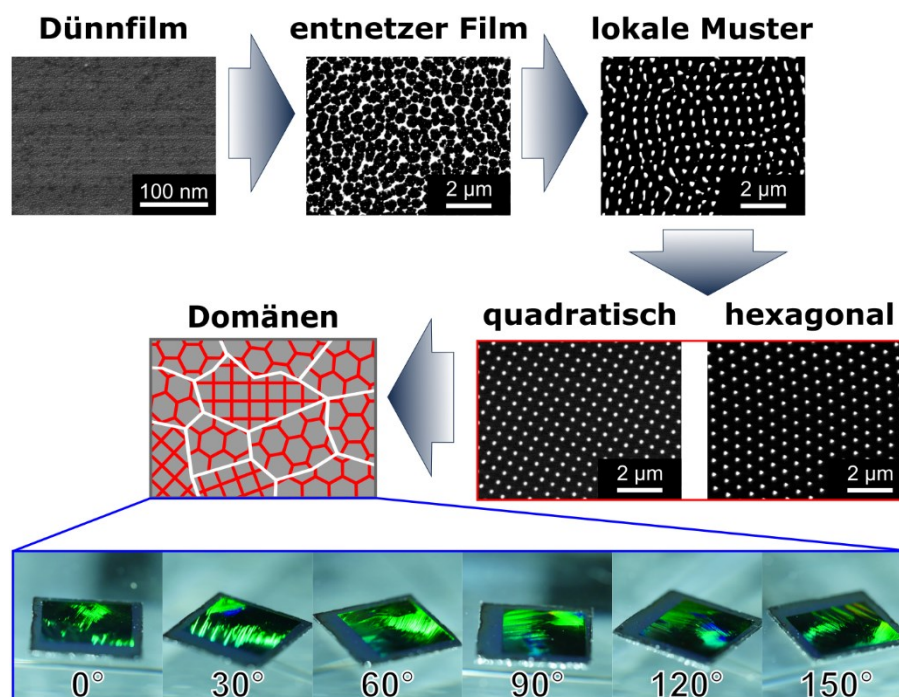


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Musterentwicklung in verschiedenen Domänen bei der laserinduzierten Selbstorganisation einer Golddünnschicht auf Silizium. Unten: Beugung von weißem Licht an einer 1x1 cm 2D-LIPSS Fläche unter verschiedenen Beleuchtungswinkeln. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[43]

Die kristallographische Orientierung der Si-Oberfläche zeigte keinen Einfluss auf die Musterwahl, aber auf die Form der entstehenden Partikel. So entstehen auf einer Si(100)-Oberfläche linsenförmige Partikel, während auf Si(111)-Oberflächen Partikel mit einer bauchigen Dreieckform entstehen. Für jede Partikelform wurde eine FIB-Tomographie durchgeführt, um die in Abb. 3.9 dargestellten 3D-Modelle der Partikel zu erhalten. Aus den SEM-Aufnahmen der FIB-Querschnitte aus Abb. 3.9 ist zu erkennen, dass beide Partikelarten etwa zur Hälfte in den Wafer eingesunken sind.

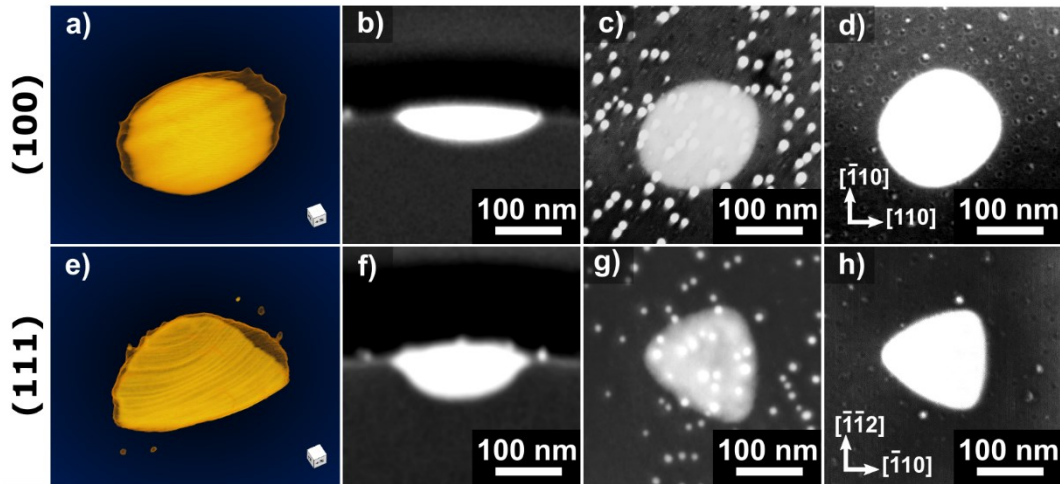


Abb. 3.9: Morphologie der auf Si(100)-(a,b,c,d) und Si(111)-Oberflächen (e,f,g,h) entstandenen Goldpartikel. a,e) 3D-Rekonstruktionen aus seriellen FIB-Schnitten. b,f) FIB-Querschnitte der 2D-LIPSS Goldpartikel. c,g) SEM Bilder vor und nach (d,h) der Reinigung der Oberfläche mit Königswasser. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[43]

Als inertes Metall mit einer relativ geringen Substrat-Wechselwirkung, konnte bei den Golddünnsschichten nur ein sehr geringer Einfluss des Substrats und der Materialeigenschaften auf die Nanostrukturierung festgestellt werden. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel, bei der laserinduzierten Selbstorganisation weiterer Metalle, genauer auf die Einflüsse der Metall-Eigenschaften und der Wechselwirkung mit dem Substrat auf die Selbstorganisation eingegangen. Im Vergleich zu dieser Studie wird im folgenden Kapitel außerdem die Schichtdicke stärker variiert.

Zusammenfassung

Die Bestrahlung einer Golddünnschicht auf Silizium mit wiederholten ns-Laserpulslen führt zur Ausbildung von hexagonal oder quadratisch angeordneten Goldnanopartikeln (2D-LIPSS). Die Selbstorganisation findet sowohl bei der Verwendung von zirkular polarisiertem, als auch im Falle von depolarisiertem Laserlicht statt und verläuft ähnlich zu einer Simulation basierend auf der Interferenz von an einer Oberflächen-Morphologie gestreuten Wellen. Es ist folglich nur wichtig, dass keine anisotrope Feldverteilung durch die Laserpolarisation vorgegeben wird. Die 2D-LIPSS entstehen aus lokalen Symmetrien, welche sich durch einen wiederholten Laserstimulus auf ausgedehnte Flächen verbreiten. Gestört wird dieser auf einer positiven Rückkopplung basierender Effekt unter anderem durch lokale Oberflächendefekte, die einzelne Domänen in ihrer Größe limitieren.

3.1.3 Einfluss der Oxophilie und weiterer physikochemischer Eigenschaften auf LIPSS

Um den Einfluss verschiedener physikochemischer Größen des Dünnsfilms, z. B. der Schmelztemperatur, der Oxophilie oder dem Absorptionskoeffizienten auf den Selbstorganisationsprozess zu untersuchen, wurden Dünnsfilme, bestehend aus einer Reihe verschiedener Metalle (Ag, Cu, Fe, Zn, Ti), auf Silizium aufgedampft.^[76] Zum Aufbringen der Metallschichten wurde der sogenannte PLD-Prozess (*engl.: pulsed laser deposition*) verwendet, bei welchem ein Metall durch intensive Laserpulse verdampft und über die Gasphase zu dem Substrat transportiert wird. Bei der Bestrahlung der Dünnsfilme mit zirkular polarisierten Laserpulsen konnten, zusätzlich zu den bei der Selbstorganisation von Gold beobachteten hexagonal und quadratisch angeordneten Nanopartikelfeldern (na-2D-LIPSS), lineare (1D-LIPSS) und wabenartige (hc-2D-LIPSS) Anordnungsmuster beobachtet werden. In Abb. 3.10 sind alle Arten von beobachteten LIPSS für strukturierte Fe-Dünnsfilme beispielhaft dargestellt. Die farbliche Kodierung dient als Übersichtshilfe für folgende Abbildungen.

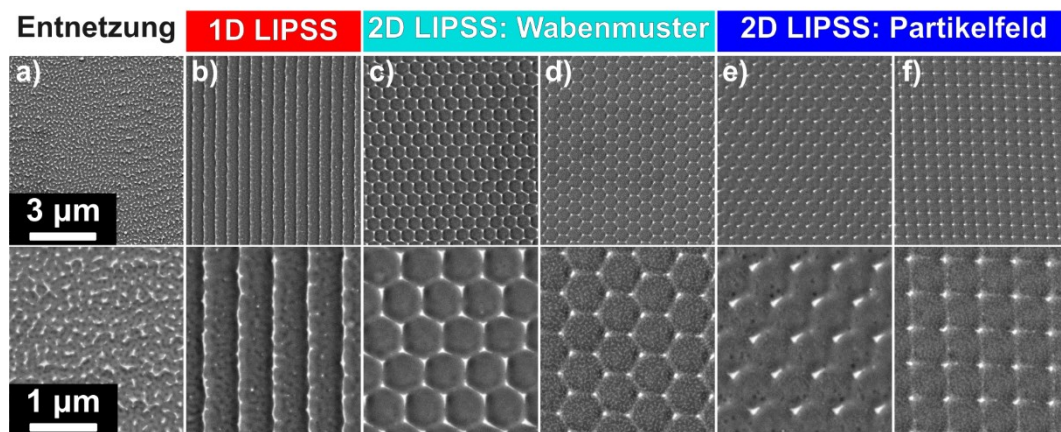


Abb. 3.10: Übersicht aller LIPSS-Morphologien, welche bei der Bestrahlung ($\phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$) eines Fe-Dünnsfilms auf Silizium mit zirkular polarisierten Laserpulsen erhalten wurden. a) $d_{Fe} = 2.0 \text{ nm}$, $N = 30$; b) $d_{Fe} = 1 \text{ nm}$, $N = 60$; c) $d_{Fe} = 1.0 \text{ nm}$, $N = 165$; d) $d_{Fe} = 0.6 \text{ nm}$, $N = 213$; e) $d_{Fe} = 1.0 \text{ nm}$, $N = 298$; f) $d_{Fe} = 0.6 \text{ nm}$, $N = 166$. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Im Vergleich zur Strukturierung von Au-Dünnsfilmen wird bei der Strukturierung von Fe-Dünnsfilmen eine starke Abhängigkeit der LIPSS-Bildung von den Bestrahlungsparametern beobachtet. Außerdem kann ein Einfluss der Schichtdicke auf den Strukturierungsprozess beobachtet werden. Um diese Einflüsse zu verstehen, muss die laser-induzierte Selbstorganisation als repetitive Abfolge verschiedener Prozesse verstanden werden. Der eintreffende Laserpuls wird von der Oberfläche absorbiert und gestreut, wobei die Absorption vorwiegend durch die Dicke und Zusammensetzung der Metallschicht und die Streueffekte zusätzlich durch

die Oberflächentopographie bestimmt werden. Die absorbierte Energie führt neben der Anregung elektromagnetischer Wellen zu einer Erhöhung der Temperatur, wodurch folglich das Schmelzen oder chemische Reaktionen (z. B. die Oxidation) der Metalldünnschicht ermöglicht werden. Durch die Entstehung einer modulierten Energieverteilung und basierend auf dem Prinzip der Oberflächenminimierung wird das aufgeschmolzene (mobilisierte) Material umverteilt. Aufgrund dieser Veränderungen wird beim Auftreffen des nächsten Pulses der Prozess mit neuen Ausgangsbedingungen wiederholt. Wie bereits im Kapitel 3.1.1 beschrieben, darf hierbei der Einfluss des Substrates nicht vernachlässigt werden. Der Verlauf dieses iterativen Prozesses ist in Abb. 3.11 schematisch dargestellt.

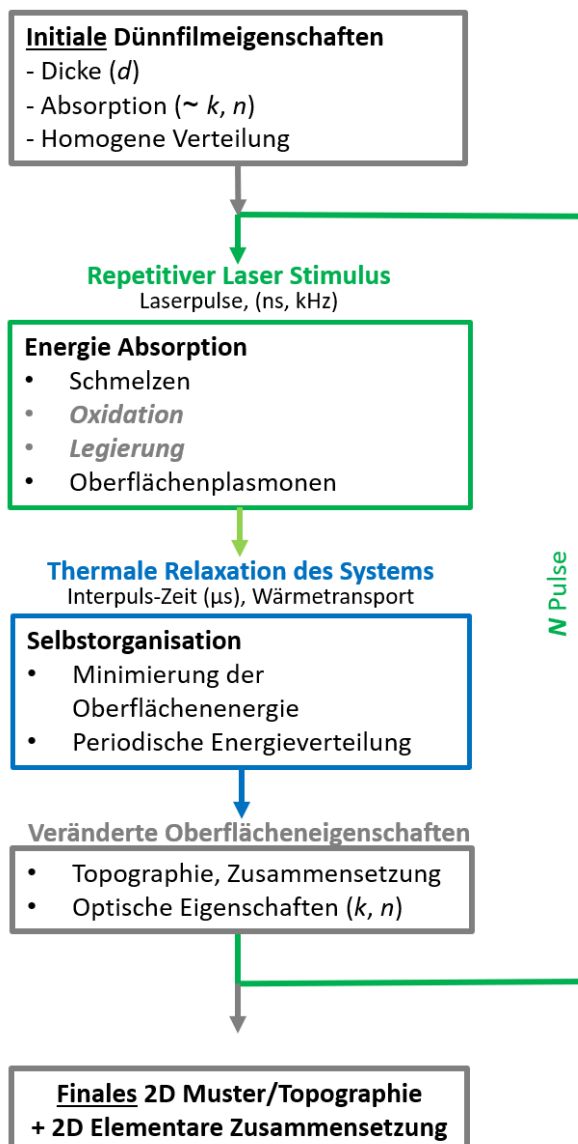


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der laser-induzierten Selbstorganisation eines Dünnschlms durch mehrere ns-Laserpulse. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Der Strukturierungsprozess wird zusammenfassend wesentlich durch die Schichtdicke, die elementare Zusammensetzung und die Bestrahlungsparameter bestimmt. Die Bestrahlungsparameter haben wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die Änderung der elementaren Zusammensetzung des Dünnschlimes, vor allem bei hohen effektiven Pulszahlen N .

Die in Abb. 3.11 schematisch dargestellten Annahmen zum Strukturierungsverlauf gelten für sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Nanostrukturierungen. Zur Bestätigung dieser wurde ein Screening durchgeführt, bei welchem Ag-, Cu-, Fe-, Zn- und Ti-Dünnschlime verschiedener Dicke mit unterschiedlichen effektiven Pulszahlen bestrahlt wurden. Die erhaltenen LIPSS ($\varphi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$) sind in Abb. 3.12 dargestellt. Jedes Metall weist einen eigenen Selbststrukturierungsverlauf und eine entsprechende bevorzugte LIPSS-Entstehung auf. Während Ag und Cu als edlere Metalle (ähnlich wie Au) in großen Bereichen na-2D-LIPSS ausbilden, neigen Fe- und Zn-Dünnschlime für einen weiten Parameterbereich zur Ausbildung von hc-2D-LIPSS.

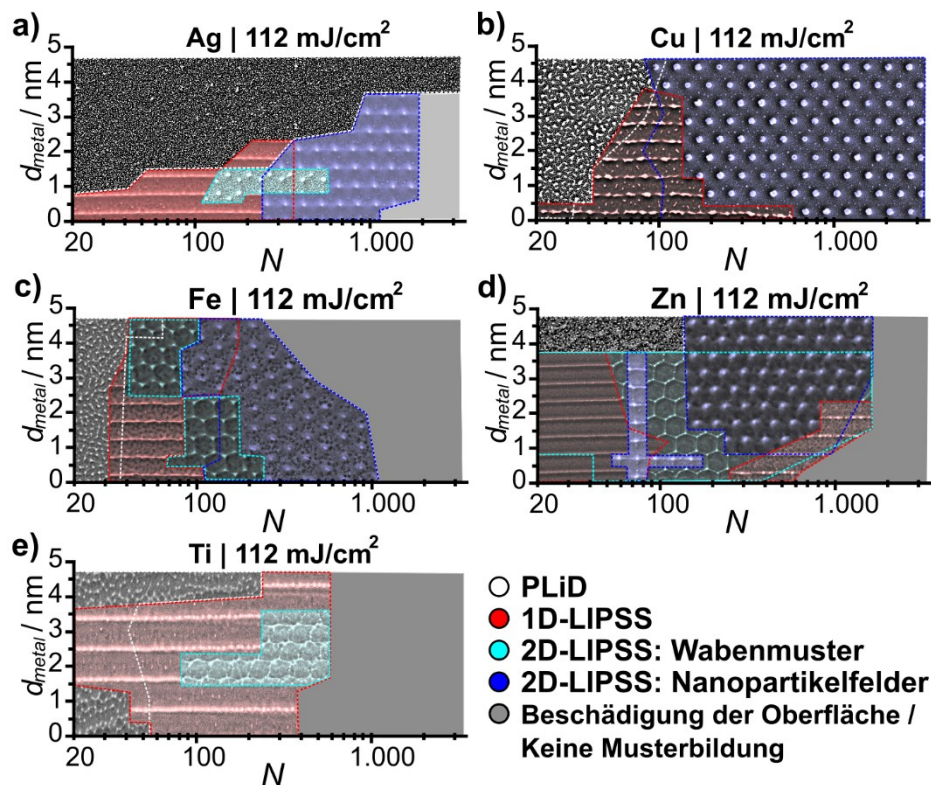


Abb. 3.12: Oberflächenmorphologie-Vorkommen als Funktion der Metall-Dünnschlime Schichtdicke d_{metal} und der effektiven Pulszahl N für verschiedene Metalle (Ag (a), Cu (b), Fe, (c), Zn (d) und Ti (e)). Alle LIPSS wurden durch die Bestrahlung der Dünnschlime mit zirkularen Laserpulsen ($\varphi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$) erhalten. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Es ist bekannt, dass unedlere Metalle üblicherweise eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat aufzeigen. Diese Tatsache hilft bei der Erklärung der Strukturierungsverläufe. Werden die verschiedenen effektiven Pulszahlen N als Momentaufnahme eines kontinuierlichen Selbst-

organisationsprozesses angenommen, kann die Evolution der LIPSS in den in Abb. 3.13 dargestellt Verläufen verstanden werden. Bei relativ dicken oder unedlen Schichten bildet sich eine zunehmende Ordnung der Nanopartikel bis hin zu periodischen Nanopartikelfeldern aus. Dies entspricht dem Verlauf, wie er in Abb. 3.13 oben und im vorherigen Kapitel für die Gold-dünnschichten gezeigt wurde. Das Substrat besitzt folglich keinen wesentlichen Einfluss auf die Musterbildung. Im Vergleich dazu entstehen 1D-LIPSS als transiente Strukturen bei dünnen oder unedlen Metaldünnschichten, wobei ein deutlicher Einfluss des Si-Substrats zu erkennen ist. Durch eine Erhöhung der eingestrahlenen Energie zerfallen die 1D-LIPSS entweder durch eine Filamentinstabilität in Tröpfchen-Reihen (Abb. 3.13 mittig) oder unterziehen sich starken Ondulationen. Durch das Zusammentreffen der Extrema dieser wellenartigen Filamente entstehen Wabenmuster (Abb. 3.13 unten). Bei weiterer Erhöhung der Pulszahl N entstehen für alle untersuchten Systeme außer Si- und Ti-Dünnschichten na-2D-LIPSS.

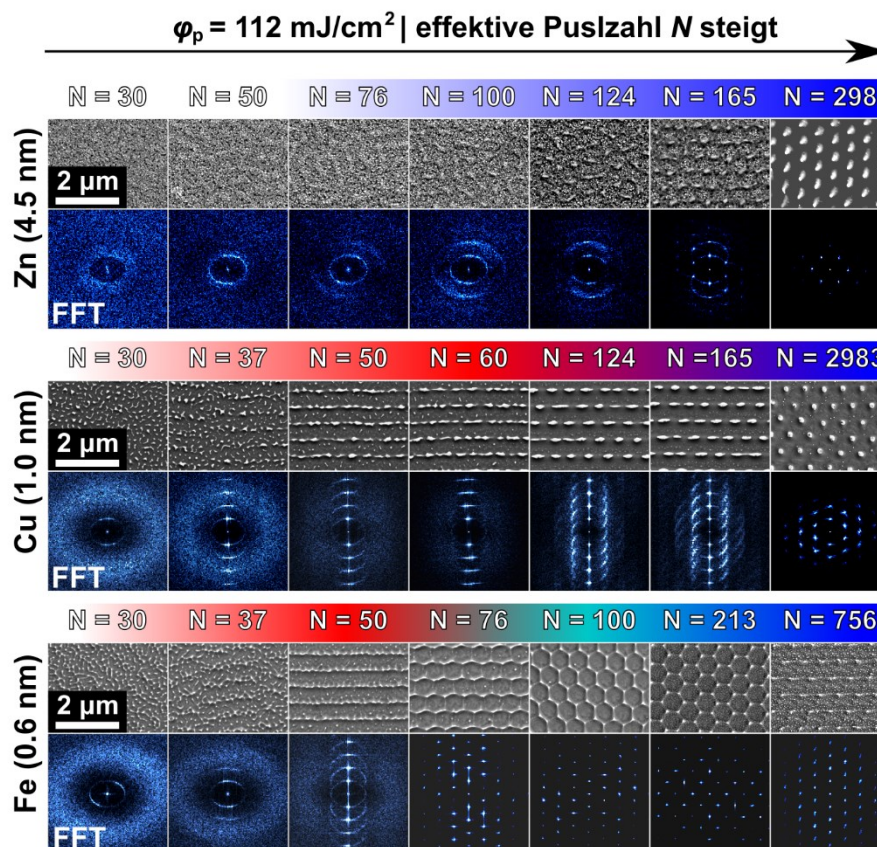


Abb. 3.13: Vergleich der Evolution der Oberflächenmorphologie verschiedener Dünnschichten auf Silizium als Funktion der effektiven Pulszahl N und einer Pulsfluenz von $\varphi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Wie aus Kapitel 3.1 zu erwarten, darf bei der Selbstorganisationen der Metaldünnschichten die Wechselwirkung mit dem Si-Substrat nicht vernachlässigt werden. Dieses beeinflusst das hydrodynamische Verhalten der Metalle. Aus den Morphologie-Karten aus Abb. 3.12 wird deutlich, dass vor allem für Metaldünnschichten kleiner Schichtdicke der Einfluss des Si-Substrats überwiegt, wodurch 1D-LIPSS entstehen. Bei höheren Schichtdicken korreliert die Metall-Substrat-Wechselwirkung mit der Oxophilie des Metalls, wie bereits beim reinen Entnetzen von Metaldünnschichten festgestellt wurde.^[9,14] Die Oberflächenenergien zwischen der Metallschmelze, dem Substrat und dem Medium (Luft) sind entscheidend dafür, ob die entstandenen 1D-LIPSS bei fortlaufender Laserstimulation einer Filament-Instabilität unterliegen oder Ondulationen ausbilden, wodurch Wabenmuster gebildet werden. Schlussendlich zerfallen die Wabenmuster ebenfalls durch Filament-Instabilitäten zu na-2D-LIPSS. Metalle, welche eine starke Oxophilie (hohe negative freie Energie der Oxidbildung $\Delta G_{f,ox}^\circ$) aufweisen, zeigen zudem eine Ausbildung oxidischer Phasen, welche bei der Musterauswahl konkurrierend wirken. Titan, welches eine kleinere (negativere) $\Delta G_{f,ox}^\circ$ als Silizium aufweist, bildet als einziges verwendete Metall keine zweidimensionalen Oberflächenmuster aus. Auf die Oxidation und ihre Implikationen wird im nächsten Kapitel genauer eingegangen.

Zusammenfassung

Die laserinduzierte Selbstorganisation von Metaldünnschichten durch zirkular polarisierte Laserpulse führt zur Ausbildung von 1D-LIPSS, hc-2D-LIPSS und na-2D-LIPSS. Die Musterauswahl ist abhängig vom verwendeten Metall, der Schichtdicke und den Bestrahlungsparameter. Durch das Beobachten der Musterevolution und des Unterschieds der Musterauswahl für verschiedene Metalle kann eine deutliche Abhängigkeit der Musterbildung von der Material-Substratwechselwirkung beobachtet werden. Bei Bestrahlung kleiner Schichtdicken wird dieser Effekt deutlich verstärkt. Die Substratwechselwirkung korreliert dabei mit der freien Gibbs-Energie der Oxidbildung ($\Delta G_{f,ox}^\circ$). Hydrodynamische Eigenschaften der Metalle beeinflussen die Tendenz eines Filaments zur Tropfen- oder Filament-Bildung und bestimmen somit ebenfalls die Musterbildung. Diese Eigenschaften werden vor allem durch die Minimierung von Oberflächenenergien getrieben. Eine hohe effektive Pulszahl führt, unabhängig von der intermediären Musterevolution, in der Regel zu na-2D-LIPSS.

3.1.4 Erzeugung von LIPSS und Legierungen aus Metall-Schichtsystemen

Da sich die Oxophilie als eine entscheidende Größe für die Musterauswahl bei laserinduzierten Selbstorganisation von Metall-Dünnschichten herausgestellt hat, wurden zur deren Untersuchung EDX-Aufnahmen von na-2D-LIPSS erstellt (Abb. 3.14).^[76] Für Ag-2D-LIPSS konnte keine wesentliche Erhöhung des Sauerstoffsignals und somit keine Oxidation der 2D-LIPSS Nanopartikel beobachtet werden. Für Cu-2D-LIPSS wies die Mehrheit der Nanopartikel eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf, während bei vereinzelt Partikeln keine Oxidation stattfand. Dies stellt einen binären Spezialfall der Oxidationseigenschaften dar und wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels genauer erläutert. Für Fe- und Zn-Nanopartikel von 2D-LIPSS wurde keine Oxidation beobachtet. Es konnte jedoch eine starke Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf der gesamten Oberfläche gemessen werden. Durch den Vergleich mit SEM-Nahaufnahmen konnte dieses Signal auf oxidische Phasen zurückgeführt werden, welche sich über die ganze Oberfläche verbreiten. In Abb. 3.14 ist zu sehen, wie eine solche Oxidphase eine zweite, vom reinen Zink unabhängige, periodische Struktur (1D-LIPSS) ausbildet. Bei hohen Pulszahlen N tritt bei unedlen Metallen folglich eine partielle Oxidation auf. Die dabei entstehenden Oxide nehmen nicht am Selbstorganisationsprozess des reinen Metalls teil.

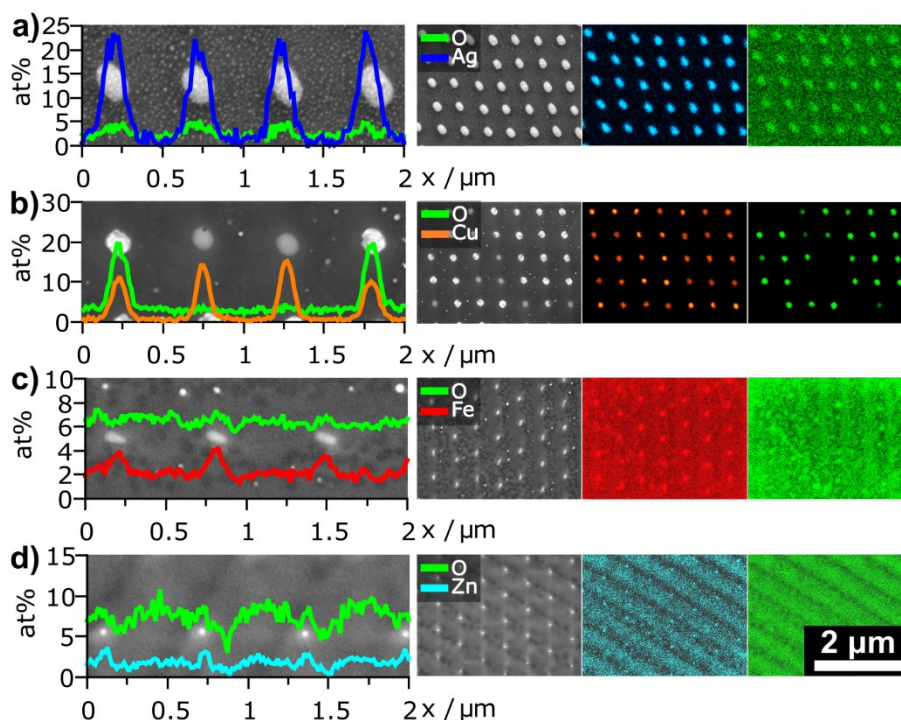


Abb. 3.14: EDX-Aufnahmen von aus Ag- (a), Cu- (b), Fe- (c) und Zn- (d) Dünnschichten hergestellten na-2D-LIPSS. Links: Linienprofil des Metall- und Sauerstoff-Signals einer Nanopartikelreihe (entsprechende SEM-Aufnahme im Hintergrund). Rechts: SEM-Aufnahme und Elementverteilung des Metalls und Sauerstoffs. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Die Nanopartikel der na-2D-LIPSS bestehen in der Regel aus reinem Metall. Kupferpartikel stellen dabei die einzige Ausnahme dar. Durch die in Abb. 3.15 dargestellten FIB-Querschnitte (a,b) und EDX-Untersuchungen (a,b,c) konnte festgestellt werden, dass die oxidierten Cu-Nanopartikel eine raue Oberfläche aufweisen. Diese Oberflächentextur ist nicht durch den üblichen LIPSS Entstehungsprozess zu erklären, da aufgrund der Oberflächenenergieminimierung ausschließlich glatte Partikel erwartet werden. Das Verhältnis Cu:O beträgt bei den oxidierten Partikeln 1:3.5 bis 1:4.5 und ist somit deutlich höher, als es durch die alleinige Bildung von CuO_x zu erklären wäre. Folglich muss es sich bei den oxidierten Partikeln um eine Cu:O:Si-Phase^[77] handeln. Die Bildungsreaktion dieser Spezies besitzt in dem vorhandenen System autokatalytische Eigenschaften, welche die binäre Verteilung von reinem Kupfer und der stark oxidierten Spezies ohne das Vorliegen von nur schwach oxidierten Kupferphasen erklären würde. Zusätzlich kann dadurch die erst ungehinderte Ausbildung von Cu-na-2D-LIPSS und die einheitliche Ausrichtung der oxidierten Partikel, welche sich nach der kristallographischen Ausrichtung des Si-Substrats orientieren (Abb. 3.15d), erklärt werden.

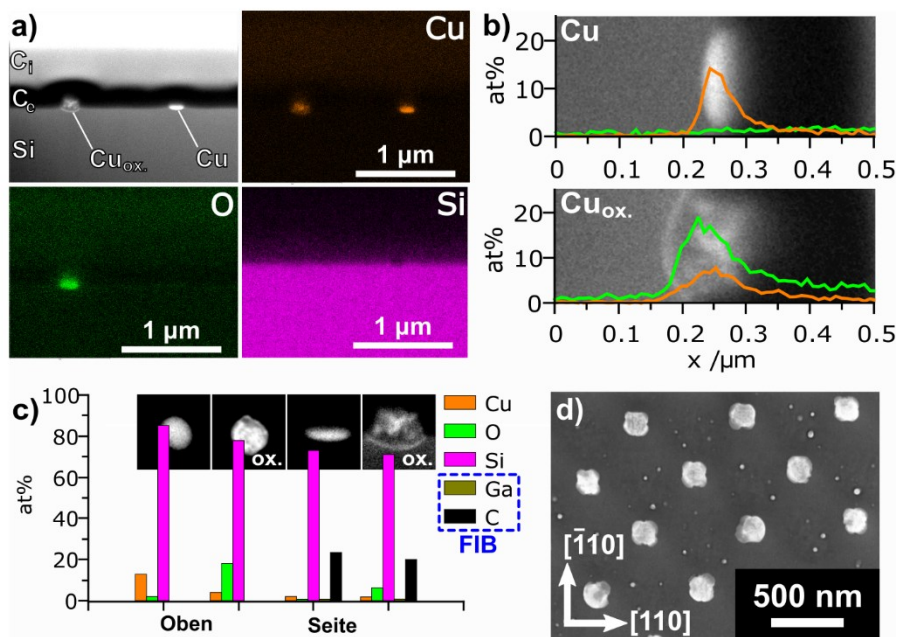


Abb. 3.15: a) SEM- und EDX-Aufnahmen eines FIB-Querschnittes eines oxidierten und einem gediegenen Cu-Nanopartikel ($C_{i,e}$ = Kohlenstoff-Schutzschicht, welche mit einem Ionen- (i) oder Elektronen- (e) Strahl erstellt wurden). b) Linienprofile des atomaren Anteils (at%) von Cu und O. c) Elementare Zusammensetzung der verschiedenen Nanopartikel, gemessen mit einem Einstrahlwinkel von 0° (Oben) und 54° (Querschnitt, Seite). d) Oxidierte Cu-Nanopartikel, welche sich entlang der Si(100)-Kristallrichtung ausrichten. ($d_{Cu} = 1.0$ nm, $\varphi_p = 112$ mJ/cm², $N = 1491$) In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Um den Einfluss der Wechselwirkung mehrerer Elemente und deren möglicherweise stattfindenden chemischen Reaktionen weiter zu untersuchen, wurden Schichtsysteme, bestehend aus

zwei aufeinanderliegenden Metallschichten auf Si, generiert und analog zu den Einschichtsystemen bestrahlt. Dabei konnte, je nach Elementkombination, eines von drei unterschiedlichen Legierungsverhalten während der Strukturierung beobachtet werden. Für eine Kombination zweier Elemente mit geringer Schmelztemperaturdifferenz, wie Ag und Cu ($\Delta T_m = 121 \text{ °C}$), wurden 2D-LIPSS erhalten, bei welchen sich fast das gesamte Metall (Ag und Cu) innerhalb der 2D-LIPSS-Nanopartikel befindet. Diese bestehen folglich aus einer AgCu-Legierung, welche als metastabile Phase bekannt ist. Bei einer erhöhten Schmelztemperatur-Differenz, wie beispielsweise bei Cu und Zn ($\Delta T_m = 663 \text{ °C}$), wird das gesamte Cu zu 2D-LIPSS umgeordnet. Zink legiert währenddessen nur zu einem kleinen Anteil (Cu:Zn = 5:1) in die Kupfernanopartikel ein, während der Rest des Metalls homogen verteilt auf der Oberfläche zurückbleibt. Ein Extremfall dieses Verhaltens konnte bei einer Kombination aus Fe und Zn erhalten werden. Bei diesem Schichtsystem führt die extrem hohe Schmelztemperatur-Differenz ($\Delta T_m = 1115 \text{ °C}$) zu einer Strukturierung, bei welcher das Zink hc-2D-LIPSS ausbildet, während das Fe keinerlei Strukturierung unterliegt und eine vollständig homogene Verteilung behält. EDX-Aufnahmen dieser drei Systeme sind in Abb. 3.16 dargestellt.

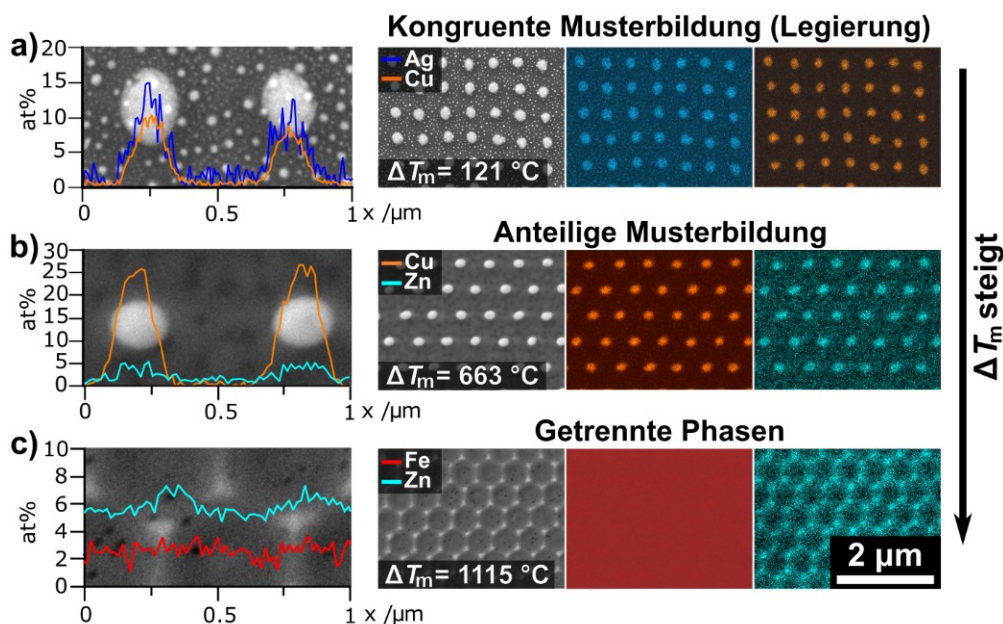


Abb. 3.16: EDX-Aufnahmen von na-2D-LIPSS, welche aus zwei übereinander geschichteten Metallen (AgCu ((a), $\Delta T_m = 121 \text{ °C}$), CuZn ((b), $\Delta T_m = 663 \text{ °C}$) und FeZn ((c), $\Delta T_m = 1115 \text{ °C}$)) hergestellt wurden. Links: Linienprofil der Metallverteilung (Atomprozent) einer Nanopartikelreihe. Rechts: SEM-Aufnahme und Elementverteilung der Metalle. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[76]

Obwohl die AgCu-Legierung eine metastabile Phase darstellt, welche hier nur durch das schnelle Abkühlen von Ultrakurz-Laserpulsen generiert werden kann, entsprechen die laser-

induzierten Legierungen den Erwartungen von klassischen Legierungsreaktionen. In Tabelle 3.1 sind die Schmelztemperaturen der verwendeten Metalle und ihrer Oxide, sowie die freie Gibbs Energie der Oxidbildung $\Delta G_{f,ox}^\circ$ aufgelistet, um die in Kapitel 3.1.3 und 3.1.4 getroffenen Annahmen zu stützen.

Tabelle 3.1: Schmelz- (T_m) und Siedetemperaturen (T_b) der verwendeten Metalle, Schmelztemperatur der Oxide ($T_{m,ox}$) und freie Gibbs Energie der Oxidbildung bei 25 °C ($\Delta G_{f,ox}^\circ$). In Anlehnung an Durbach *et al.*^[78]

Element	Oxid	$T_m / \text{°C}^{[78]}$	$T_{m,ox} / \text{°C}^{[78]}$	$T_b / \text{°C}^{[78]}$	$\Delta G_{f,ox}^\circ (25 \text{ °C}) / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1[78]}$
Ag	Ag ₂ O	962	zers.	2212	-2.7
Cu	Cu ₂ O	1083	1326	2567	-34.9
Fe	FeO	1535	1369	2750	-58.9
Zn	ZnO	420	1975	907	-76.1
Si	SiO ₂	1410	1723	2355	-204.8
Ti	TiO ₂	1660	1825	3287	-211.4

Titan, welches eine noch niedrigere $\Delta G_{f,ox}^\circ$ als Si besitzt, bildet ebenfalls selbst keine 2D-LIPSS aus. Dieses Verhalten unterstreicht die Signifikanz der Oxophilie und der Si-Wechselwirkung bei der laser-induzierten Selbstorganisation von Metalldünnschichten.

Zusammenfassung

Die laserinduzierte Selbstorganisation von Metall-Dünnschichten wird maßgeblich von der freien Gibbs Energie der Oxidbildung (ihrer Oxophilie) bestimmt. Ein Grund hierfür ist die bekannte, starke Korrelation der Metall/Si-Wechselwirkung.^[14] Ein weiterer Grund ist die Bildung oxidischer Phasen, welche sich nicht an der LIPSS-Bildung der metallischen Phase beteiligen. Dies ist unter anderem daran zu erkennen, dass die Nanopartikel von na-2D-LIPSS aus gediegenem Metall bestehen, während sich oxidische Phasen im Zwischenraum befinden. Das gleichzeitige Legieren und Strukturieren zweier aufeinanderliegenden Metalldünnschichten auf Silizium konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Legierungsbildung funktioniert bei kleinen Differenzen der Schmelztemperaturen der Metalle. Bei erhöhter Schmelztemperatur-Differenz legiert entweder nur ein Teil eines Metalls in das zweite, vollständig strukturierte Metall ein oder eines der Metalle unterliegt gar keiner Strukturierung.

3.1.5 Laser-induzierter Materialtransport und Zersetzung von metall-organischen Präkursoren

In einer Pionierstudie wurde die Strukturierung von Dünnschichten eines metall-organischen MoS₂ Präkursor [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] (MoC) untersucht.^[79] Als Kontrast zu den hochschmelzenden Metall-Dünnschichten zersetzt sich diese Substanz bereits ab einer Temperatur von etwa 254 °C und stellt damit ein System mit deutlich abweichenden physikochemischen Eigenschaften dar. Die Dünnschichten wurden durch das *Spin-coaten* einer MoC-Lösung (37.5 mM, 1,2-Dichlorethan) auf ein Silizium-Trägersubstrat mit einer SiO₂ Passivierungsschicht ($\approx 1.5\text{-}207\text{ nm}$) hergestellt. Durch die Bestrahlung der Dünnschichten mit linear polarisierten Laserpulsen konnten 1D-LIPSS und durch eine Bestrahlung mit zirkular polarisierten Laserpulsen konnten wabenartige 2D-LIPSS erzeugt werden (Abb. 3.17a,b).

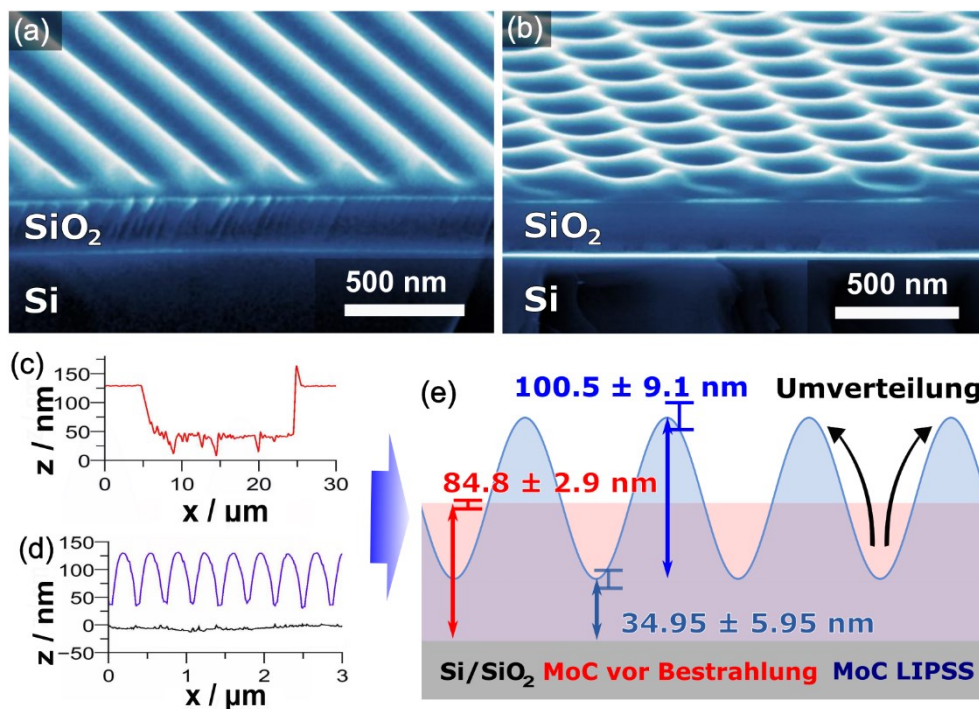


Abb. 3.17: Eingefärbte SEM-Aufnahmen von 1D- (a) und 2D- (b) MoC-LIPSS ($d_{\text{SiO}_2} = 207\text{ nm}$). c,d) Profile aus AFM-Aufnahmen eines Kratzers in einem unbehandelten (c) und einem strukturierten (d) MoC-Dünnschicht, aus welchen eine schematische Darstellung des Schichtsystems (e) erzeugt wurde. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[79]

Durch AFM-Aufnahmen eines nicht bestrahlten (Abb. 3.17c) und eines strukturierten MoC-Dünnschichtes (Abb. 3.17d) wurden die anfängliche Schichtdicke, die Höhe der LIPSS und die darunter verbleibende MoC-Schichtdicke bestimmt. Aus diesen Daten wurde eine schematische Darstellung des Vergleichs beider Schichtsysteme erstellt (Abb. 3.17e). Bei der Selbstorganisation der MoC-Dünnschicht zu LIPSS handelt es sich um eine reine Umverteilung des

Materials, bei welcher keine Ablation stattfindet. NMR (engl.: nuclear magnetic resonance) und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen eine unveränderte chemische Integrität des MoC. Während des Strukturierungsprozesses, welcher mit deutlich niedrigeren Pulsfluenzen ($\varphi_p = 30 \text{ mJ/cm}^2$) als bei den Metall-Dünnschichten ($\varphi_p > 112 \text{ mJ/cm}^2$) durchgeführt wird, wird die Zersetzungstemperatur des Präkursors ($254 \text{ }^\circ\text{C}$) also nicht erreicht.

Wie in Abb. 3.18 dargestellt, kann die Periodizität der 1D-LIPSS durch die Dicke des MoC-Dünnschichtes (d_{MoC}), die Wellenlänge des Laserlichts (λ) und die Dicke der SiO_2 -Schicht auf dem Silizium (d_{SiO_2}) gesteuert werden. Ab einer SiO_2 -Schichtdicke von etwa 200 nm verliert das Silizium seinen Einfluss und die Periodizität der LIPSS entspricht der von auf reinem Quarzglas hergestellten Proben.

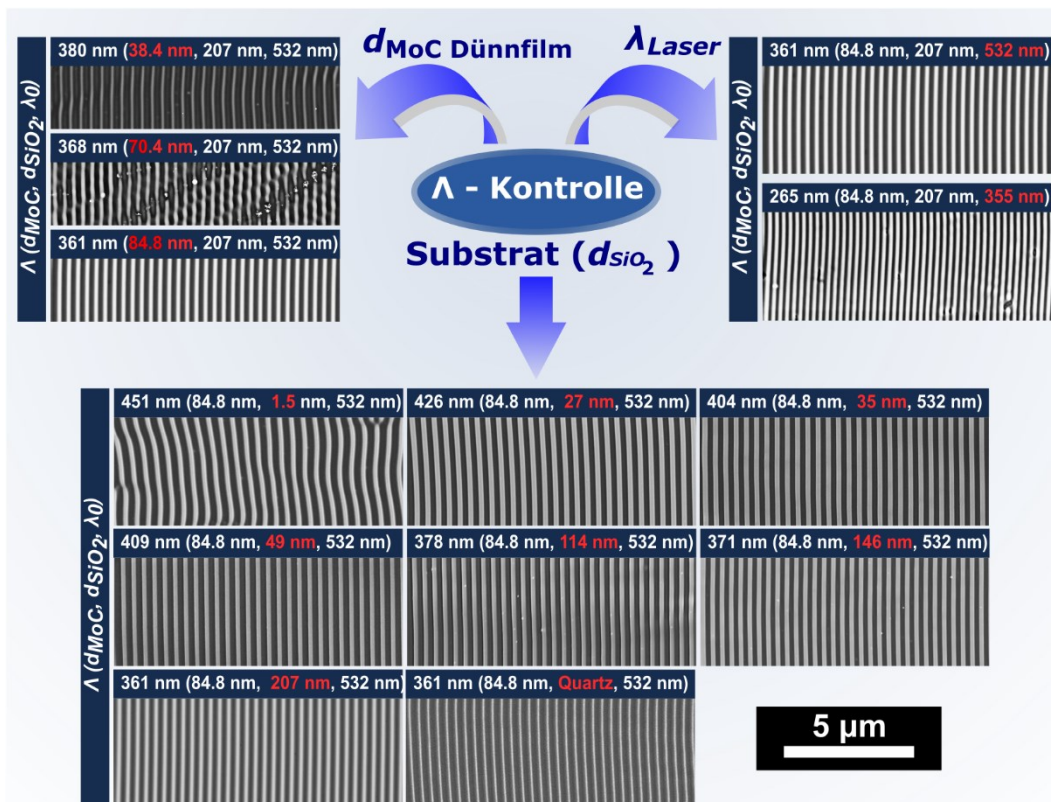


Abb. 3.18: SEM-Aufnahmen und entsprechende Periodizitäten von MoC-LIPSS, welche unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Die Periodizität kann durch die MoC-Schichtdicke (d_{MoC}), die Wellenlänge des Laserlichts (λ) und die Dicke der SiO_2 -Schicht (d_{SiO_2}), also des Substrates, kontrolliert werden. Die veränderte Größe ist jeweils in Rot hervorgehoben. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[79]

Durch eine deutliche Erhöhung der Pulsfluenz ($\varphi_{p,min}$: 39-49 mJ/cm^2) konnte die Umwandlung des Präkursors während der Strukturierung ermöglicht werden. Dabei bildeten sich je nach Bestrahlungsparameter dendritenartige oder rundliche Nanostrukturen (Abb. 3.19a-d). Diese chemische Umwandlung kann mit Hilfe des Laserstrahls lokal induziert werden, wodurch komplexe Strukturen aus diesen Partikeln geschrieben werden können (Abb. 3.19e). Durch EDX-

(Abb. 3.19) und Raman-spektroskopische Aufnahmen konnte bestätigt werden, dass es sich bei den gebildeten Nanostrukturen/-partikel um MoS₂ handelt.

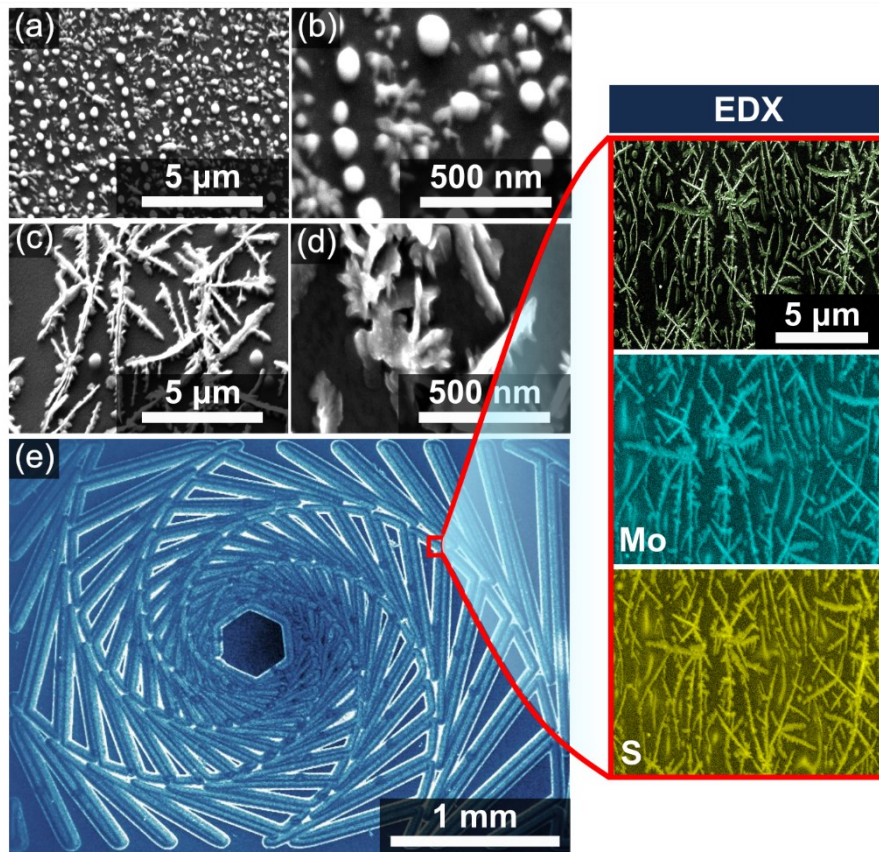


Abb. 3.19: a-d) SEM-Aufnahmen von MoS₂-Nanopartikel, welche durch die Zersetzung von MoC erhalten wurden. ((a,b) $\varphi_p = 102 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 5244$, $f = 60 \text{ kHz}$, (c,d): $\varphi_p = 61 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 8740$, $f = 100 \text{ kHz}$) e) Eingefärbte SEM-Aufnahme einer lasergeschriebenen Struktur, bei welcher die chemische Umwandlung zu MoS₂ lokal induziert wurde. Die EDX-Aufnahmen bestätigen die chemische Zusammensetzung der erzeugten Nanopartikel. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[79]

LIPSS besitzen nach der Zersetzung zu MoS₂ (Abb. 3.20, (a): 100 kHz, (b): 60 kHz) mit etwa 440 nm eine deutlich erhöhte Periodizität im Vergleich zu den MoC-LIPSS. In Abb. 3.20c ist hingegen sehr gut zu erkennen, dass eine minimale Pulsenergie/-fluenz $\varphi_{p,\min}$ benötigt wird, ab welcher die chemische Umwandlung stattfindet. Diese minimale Pulsfluenz ist abhängig von der Pulszahl N . Bei niedrigen N wird eine höhere Pulsfluenz benötigt. In Abb. 3.20d sind die DLOA (*engl.: dispersion of LIPSS orientation angle*) der LIPSS als Gütemaß angegeben. Ein Wert von 0° entspräche idealen Strukturen, bei welchen alle LIPSS perfekt zueinander ausgerichtet sind. Während die MoC-LIPSS einen sehr kleinen DLOA-Wert besitzen und somit im Vergleich zu literaturbekannten LIPSS eine extreme Gleichmäßigkeit besitzen, erhöht sich die-

ser Wert schlagartig für MoS₂-LIPSS. Obwohl die gleichzeitige Umwandlung und Strukturierung des MoC-Präkursors in MoS₂-LIPSS funktioniert hat, besitzen diese somit eine schlechte Qualität und ein hohes Maß an Unordnung.

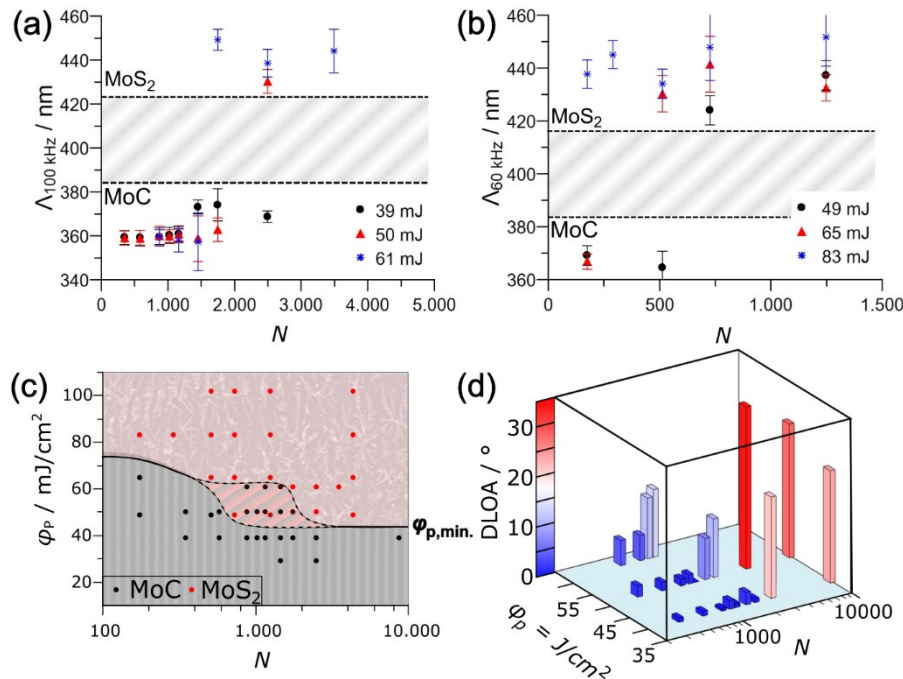


Abb. 3.20: a,b) Periodizität von MoC-LIPSS, welche mit einer Frequenz von 100 kHz (a) und 60 kHz (b) und unterschiedlichen Pulsfluenzen hergestellt wurden, für verschiedene Pulszahlen N . Alle sich über dem grauen Bereich befindenden LIPSS bestehen aus MoS₂. c) Zersetzung von MoC (schwarz) in MoS₂ (rot) in Abhängigkeit der Pulsfluenz φ_P und der effektiven Pulszahl N . d) DLOA (Maß für Güte) der LIPSS in Abhängigkeit der Pulsfluenz φ_P und der effektiven Pulszahl N . In Anlehnung an Durbach *et al.*^[79]

Zusammenfassung

Es konnten erstmals aus einer metall-organischen Dünnschicht laser-induzierte periodische Strukturen (1D und 2D) erzeugt werden. Anders als bei den Metaldünnschichten verläuft die Selbstorganisation dieser Strukturen bei geringen Pulsfluenzen über eine reine Material-Umverteilung ohne thermische Zersetzung. Die Periodizität kann über die Schichtdicke des MoC-Dünnschichtfilms, die Laserwellenlänge, sowie über das Substrat beeinflusst werden. Folglich hat das gesamte System, einschließlich des Substrats und den Schichtdicken einen signifikanten Einfluss auf die Strukturierung. Bei der Bestrahlung mit höheren Pulsfluenzen erfolgt eine gleichzeitige chemische Umwandlung des Präkursors in MoS₂ und eine Strukturierung. Die MoS₂ Strukturen besitzen wie erwartet eine deutlich voneinander verschiedene Periodizität und verlieren bei der Umwandlung einen Großteil ihrer Ordnung. Bezüglich seiner physikochemischen Eigenschaften bietet dieses System einen interessanten Kontrast im Vergleich zu den in den vorherigen Kapiteln behandelten Metaldünnschichten.

3.2 Indirekte Synthese von Nanostrukturen durch laser-generierte Katalysatoren

Im Gegensatz zu den vorherigen Kapiteln steht in diesem nicht die laser-induzierte Strukturierung der Oberfläche im Vordergrund, sondern ihre Eignung als Katalysator zur Erzeugung von Nanostrukturen mit stark anisotropen Aspektverhältnis.^[80] Die thermische Gasphasenabscheidung (*engl.: thermal chemical vapor deposition, t-CVD*) ist eine etablierte Methode zur Herstellung von Zinkoxid (ZnO)-Nanostrukturen. In dieser Studie wurde die Quelle, bestehend aus einer 1:1-Mischung (Gewicht, wt/wt) aus ZnO und Graphit, unter Vakuum (10-15 mbar) auf 1020 °C erhitzt. Der dabei entstehende Zinkdampf wurde mit Hilfe von Argon über die Substrate geleitet, welche sich in unterschiedlichen Temperaturzonen befanden. Die Substrate bestehen aus Si(100)-Trägern, welche mit einer Gold-Dünnschicht (0.6-5.4 nm) bedampft wurden. Bei der Verwendung von reinem Argon als Trägergas wurden auf allen Substraten säulenartige Strukturen (*engl.: Nanorods, NR*) erhalten.^[80] Durch eine Zugabe von 1 %-O₂ (v/v) zum Trägergas konnten, vor allem bei einer Substrattemperatur von 800°C, zusätzlich dünne, drahtähnliche Strukturen (*engl.: Nanowires, NW*) und zweidimensionale kurze Bänder (*engl.: Nanobelts, NB*) erhalten werden. In Abb. 3.21 sind die verschiedenen ZnO-Strukturtypen dargestellt. ZnO-NR zeigen an ihrem oberen Ende für den VS-Wachstumsprozess typische {0001}-Facetten auf (Abb. 3.21c), wohingegen ZnO-NW und -NB an ihrem oberen Ende für den VLS-Wachstumsprozess typische Katalysatorpartikel aufzeigen (Abb. 3.21f).

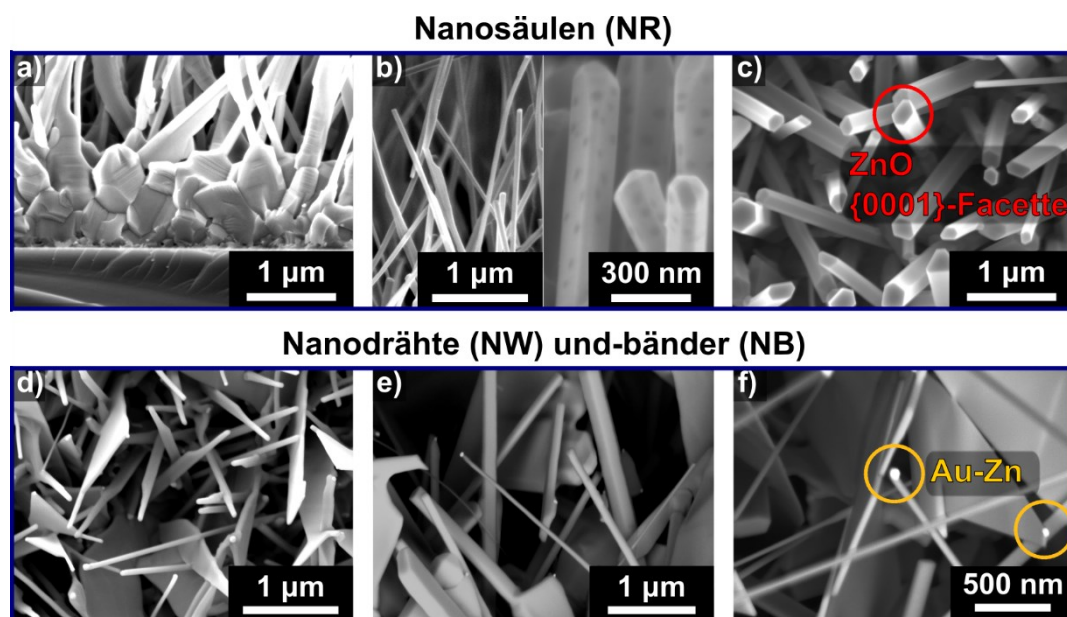


Abb. 3.21: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (a,b: Querschnitte) von ZnO-Nanosäulen (NRs, a,b,c), -Nanodrähten (NWs, d,e,f) und Nanobändern (NBs, d,e,f). c) ZnO-NRs zeigen an ihrem oberen Ende für den VS-Wachstumsprozess typische {0001}-Facetten auf. f) ZnO-NWs und -NBs zeigen an ihrem oberen Ende für den VLS-Wachstumsprozess typische Katalysatorpartikel auf. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[80]

In der Literatur führt das Wachstum von ZnO-Nanostrukturen zur Bedeckung des gesamten Substrats mit denselben Strukturen. Mithilfe von Masken und Lithographie kann das Wachstum lediglich in binärer Form komplett verhindert oder ermöglicht werden. Ziel dieser Arbeit ist das orts-selektive Wachstum einer Vielzahl verschiedener Strukturtypen auf einem einzigen Siliziumwafer. Dazu wurden durch die Bestrahlung der Golddünnenschicht mit unterschiedlichen Parametern verschiedene Goldkatalysatoren erzeugt. Wie in Kapitel 2 und 3.2 näher beschrieben, führt die Bestrahlung einer Gold-Dünnschicht mit niedriger Pulsfluenz zur Entnetzung des geschlossenen Filmes. Durch eine Erhöhung der Energiedosis der zirkular polarisierten Laserpulse werden 2D-LIPSS Vorläuferstrukturen und anschließend wohlgeordnete 2D-LIPSS erhalten. In dem höchsten Energieregime findet zusätzlich eine Laserablation des Goldes statt, welches in Form kleiner Nanopartikel auf der Oberfläche kondensiert.

Die 2D-LIPSS und deren Vorläuferstrukturen bilden eine passivierende Siliziumdioxidschicht aus. Da diese passivierende SiO₂-Schicht einen signifikanten Einfluss auf das ZnO-Wachstum besitzt, werden die laser-induzierten Goldpartikel folglich in zwei Kategorien unterteilt, den passivierten Nanopartikel (pNP) und den freiliegenden (*engl.*: exposed) Nanopartikeln (eNP). Zur weiteren Charakterisierung dieser Partikel wurden die Partikelgrößen (Äquivalenzradius, $r(eq.)$) und die Partikeldichte (ρ) in Abhängigkeit der effektiven Pulszahlen N bestimmt. Aufgrund der hohen Temperaturen welche über die Dauer des Wachstumsprozesses herrschen, finden während des Hochheizens des Ofensystems vor dem eigentlichen Wachstumsprozess thermische Entnetzung und Partikelreifung statt. Aus diesem Grund wurden die Partikel nach dem eigentlichen Bestrahlen und nach einem Ofendurchgang unter gleichen Bedingungen, aber ohne die Initiierung des ZnO-Wachstums selbst, untersucht. Zusammenfassend zeigt das thermische Erhitzen nur wenig Einfluss auf die passivierten Nanopartikel/-strukturen. Die kleineren ePN hingegen zeigen eine deutliche Abnahme der Dichte und gleichzeitige Zunahme ihrer Größe. Nach dem Erhitzen besitzen die eNP unbestrahlter Oberflächen einen mittleren Partikelradius von etwa 28 nm, welcher bei zusätzlicher Bestrahlung einer Pulsfluenz von 127 J/cm² auf etwa 4 nm absinkt. Genauere Daten über diese Vorgehensweise und die Partikelanalyse sind der Publikation aus Kapitel 5.5 zu entnehmen.

In Abb. 3.22a ist eine Photographie eines ZnO-bewachsenen Si-Wafers zu sehen, der mit unterschiedlichen Parametern bestrahlt wurde (Felder). Jede bestrahlte Fläche ist mit Goldkatalysatoren unterschiedlicher Eigenschaften bedeckt. Dadurch sind die Nukleations-Eigenschaften des Zn und ZnO ebenfalls betroffen, welche vor allem für den VS-Mechanismus

eine wichtige Rolle besitzen. Die durch den VS-Mechanismus gewachsenen ZnO-NRs besitzen eine gleichbleibende Höhe (orange), weisen aber bei steigenden Pulszahlen N eine Verringerung der Breite (schwarz) auf (Vergleich Abb. 3.22b/c und Abb. 3.22d/e). Die laser-induzierte Veränderung der Säulenbreite ist vorwiegend bei anfänglich breiteren Säulen zu beobachten, welche z. B. bei niedrigeren Temperaturen entstanden sind (Abb. 3.22c,e). Durch den Vergleich der gewachsenen ZnO-Strukturen mit der vorangegangenen Partikelanalyse wird deutlich, dass die pNP keinen merkbaren Einfluss auf das Wachstum zeigen. Der Verlauf der ZnO-NR-Breite weist hingegen einen sehr ähnlichen Verlauf auf wie der Radius der eNP. Dabei korrelieren nicht nur die absoluten Werte, sondern auch die Fehlerbalken beider Messgrößen. Die laser-generierten Katalysatoren führen bei erhöhter Pulszahl N nicht nur zum Wachstum dünnerer Säulen, sondern auch zu gleichmäßigeren Säulenbreiten. Obwohl das VS-induzierte ZnO-Wachstum die Existenz eines Metallkatalysators nicht voraussetzt, wirkt die Goldoberfläche der eNP als energetisch attraktivere Nukleationskeime im Vergleich zur passivierten Oberfläche der pNP. Folglich wird das Wachstum fast ausschließlich durch die Eigenschaften der freiliegenden eNP Katalysatoren bestimmt.

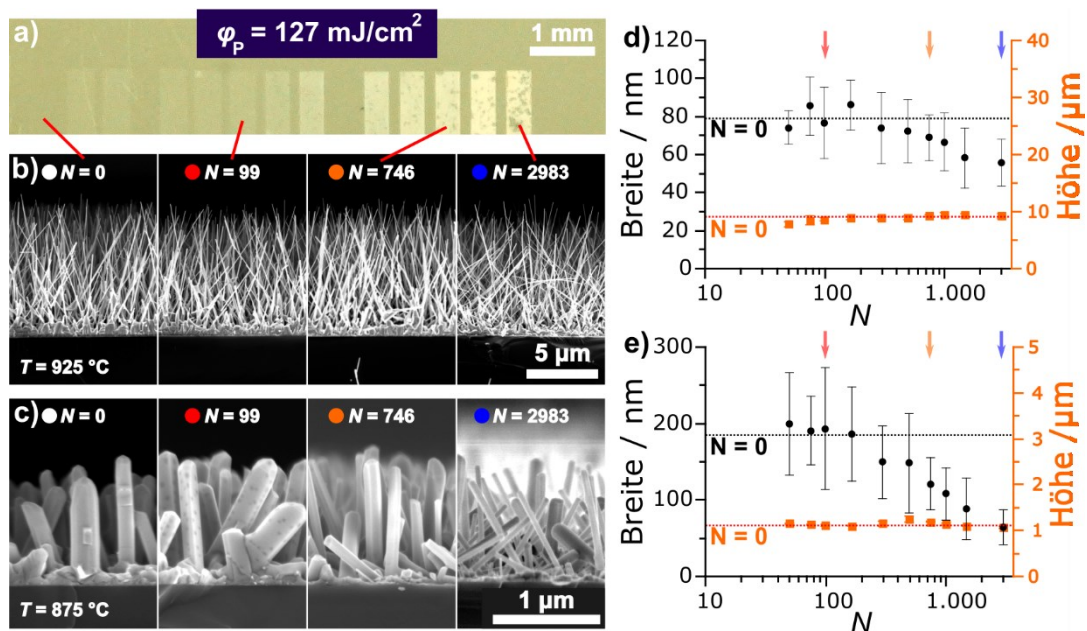


Abb. 3.22: a) Photographie eines ZnO-NR bewachsenen Si-Wafers, welcher mit unterschiedlichen Parametern bestrahlt wurde (Felder) ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der in a) gezeigten Felder. c) Querschnitte von dickeren ZnO-NR, welche bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$). d,e) Breite (schwarz) und Höhe (orange) der in b), respektive c) gezeigten Strukturen. Die gestrichelte Linie zeigt die Werte für ZnO-NR an, welche auf unbestrahlten Oberflächen gewachsen sind ($N = 0$). In Anlehnung an Durbach *et al.*^[80]

In Abb. 3.23 sind analoge (VS) ZnO-NR zu sehen, welche auf mit einer Pulsfluenz von $\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$ bestrahlten Feldern gewachsen sind. Der Äquivalenzradius ($r(\text{eq.})$) und die Partikeldichte der pNP (Abb. 3.23a) und eNP (Abb. 3.23b) beziehen sich ebenfalls auf Nanopartikel nach der thermisch induzierten Entnetzung und Partikelreifung während des Heizprozesses ($T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). Die korrespondierende Breite (schwarz) und Höhe (orange), sowie ausgewählte Querschnitte der ZnO-Säulen sind in Abb. 2.23c respektive 2.23d dargestellt. Auch bei diesen Proben ist ausschließlich ein Effekt der eNP auf das ZnO-NR-Wachstum zu erkennen. Im Vergleich zu den mit einer niedrigeren Pulsfluenz bestrahlten Proben aus Abb. 3.22, ist zudem eine Abhängigkeit der Säulenbreite zu verzeichnen. Zusätzlich kann jedoch eine deutliche Abnahme der ZnO-Nanostruktur-Dichte bei mittleren N beobachtet werden, bei welchen die eNP-Partikeldichte ebenfalls ein Minimum aufzeigt. Bei einer Pulszahl von $N = 298$ ist das ZnO-Wachstum fast komplett unterbunden. Dies kann unter anderem auf die deutliche Abnahme der Katalysatordichte zurückgeführt werden. Zusätzlich wird in diesem Bereich ebenfalls ein verstärktes Auftreten der SiO_2 -Schicht erwartet, welche das ZnO-Wachstum zusätzlich inhibiert.

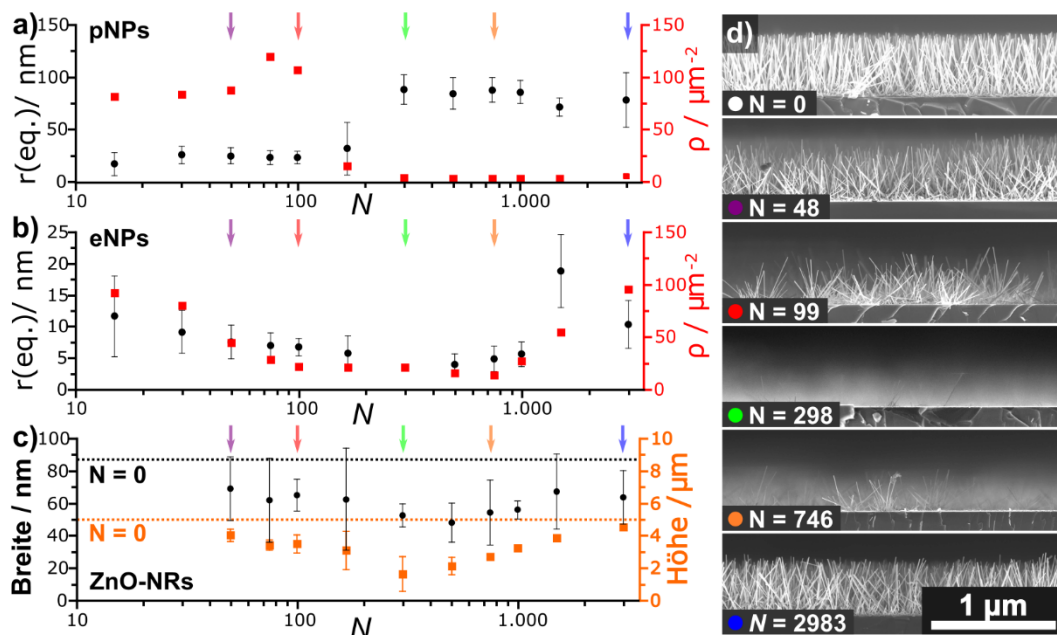


Abb. 3.23: Äquivalentradius $r(\text{eq.})$ (schwarz) und Partikeldichte ρ (rot) von pNP (a) und eNP (b) nach einer Bestrahlung bei verschiedenen Pulszahlen N und einer Pulsfluenz von $\varphi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$ ($t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). c) Breite (schwarz) und Höhe (orange) von ZnO-NR, welche auf Feldern bestehend aus den in a) und b) gezeigten Katalysatoren gewachsen sind. d) Querschnitte passend zu den in c) mit gleicher Farbe markierten ZnO-NR. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[80]

Der Einfluss der laser-generierten Goldkatalysatoren auf das ZnO-Wachstum ist nicht nur für durch den VS-Mechanismus erzeugte Strukturen zu erkennen. In Abb. 3.24 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten einer Mischung aus VS- und VLS-gewachsenen Strukturen dargestellt. Diese wurden wie oben beschrieben mit gleichen Wachstumsbedingungen, aber einer Zugabe von 1%-O₂ zum Ar-Trägergas erhalten. (Ar + 1% O₂, $T = 800\text{ °C}$, $t = 10\text{ min}$).

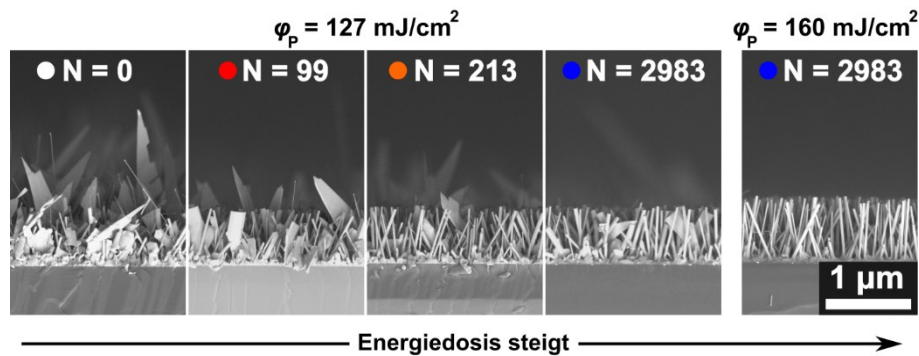


Abb. 3.24: a,b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten von ZnO-Nanostrukturen, welche auf laser-generierten Katalysatoren gewachsen sind. (Ar + 1% O₂, $t = 10\text{ min}$, $T = 800\text{ °C}$, (links) $\varphi_p = 127\text{ mJ/cm}^2$, (rechts) $\varphi_p = 160\text{ mJ/cm}^2$). Bei Erhöhung der verwendeten Strahlungsdosis ist eine Abnahme der durch den VLS-Prozess gewachsenen Strukturen, bis hin zur vollständigen Auslöschung, zu erkennen. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[80]

Bei einer Erhöhung der zur Generierung der Katalysatorfelder verwendeten Laserenergie ist eine starke Abnahme der durch VLS-gewachsenen Strukturen (Nanodrähte und Bänder) zu erkennen. Dadurch sinkt auch die Gesamthöhe der ZnO-Nanostrukturen, da die NW und NB die Nanosäulen überwachsen. Bei einer Pulsfluenz von $\varphi_p = 160\text{ mJ/cm}^2$ und einer Pulszahl von N ist das VLS-Wachstum komplett unterbunden, wodurch ausschließlich ZnO-NR gewachsen sind. Die Unterdrückung des VLS-Wachstums ist durch zwei verschiedene Effekte zu erklären. Durch die Erhöhung der Laserenergie wird zunehmend mehr Gold passiviert, es liegt also ein höherer Teil des katalytisch wirkenden Goldes als pNP vor. Diese Nanopartikel sind nicht nur von einer passivierende SiO₂-Schicht umgeben, welche die Bildung der AuZn-Legierung und damit den VLS-Mechanismus behindern, sondern sind auch teilweise in den Siliziumwafer eingesunken. Dadurch wird das Abheben des Katalysators unterbunden, welches für das Wachstum der NW und NB benötigt wird. Dies trifft ebenfalls teilweise auf die eigentlich freiliegenden eNP zu, welche durch kondensiertes Goldplasma entstanden sind. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, wird für den VLS-Mechanismus ein passendes Gleichgewicht der Dampfdrucksättigung der aktiven Spezies (Zn, ZnO, O₂ und CO) benötigt. Das chemische Potential, welches für die Legierungsbildung und anschließende Präzipitation des Zn nötig ist,

wird aber bekanntermaßen bei sehr kleinen Partikeln (Größe unter 10 nm) nicht erreicht. Diese Größe passt zu den kleinsten in dieser Arbeit erzeugten Partikeln.

Zusammenfassung

Die laser-induzierte Variation der Größe, Dichte und Art (passiviert/freiliegend) der Goldkatalysatoren kann folglich zur ort-selektiven, gezielten Steuerung des ZnO-Nanostrukturwachstums verwendet werden. Dabei können ausgehend von durch dem Heizsystem, der Gaszufuhr und dem Substrat vorgegebenen Bedingungen die Breite, Höhe, Dichte und das Auftreten verschiedener ZnO-Morphologien kontrolliert werden. In Abb. 3.25 sind die wichtigsten Effekte, welche zum gezielten ZnO-Wachstum beitragen, schematisch zusammengefasst. Dies bietet neue Möglichkeiten zur Erzeugung opto-elektromischer Nanovorrichtungen, da durch bisherige Verfahren lediglich ein binär-kontrolliertes Wachstum auf einem Wafer realisiert werden konnte.

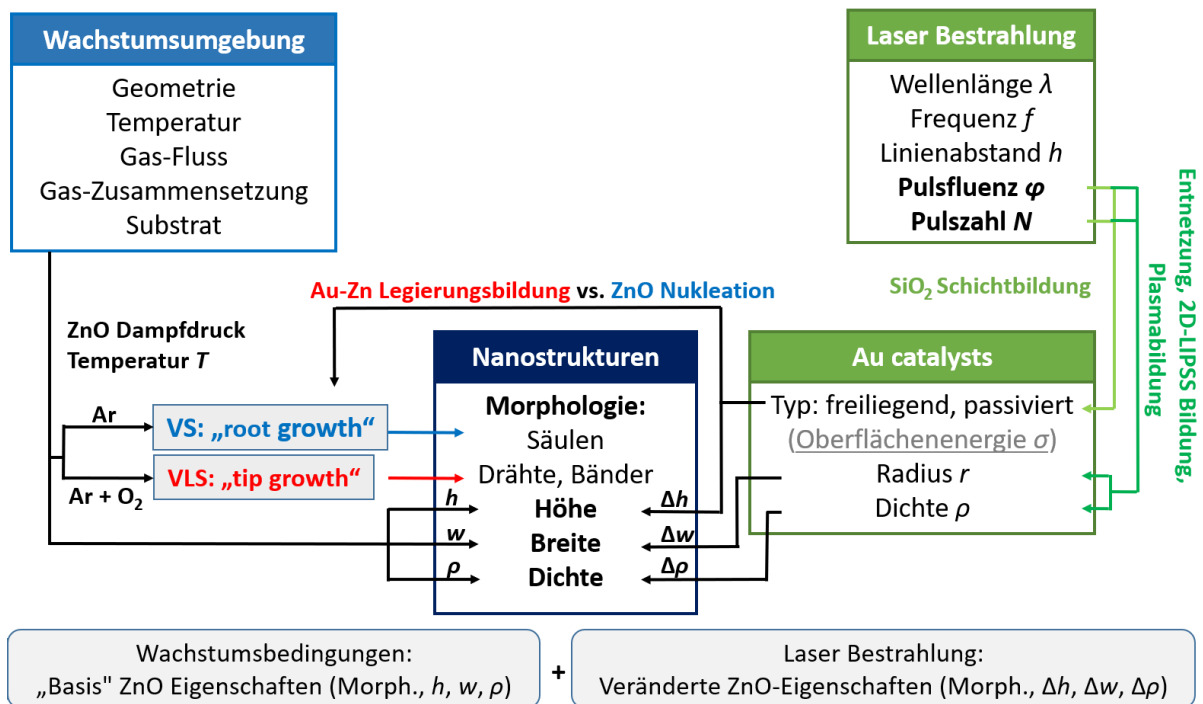


Abb. 3.25: Schematische Darstellung der Effekte der orts-selektiven Bestrahlung auf das ZnO-Nanostrukturwachstum. Dabei wird ein Vergleich zwischen den generellen Wachstumsbedingungen (links) und den laser-induzierten Wachstumsveränderungen (rechts) gezogen. Das Schema beschränkt sich nur auf die wichtigsten Zusammenhänge. In Anlehnung an Durbach *et al.*^[80]

4. Fazit

In der vorliegenden Dissertation wurde die laser-induzierte Selbstorganisation von Oberflächen durch die Stimulierung mit vorwiegend zirkular polarisierten ns-Laserpulsen untersucht. Die repetitive Stimulation einer Oberfläche führt zur Selbstorganisation einer Vielzahl unterschiedlicher Muster, z. B. Streifen (1D-LIPSS), Waben (hc-2D-LIPSS) und hexagonal/quadratisch angeordneter Nanopartikelfeldern (na-2D-LIPSS). Dabei wird das entstehende Muster maßgeblich von den physikochemischen Eigenschaften des bestrahlten Dünnschicht beeinflusst. Die Bestrahlung einer Silizium-Oberfläche (Trägermaterial der Dünnschicht) mit zirkular polarisiertem Licht führt zur Ausbildung eines eindimensionalen, periodischen Streifenmusters. Dessen Ausrichtung wird allein durch die Bewegungsrichtung des Lasers bestimmt. Bei sehr dünnen Metallfilmen und solchen, die eine starke Wechselwirkung mit dem Si-Substrat aufweisen, dominiert das Substrat die Strukturbildung, wodurch der Dünnschicht ebenfalls 1D-LIPSS ausbildet. Die Wechselwirkung mit der Si-Oberfläche kann in guter Näherung mit der Oxophilie korreliert werden (Hohe $|\Delta G_{f, oxide}^\circ|$ = Hohe Si-Wechselwirkung). Durch weitere Laserstimulation zerfallen die Nanodrähte (1D-LIPSS) aufgrund einer Filament-Instabilität entweder sofort zu Nanotröpfchen oder bilden in einem Zwischenschritt Ondulationen aus, wodurch wabenartige Strukturen (hc-2D-LIPSS) entstehen. In allen Fällen entstehen nach ausreichender Stimulation der Oberfläche periodische Nanopartikelfelder (na-2D-LIPSS). Aus edleren Metallen bestehende Dünnschicht tendieren zur Bildung von na-2D-LIPSS durch eine sukzessive Erhöhung der lokalen Ordnung ohne eindimensionale Zwischenstufen. Während der Selbstorganisation kann eine Variation der chemischen Zusammensetzung der Dünnschicht erfolgen. Das durch den ns-Laserprozess inhärente, schnelle Aufheizen und wieder Abkühlen der Oberfläche erlaubt die Bildung von metastabilen Phasen, wie beispielweise AgCu. Typischerweise verläuft dieser Prozess jedoch nach denselben Prinzipien wie klassische Legierungsbildungen. Die chemische Umwandlung eines Präkursors wurde in einer Pionierstudie beschrieben, welche erstmals die laser-induzierte Strukturierung einer metall-organischen Dünnschicht ($[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$) dokumentiert. Durch die Kontrolle der Pulsfluenz kann die Dünnschicht entweder aufgrund einer reinen Material-Umverteilung zu LIPSS mit äußerster Güte oder unter chemischer Umwandlung zu MoS_2 -LIPSS strukturiert werden. Die laser-induzierte Nanostrukturierung ist folglich auch auf komplexere Schichtsysteme anwendbar und

induziert in Spezialfällen zeitgleich chemische Reaktionen oder Legierungsbildungen. Im Umkehrschluss muss das Schichtsystem bei der Strukturierung als Ganzes betrachtet und mögliche Reaktivitäten berücksichtigt werden.

Neben der direkten Synthese von Oberflächenstrukturen wurde auch die Anwendung solcher Nanostrukturen als Katalysator für das Wachstum von ZnO-Nanostrukturen mit hoher Anisotropie des Aspektverhältnisses untersucht. Dieses Kapitel wurde daher als indirekte Synthese von Nanostrukturen durch eine Laserbestrahlung betitelt. Die laser-generierten Goldnanopartikel konnten erfolgreich als Katalysator einer carbothermischen Synthese verschiedener ZnO-Nanostrukturen verwendet werden. Durch Variieren der Bestrahlungsparameter konnten sowohl die Breite, Höhe und Dichte, als auch die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen (Nanosäulen, -drähte und -bänder) gezielt variiert werden.

Im einleitenden Teil der Dissertation wurden zentrale Fragestellungen dieser Arbeit aufgestellt, die im Folgenden mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse beantwortet werden sollen.

❖ **Wie wirkt sich das Bewegen eines zirkular polarisierten Laserstrahls auf das Strukturierungsverhalten eines Si-Substrats aus?**

Die Abwesenheit einer gerichteten Polarisationsrichtung des Laserlichts, welche bei klassischen 1D-LIPSS die Ausrichtung und Strukturbildung bestimmt, führt zu einer veränderten Musterbildung von Si-Oberflächen. Auf der mit zirkular polarisierten ns-Laserpulsen bestrahlten Oberfläche werden ebenfalls 1D-LIPSS ausgebildet. Deren Ausrichtung orientiert sich jedoch ausschließlich an der Laserschreibrichtung, welche aufgrund der zirkular polarisierten Strahlung den einzigen Symmetriebruch darstellt und somit die Richtungsbildung dominiert. Der Effekt wird durch die, dem LIPSS-Bildungsprozess inhärente, positive Rückkopplung weiter verstärkt. Silizium zeigt damit ein interessantes Strukturierungsverhalten auf, welches bei seiner Verwendung als Substrat berücksichtigt werden muss.

❖ **Wie verläuft die durch zirkular polarisierte Laserpulse stimulierte Selbstorganisation eines chemisch inerten Dünnsfilms, z. B. Gold, auf Silizium?**

Chemisch inerte Dünnsfilme mit geringer Oxophilie weisen keine starke Wechselwirkung mit dem Substrat auf. Deren laser-induzierte Selbstorganisation wird folglich kaum von dem Strukturierungsprozess der Si-Oberfläche gestört. Während der Erhöhung der eingebrachten Energie

durch eine wiederholte Stimulierung mit zirkular polarisierten Laserpulsen wird beim Gold-Dünnschicht eine Entnetzung beobachtet. Die dadurch entstehenden Nanopartikel sind anfänglich chaotisch verteilt, bilden aber nach ausreichendem Stimulus einen mittleren Partikel-Partikel-Abstand nahe der verwendeten Laserwellenlänge aus. Lokale, zufällig entstehende, hexagonale oder quadratische Anordnungen breiten sich bei zunehmender Laserstimulation über ausgeweitete Flächen aus. Dabei dominiert die Interferenz der an den Nanopartikel gestreuten elektromagnetischen Wellen die Energie- und Oberflächenmodulation der Umgebung. Auf einer größeren, strukturierten Fläche bilden sich, ausgehend mehrerer Ursprungszentren, in der Folge einzelne Bereiche verschiedener 2D-LIPSS aus, welche sich in ihrer Symmetrie und/oder Ausrichtung unterscheiden.

❖ **Wie wirken sich die Oxophilie, die Wechselwirkung mit dem Substrat und das Legierungsverhalten auf die laser-induzierte Musterbildung von Metall-Dünnschichten aus?**

Die Oxophilie und die Substrat-Wechselwirkung eines Metalls haben einen entscheidenden Einfluss auf die Musterbildung von Dünnschichten. Zusammen mit den hydrodynamischen Eigenschaften des Metalls wird die Entnetzung und Umverteilung der Dünnschicht beeinflusst. Dünne Filme oder Filme mit erhöhter Oxophilie bilden bei einer Bestrahlung mit wenigen Laserpulsen 1D-LIPSS aus. Diese Selbstorganisation entspricht der des Si-Trägers und wird durch diesen dominiert. Weniger stabile Nanodrähte unterliegen durch wiederkehrende Stimulation einer Filament-Instabilität und zerfallen in Nanopartikelreihen, während stabilere Nanodrähte Ondulationen ausbilden. Durch das Kombinieren der Extrema zweier nebeneinanderliegender, ondulierter Nanodrähte bilden sich periodische Wabenmuster aus, welche sich jedoch ab einer kritischen effektiven Pulszahl zu periodischen Nanopartikelreihen umordnen. Damit bilden fast alle untersuchten Metallschichten (Au, Ag, Cu, Fe, Zn) periodische Nanopartikelfelder (na-2D-LIPSS) aus. Die einzige Ausnahme zeigte sich für Ti-Dünnschichten, da deren freie Gibbs-Energie der Oxidbildung unter der des Si-Trägermaterials liegt. Die starke Wechselwirkung mit dem Substrat und die hohe Oxidationsempfindlichkeit verhindern die Bildung von 2D-LIPSS.

Durch die Kombination mehrerer Metallschichten oder der Oxidation von Cu-2D-LIPSS konnten gleichzeitig zur Selbstorganisation der Metalle chemische Veränderungen, wie z. B. Legierungsbildungen, erreicht werden. Dieser Prozess ist der Strukturierung durch ns-Laser

vorbehalten und kann in dieser Art nicht mit herkömmlichen Verfahren oder fs-Lasern durchgeführt werden.

❖ **Lassen sich analoge Prinzipien auf physikochemisch unterschiedliche Materialklassen, wie metall-organische Präkursor-Dünnschichten, übertragen?**

Es wurde erstmals eine laser-induzierte Strukturierung eines metall-organischen Dünnschichtes erreicht. Die zersetzungsfreie Strukturierung erfolgt bei relativ niedrigen Pulsfluenzen und verläuft über eine reine Umverteilung des Dünnschichtes ohne Materialverlust, wie er z. B. bei der Bestrahlung stark absorbierender Metallschichten zu erwarten ist. Die Periodizität der Strukturen ist nicht nur von der verwendeten Laserwellenlänge, sondern von dem Gesamtsystem (z. B. der Dicke des Dünnschichtes und der SiO_2 Schicht auf dem Si, also dem Substrat) abhängig. Die entstehenden LIPSS zeigen eine außergewöhnliche Güte auf, welche sich unter anderem durch eine geringe Winkeldispersion auszeichnet. Durch eine Erhöhung der Pulsfluenz konnten eine simultane Strukturierung und eine chemische Umwandlung des Präkursors in MoS_2 erreicht werden. Dieses System bildet einen interessanten Kontrast zu den hochschmelzenden Metallschichten und zeigt, dass die Strukturierungsprinzipien auf sehr verschiedene, komplexe Dünnschichtsysteme angewandt werden können.

❖ **Wie wirkt sich die Verwendung laser-generierter Katalysatoren auf das thermische Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen aus?**

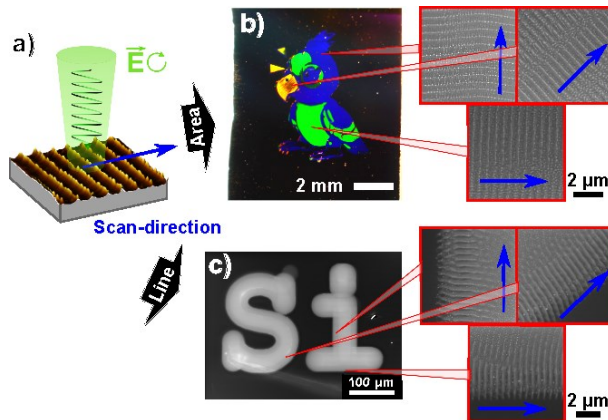
Durch das Bestrahlen von Gold-Schichten konnten Gold-Katalysatoren verschiedener Größen, Dichten und Oberflächentypen erzeugt werden. Dabei muss zwischen Goldstrukturen unterschiedlichen werden, welche mit einer dünnen SiO_2 -Schicht überzogen sind (passiviert), und solchen mit freiliegender Goldoberfläche. Es wurde festgestellt, dass vor allem die nicht passivierten Goldnanopartikel das carbothermische Wachstum von ZnO-Nanostrukturen auf Silizium katalysieren. Durch das Anpassen der Bestrahlungsparameter konnten die Breite, die Höhe, die Dichte und das Auftreten verschiedener ZnO-Morphologien (Nanosäulen, -drähte und -bänder) orts-selektiv gesteuert werden. Durch das Anpassen der Laserenergie kann somit, im Gegensatz zu lithographischen Verfahren und zu Masken, nicht nur eine binäre, sondern eine graduelle Kontrolle der Nanostrukturen erreicht werden.

5. Publikationen und Manuskripte

5.1 Scan Direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Silicon

Sebastien Durbach, Norbert Hampp

Applied Physics Letters, **121**, (2022), 251601. (IF: 3.97) DOI: 10.1063/5.0128227



5.1.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Die Bestrahlung einer Silizium-Oberfläche mit zirkular polarisierten, grünen Laserpulslen führt zur Ausbildung periodischer Nanostrukturen. Trotz der fehlenden inhärenten Vorzugsrichtung der Laserpolarisation wurden 1D-LIPSS generiert. Deren Orientierung wird nicht wie üblich von der Laserpolarisation, sondern der Laserschreibrichtung vorgegeben. Die Strukturen folgen auch gekrümmten Linienverläufen und können durch ein mäanderförmiges Rastern auf großen Flächen beliebiger Form ausgebildet werden. Die Kristallrichtung des Substrats hat dabei keinen Effekt auf die Strukturentstehung. Die entstehenden Silizium-Nanostrukturen bestehen aus einer periodischen Modulation der Oberflächentopographie.

Sämtliche Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskripts wurde ebenfalls von mir angefertigt. Die Leitung und Betreuung der Studie so wie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp.

Scan direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) on silicon

Cite as: Appl. Phys. Lett. **121**, 251601 (2022); doi: [10.1063/5.0128227](https://doi.org/10.1063/5.0128227)

Submitted: 27 September 2022 · Accepted: 10 December 2022 ·

Published Online: 19 December 2022



View Online



Export Citation



CrossMark

Sebastien Durbach and Norbert Hampf ^{a)}

AFFILIATIONS

Department of Chemistry, Philipps University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed: hampf@uni-marburg.de

ABSTRACT

Upon irradiation of a silicon surface with circularly polarized green nanosecond laser pulses, the formation of linear periodic nanostructures is observed. Due to the lack of inherent directional anisotropy by the laser polarization, no 1D-laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) formation is expected. The orientation of the formed surface modulation depends on the laser scan direction. Silicon wafers, which are often used in LIPSS studies, are commonly considered inert substrates. This assumption needs to be reconsidered. Our finding is not explained by the current LIPSS theories.

© 2022 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/5.0128227>

Silicon is the most important semiconductor material for technical applications. Hence, methods tuning the materials' electrical and optical properties are of general interest. For bulk material, ion doping to tune the electron conduction to the desired values is the most common method.¹ Concerning specifications at the interface of the substrates and coatings^{2,3} as well as micro- and nano-structuring^{4,5} offer a great range of engineering methods. Laser irradiation is one of the most promising methods for the modification of the optical properties of a silicon surface. These modifications are achieved either by amorphization,^{6,7} oxidation,⁸ or topography changes,⁹ e.g., increasing surface roughness or fabrication of coherent structures referred to as laser-induced periodic surface structures (LIPSSs). LIPSS formation is commonly described by an interplay of hydrodynamic and electromagnetic effects.¹⁰ The individual contribution of each effect on structure formation is strongly dependent on the irradiated system. One-dimensional LIPSSs consist of periodic stripes with periodicities close to the laser wavelength, called low spatial frequency LIPSS (LSFL), or significantly lower than the laser wavelength (HSFL, high spatial frequency LIPSS).^{10,11} On metals or semiconducting substrates metalized through laser irradiation, LSFL formation is usually attributed to the formation of surface plasmon polaritons (SPPs).⁹ SPPs are generated by matching the wave vectors of the incident laser light and the surface plasmon modes through light scattering at the surface roughness.¹² The structures' periodicity orientation is perpendicular to

the linearly polarized laser light.⁹ The influence of the scan direction on the LIPSS formation with linearly polarized light has been mentioned in the literature but only because of LIPSS quality improvement.^{13,14} By irradiation with circularly polarized light, the laser polarization-induced preferred direction is missing.^{15,16} In this Letter, we report the LIPSS formation and orientation being controllable by the scan direction of the circularly polarized laser beam. This technique allows the LIPSS orientation to follow complex paths and to be easily controlled by a standard laser scan setup with a quarter-wave plate between the laser and galvano-scanner added to obtain circularly polarized light. Possible oxidations and topography changes during the silicon nano-structuring were examined by energy-dispersive x-ray (XRD) and atomic force microscopy (AFM).

Laser irradiation was performed with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532-5, Newport, USA) emitting ≈ 8 ns pulses (FWHM) of $\lambda_0 = 532$ nm wavelength in a TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode. The laser beam first passes a quarter-wave plate, generating circular polarization before passing a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Germany). The ns-laser pulses were focused to a spot radius of $50 \mu\text{m}$ ($1/e^2$) at normal incidence to the substrate. The polarization state of the laser was checked with a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with the PAN5710VIS scan head), and the power was measured with an LM-80V detector head (FieldMax II, Coherent USA). The silicon

substrates used in this study were mechano-chemically polished boron-doped (100) (Siegert Wafer, Germany) and (111) (Silchem, Germany) single crystals. For all experiments, a pulse frequency of 100 kHz and a pulse fluence of $\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$ were used. For irradiation of extended areas, a meandering scan path with a fixed line distance of $3.3 \mu\text{m}$ was used. The effective pulse number N represents the overlapping pulses in a single-line scan and is varied by adjusting the scan speed.

Irradiating a bare silicon wafer (native oxide layer $\sim 1.5 \text{ nm}$) with circularly polarized light while moving the laser spot in a line leads to the formation of a well-defined LIPSS. While LIPSSs generated on silicon with linearly polarized light are oriented perpendicular to the light polarization, the orientation of the LIPSS generated with circularly polarized light [Fig. 1(a)] is always oriented perpendicular to the laser scan direction, even when the scan direction changes. This finding is astonishing as the laser scan direction is not part of any of the theories currently used for the explanation of the LIPSS formation. The mechanism is of fundamental interest to be added to current LIPSS theories. Potentially, this process might be of technical interest as it allows the creation of complex diffractive Si nanostructures. Figure 1(b) shows a “birds” photograph of a “structural” colored Si-wafer, demonstrating the technique to be able nano-structuring extended areas of arbitrary shapes. The colors arise from white light diffraction at areas with different LIPSS orientations. The exact fabrication and illumination strategy are illustrated in-depth in the supplementary material (Fig. S1). Figure 1(c) shows a scanning electron microscope (SEM) micrograph of a laser-scribed text with magnifications of different parts of the scan line. The blue lines in the magnified images correspond to the laser

scan direction. At any given location, the LIPSS orientation is perpendicular to the scan direction (supplementary material Fig. S2). It should be noted that the LIPSS orientation follows curves in the laser scan path but shows a slight decrease in regularity (supplementary material Fig. S2). The size of the areas which may be structured is virtually unlimited.

To further investigate the scan directions' influence on the LIPSS orientation, Fig. 2 shows the white light diffraction of a Si-wafer fragment irradiated ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 497$) with different laser scan angles θ (white arrows). The illumination setup was held constant between each photograph, illuminating the wafer fragment from the left side as indicated. Between each photograph, the wafer fragment is rotated by the degrees given above. The laser-structured areas diffract light into the camera if the laser scan direction (white arrows) aligns with the incident white light (yellow arrows). This demonstrates that the structures' orientation solely is dependent on the laser scan direction.

Liu *et al.*¹⁷ showed that with fs laser pulses, a slight deviation in the scanning angle concerning a linear laser polarization may generate LIPSS orienting along the scan direction. However, upon a larger mismatch between the polarization and scanning vector, a significant loss in quality and a non-well-defined LIPSS orientation angle are observed. To address this problem, Liu *et al.*¹³ developed a complex laser setup using double fs-pulse trains able to dynamically adjust the polarization vector to the scan direction. Although similar results as found in this study are obtained, the LIPSS process is the classical one.

LIPSS generation is assumed to originate from the interference of electromagnetic surface waves as surface plasmon polaritons (SPPs).

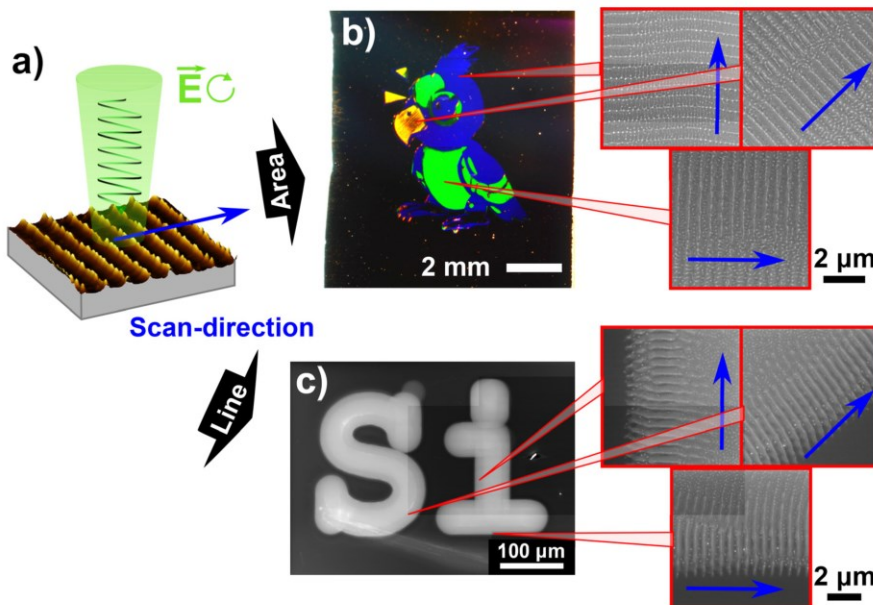


FIG. 1. (a) Schematic representation of the LIPSS orientation in dependence on the laser scan direction (blue arrow). (b) Photograph demonstrating the use of the setup for structural coloring with magnifications of different areas. ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 373$). (c) Electron microscope image of a laser-written text with magnifications of different areas ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 4973$). The LIPSS periodicity orientation is perpendicular to the laser scan direction (blue arrows) in all cases.

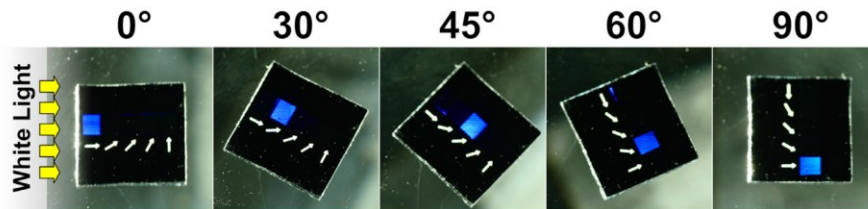


FIG. 2. Photographs of an illuminated wafer fragment structured at different scan angles (white arrows) and illuminated from the left side with white light. By rotating the wafer fragment, diffracted light is only detected when the scan direction matches the white light incidence angle ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 497$). The same holds also for other colors because the color observed by the camera is only dependent on the illumination angle.

Due to the circular light polarization, no initial directional preferred orientation is present in the system. We assume an initial random spatial distribution of surface topography modifications. Irradiation of an accumulation of randomly oriented surface structures with laser pulses leads to the generation of a plethora of SPPs with distributed wave vectors. Interference of randomly distributed electromagnetic waves, representing an arbitrary surface roughness, was simulated using the same method as described by Durbach and Hampp.¹⁶ The resulting amplitude distribution is shown in Fig. 3(a). Supposing the energy modulation imprints an analog topography on the surface, the middle of the pulse consists of a randomly distributed pattern—as expected.

The pattern development corresponds well to experimental observations demonstrated in Fig. 3(b), showing a laser-scribed line (generated by scanning from left to right). It is seen that the structures' orientation has no preferential direction for the first few laser pulses (left). After a few laser pulses, a weak but visible preferential direction can be observed, which further develops into a well-aligned Si-nanostructure after some additional pulses. In Fig. 3(c), magnifications of the key areas of the pattern development are shown. Note that a few initial pulses are needed to generate a sufficiently rough surface to induce the pattern formation. Ben-Yakar *et al.*¹⁸ described the occurrence of structures with a distance equal to the laser-wavelength

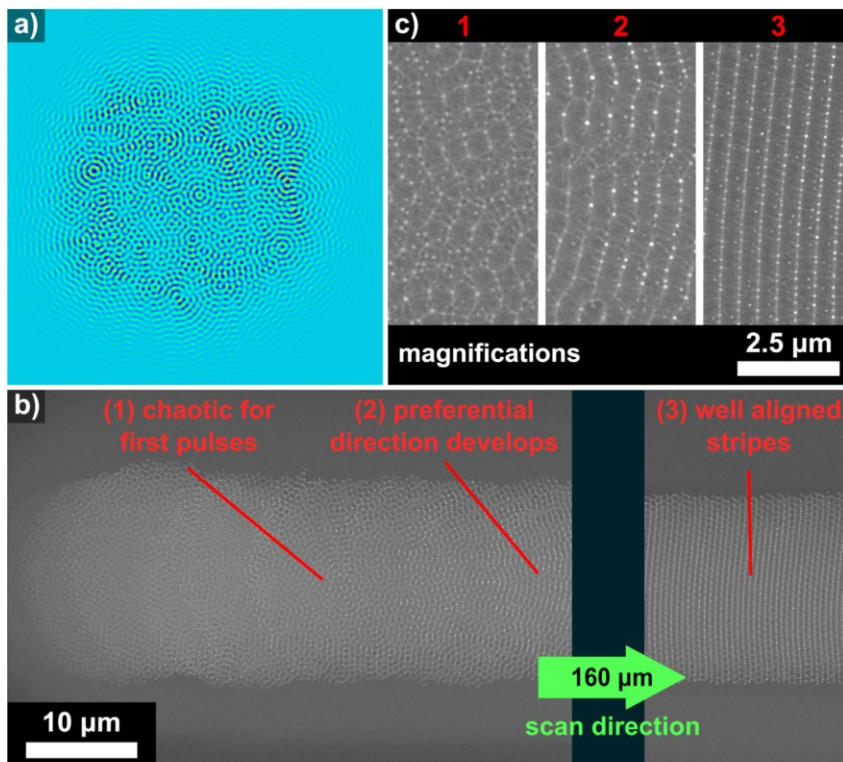


FIG. 3. (a) Interference of 100 randomly distributed wave sources, simulating electromagnetic waves generated from a laser pulse on a rough surface. (b) Micrograph of a laser-scribed line (from left to right, $\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 1492$) showing the pattern development from initial chaotic nanostructures to well-defined Si-LIPSS. (c) Magnification of key areas shown in (b).

generated by diffraction of a subsequent laser pulse on the rim of the previous pulse(s). The described structures possess a curvature corresponding to the laser spot size, similar to the LIPSS seen in Fig. 3(c) in the second magnification. As there is no other inherent directional bias present in the circularly polarized laser pulses, nor the substrate surface itself, the initially established directional bias does not need to be particularly dominant to prevail. The positive-feedback loop enables the proliferation of the pattern over extended areas.¹⁹ A more detailed explanation and visualization of the orientation and similar feedback mechanism specifically for SPPs can be found in the work of Huang *et al.*²⁰

To analyze the effect of the substrates' crystallographic orientation, LIPSS generation was conducted for Si(100) and Si(111) wafers for three different laser scan directions ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$, and $\theta = 45^\circ$ concerning [110]). The measured periodicity angle α of LIPSS generated with different effective pulse numbers is shown in Fig. 4(a) together with a schematic representation of α and θ [Fig. 4(b)]. It is worth mentioning that for stripe patterns, the periodicity angle α is perpendicular to the stripes. Independently of the effective pulse number N , the LIPSS periodicity orientation α matches the laser scan direction for both Si(100) and Si(111) surfaces. The crystallographic orientation of the silicon, thus, does not affect the patterning mechanism. This is in good agreement with LIPSS produced on Si with linearly polarized light in the literature²¹ and may be explained by a surface near melting and amorphization of the top silicon layer during the ns-laser irradiation.²² During this amorphization process, the initial crystallographic orientation is lost and, thus, irrelevant to the patterning process. From SEM images, the periodicity of the LIPSS was found to be approximately equal to the laser wavelength (532 nm, supplementary material Fig. S3). While the periodicity of the LIPSS is determined by the energy modulation induced by electromagnetic effects, hydrodynamic effects are widely regarded to play a role in pattern formation, e.g., by allowing material redistribution.¹⁰ From SEM images, the periodicity of the LIPSS was found to be approximately equal to the laser wavelength (532 nm, supplementary material Fig. S3). This finding is in good agreement with LIPSS formation via linearly polarized light, explained by surface electric waves, produced by diffraction and/or scattering effects on a rough surface. Laser-induced

structures generated on metalized semiconductor surfaces are most commonly attributed to the type-s (or LSFL-I) as explained in depth and with further insight into the underlying physical effects in the work of Bonse and Gräf.¹⁰

As LIPSS can manifest either in topographical modulations or spatial modulations of optical properties, e.g., elemental composition or phase changes, we performed EDX measurements to investigate the possible formation of silicon dioxide during the laser patterning process. For this purpose, we prepared cross sections by focused ion-beam (FIB) milling of the LIPSS patterns generated with the highest effective pulse number N , i.e., the highest oxidation probability. In Fig. S5 (top) of the supplementary material, the SEM image of the cross section of the Si-LIPSS is shown together with the corresponding EDX elemental mappings of silicon and oxygen. In Fig. S5 (bottom), the same measurement was performed with a perpendicular view from the top. In neither of the measurements, a modulated oxygen signal can be observed. Both the oxygen elemental maps as well as the oxygen data along a profile find a constant value of approximately 0.8% (at. %). The observed amount of evenly distributed oxygen corresponds to the native SiO₂ layer (1.5 nm) of the pristine silicon wafer.

To further investigate the surface topography, atomic force microscopy (AFM) measurements were performed. The AFM images shown in Fig. 5(a) show the three-dimensional surface information of LIPSS generated with different effective pulse numbers (increasing from left to right). Si-LIPSS generated with few effective pulses consists of granular ridges. Upon increasing the effective pulse number N , well-defined surface modulations arise. Further increasing N leads to the formation of nanoparticles on the surface and eventually to significant surface damage of the silicon wafer preventing further pattern formation. Height measurements of the nanostructures shown in Fig. 5(b) show an average height h_{LIPSS} in the range of 12–17 nm, increasing with increasing effective pulse numbers N [Fig. 5(c)]. Repeated laser stimulation leads to both Si-LIPSS with reduced surface roughness and uniform height distribution with an optimum at around $N = 497\text{--}745$.

Finally, we want to provide additional remarks on the process as a potential technique for the fabrication of orientation-controlled LIPSS. The method is simple to achieve with a minimalistic set of basic

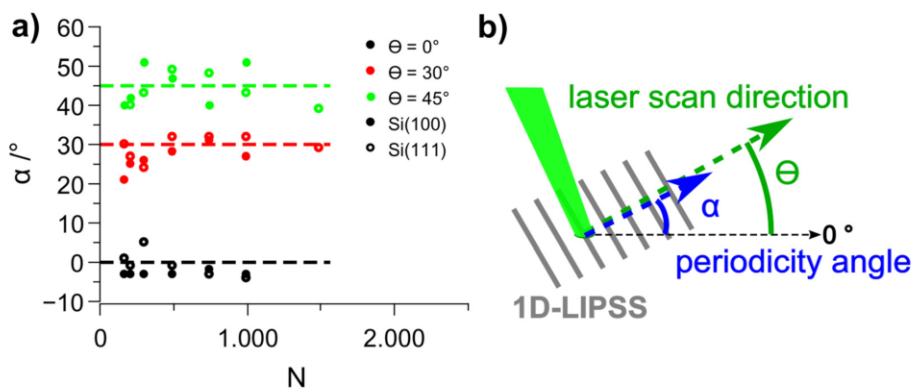


FIG. 4. (a) LIPSS periodicity angle α in dependence on the effective pulse number N for three different scan directions ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$, and $\theta = 45^\circ$) generated on Si(100) (filled circle) and Si(111) (empty circle) surfaces. (b) Schematic representation of the LIPSS orientation angle α and laser scan direction θ ($\rho_P = 127 \text{ mJ/cm}^2$).

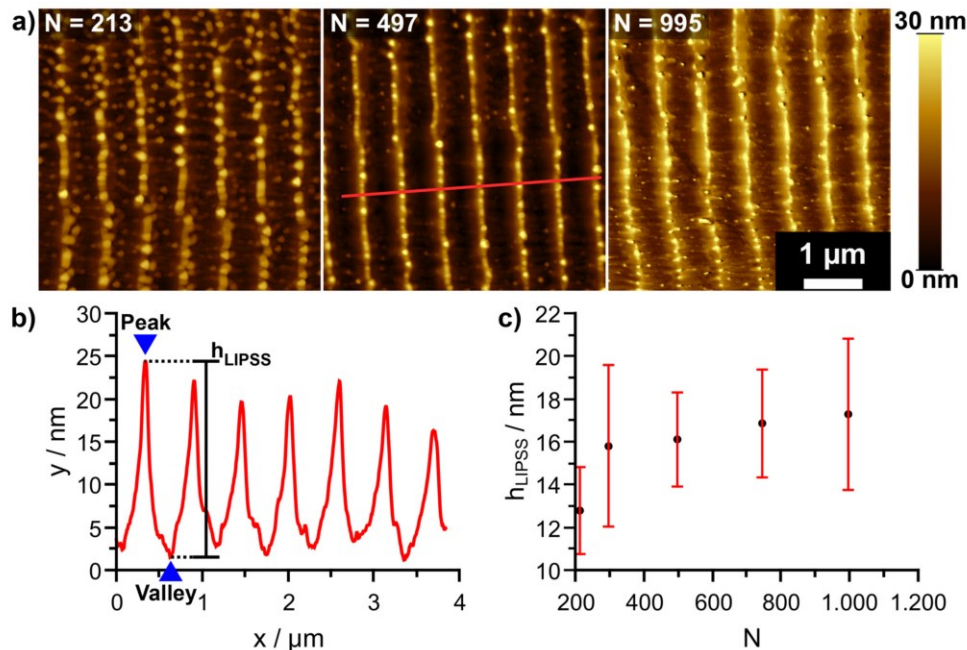


FIG. 5. (a) AFM images of Si-LIPSS generated with various effective pulse numbers N . (b) Example of a profile perpendicular to the LIPSS (red line) to measure the height of the structure. (c) Height data for Si-LIPSS as a function of the effective pulse number N ($\varphi_P = 127 \text{ mJ/cm}^2$).

optical elements. The irradiation of areas has virtually no size limits, but most single laser beam processes require further optimization for speed optimization¹⁴ or the use of diffractive optical elements for multi beam processes.²³ Size and shape of the irradiated area are only limited by the spot size and radius of curvature as aforementioned. Depending on the technical requirements of the fabricated nanostructures, a flat-top beam could allow for more homogenous energy distribution and, thus, more homogenous structure formation and a trouble-free variation in the spot diameter.

In summary, we demonstrated the formation of freely orientable silicon LIPSS patterns with about 530 nm spaced gratings employing a laser scanner setup using nanosecond pulsed circularly polarized light. The structures orientation was found to be solely dependent on the laser scan direction with periodicity close to the laser wavelength. This effect is not affected by the crystallographic orientation [Si(100) or Si(111)] of the substrate as amorphization of the surface occurs during the process but no indication of surface oxidation was observed. The patterning process may be extended to virtually unlimited surface areas. The LIPSS morphology consists of ridges varying in height (12–17 nm) depending on the effective pulse number N and showing an optimal surface quality at $N = 497$ and 745 for a pulse fluence of $\varphi_P = 127 \text{ mJ/cm}^2$ in our experiments. The scan direction-dependent nano-patterning of silicon also has implications for the often reported patterning of thin films of metals or dielectrics on silicon wafers. Given the reported results, the assumption of silicon as an inert substrate has to be carefully evaluated for the patterning of thin films with circularly polarized laser pulses. For thin metal films, the formation of

alloys from metal and silicon must be considered. Further simulations involving temporal and spatial changes of the surface topography would lead to a theoretical model matching the experimental results, e.g., shown in Fig. 3.

See the [supplementary material](#) for a detailed explanation of structural coloring and additional LIPSS periodicity and height data.

AUTHOR DECLARATIONS

Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

Author Contributions

Sebstien Durbach: Formal analysis (lead); Software (lead); Validation (equal); Visualization (lead); Writing – original draft (lead). **Norbert A. Hampp:** Conceptualization (lead); Funding acquisition (lead); Resources (lead); Supervision (lead); Validation (equal); Writing – review & editing (lead).

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu, and J. J. Filliben, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2291 (1980).

- ²J. H. Kim, S. H. Ehrman, and T. A. Germer, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1278 (2004).
- ³Y. Zhang, J. Zheng, C. Fang, Z. Li, X. Zhao, Y. Li, X. Ruan, and Y. Dai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **181**, 15 (2018).
- ⁴A. Dostovalov, K. Bronnikov, V. Korolkov, S. Babin, E. Mitsai, A. Mironenko, M. Tutov, D. Zhang, K. Sugioka, J. Maksimovic, T. Katkus, S. Juodkazis, A. Zhizhchenko, and A. Kuchmizhak, *Nanoscale* **12**, 13431 (2020).
- ⁵P. Satapathy, A. Pfuch, R. Grunwald, and S. K. Das, *J. Semicond.* **41**, 032303 (2020).
- ⁶J. Sládek, Y. Levy, T. J.-Y. Derrien, Z. Brykhar, and N. M. Bulgakova, *Appl. Surf. Sci.* **605**, 154664 (2022).
- ⁷Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, and J. Siegel, *Sci. Rep.* **7**, 4594 (2017).
- ⁸C. Florian, J.-L. Déziel, S. V. Kirner, J. Siegel, and J. Bonse, *Nanomaterials* **10**, 147 (2020).
- ⁹P. Nürnberger, H. M. Reinhardt, H.-C. Kim, E. Pfeifer, M. Kroll, S. Müller, F. Yang, and N. A. Hampp, *Appl. Surf. Sci.* **425**, 682 (2017).
- ¹⁰J. Bonse and S. Gräf, *Laser Photonics Rev.* **14**, 2000215 (2020).
- ¹¹A. Rudenko, J.-P. Colombier, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse, and T. E. Itina, *Sci. Rep.* **7**, 12306 (2017).
- ¹²M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, *ACS Nano* **3**, 4062 (2009).
- ¹³W. Liu, L. Jiang, W. Han, J. Hu, X. Li, J. Huang, S. Zhan, and Y. Lu, *Opt. Express* **27**, 9782 (2019).
- ¹⁴I. Gnilitkyi, T. J.-Y. Derrien, Y. Levy, N. M. Bulgakova, T. Mocek, and L. Orazi, *Sci. Rep.* **7**, 8485 (2017).
- ¹⁵H. Zhang, J.-P. Colombier, and S. Witte, *Phys. Rev. B* **101**, 245430 (2020).
- ¹⁶S. Durbach and N. Hampp, *Appl. Surf. Sci.* **556**, 149803 (2021).
- ¹⁷P. Liu, L. Jiang, J. Hu, S. Zhang, and Y. Lu, *Opt. Express* **22**, 16669 (2014).
- ¹⁸A. Ben-Yakar, A. Harkin, J. Ashmore, R. L. Byer, and H. A. Stone, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1447 (2007).
- ¹⁹B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, and F. Ö. Ilday, *Nat. Photonics* **7**, 897 (2013).
- ²⁰J. Huang, K. Xu, S. Xu, X. Li, and Q. H. Wei, *Laser Photonics Rev.* **16**, 2200093 (2022).
- ²¹P. Nürnberger, H. Reinhardt, H.-C. Kim, F. Yang, K. Pepler, J. Janek, and N. Hampp, *J. Appl. Phys.* **118**, 134306 (2015).
- ²²M. Dasbach, H. M. Reinhardt, and N. A. Hampp, *Nanomaterials* **9**, 1031 (2019).
- ²³P. Hauschwitz, J. Martan, R. Bičíšová, C. Beltrami, D. Moskal, A. Brodsky, N. Kaplan, J. Mužík, D. Štěpánková, J. Brajer, D. Rostohar, J. Kopeček, L. Prokešová, M. Honner, V. Lang, M. Smrč, and T. Mocek, *Sci. Rep.* **11**, 22944 (2021).

Supporting information

Scan Direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Silicon

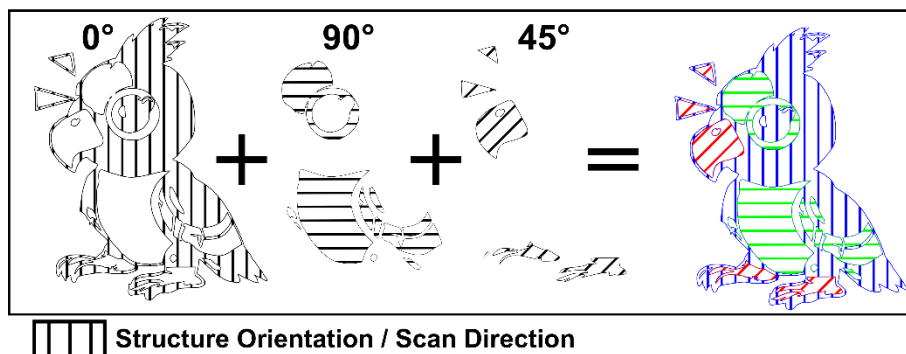
Sebastien Durbach¹ and Norbert Hampp^{1,a)}

¹Department of Chemistry, Philipps University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

a) Author to whom correspondence should be addressed: hampp@uni-marburg.de

The scanning and illumination process used to create the photograph of the ‘structural’ colored bird in the main manuscript (Fig. 1b) is illustrated in Fig. S1. For each color, we used a different white light source positioned at a different angle. The light diffracts only from those parts of the image where the written LIPSS orientation matches the illumination direction α . Which color of the white light is diffracted into the camera lens is determined by the LIPSS periodicity,

a) Scan Strategy



b) Illumination

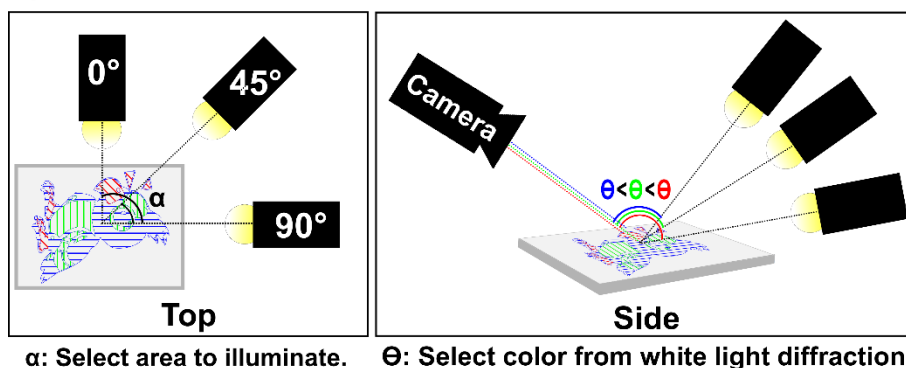


Fig. S1: a) Schematically representation of the scan directions for the generation of areas with LIPSS of different orientations. b) Schematic representation of the illumination used to generate the photograph in Fig. S1. The illumination angle α determines which structure is diffracting the light, while the angle of incidence θ determines the color reaching the camera lens.

constant throughout the whole image, and the angle of incidence Θ of the white light. These are the same conditions that hold also for the diffraction at any common optical grating.

In the main manuscript (Fig. 1) the LIPSS orientation is shown to follow the scan direction in an example of a laser-written text. Fig. S2 shows an additional magnification of the letter S showing the LIPSS orientation following the scan direction even for curves.

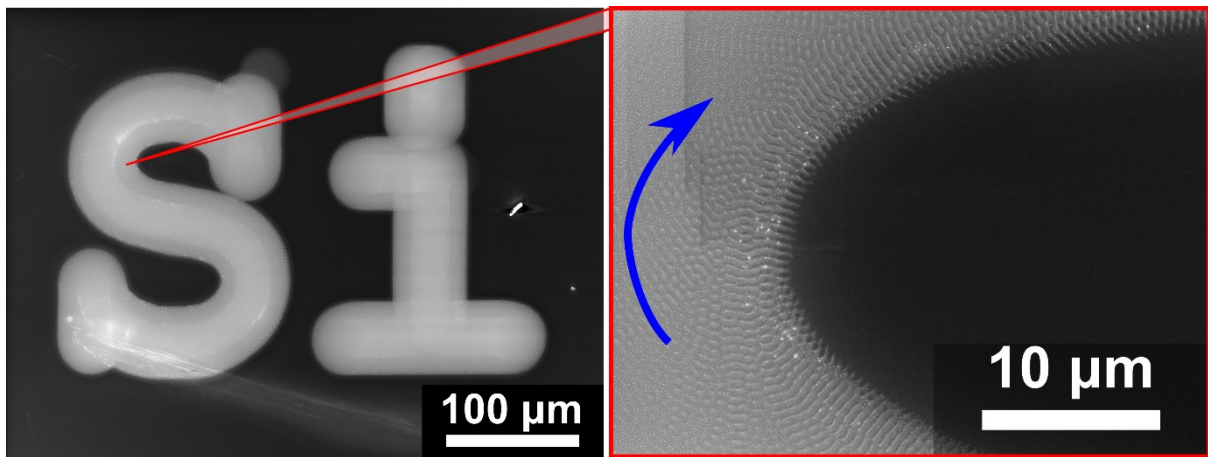


Fig. S2: Magnification of Fig 1c. It shows the LIPSS orientation to follow the laser scan direction even for narrow curves. ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 4973$).

Graphical analysis deducing structure periods Λ (illustrated in Fig. S3) from SEM micrographs (magnification: 5000x) was performed with the open-source software Gwyddion (Version 2.53). The periodicity is independent of N and nearly identical to the laser wavelength (dashed line, $\lambda = 532 \text{ nm}$), as expected for LSFL LIPSS.

Two-dimensional Fast Fourier Transformation (2D-FFT) was performed to acquire 2D-FFT images (Fig. S4) from which a line profile, containing the center and both first-order intensity maxima, were taken. The positions and width of the peaks were determined with the integrated method “Find Peaks” using “Bilateral minimum” as the background type. From the relative peak positions, the spatial frequency k and therefrom Λ can be deduced by equation (E1):

$$\Lambda = \frac{1}{k} = \frac{2}{x_2 - x_1} \quad (\text{E1})$$

The error bars in Fig. S3 are deduced from the frequency peaks width shown in Fig. S4 and in equation (E2):

$$Error_{\Lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{(k \pm w_i)} \mp \Lambda \right) \quad (E2)$$

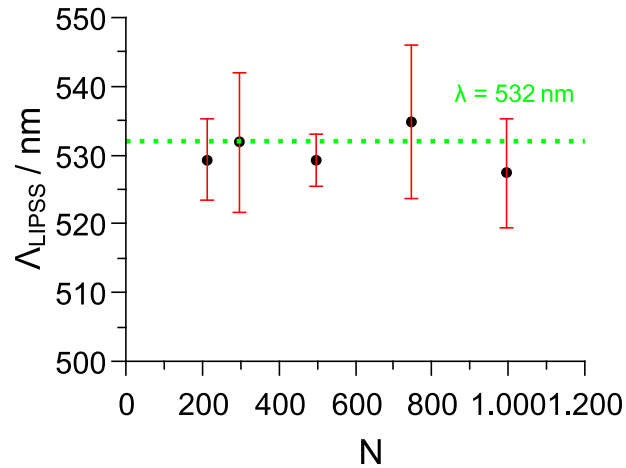


Fig. S3: Si-LIPSS periodicity in dependence on the pulse number N ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$). The dashed line represents the laser wavelength of 532 nm.

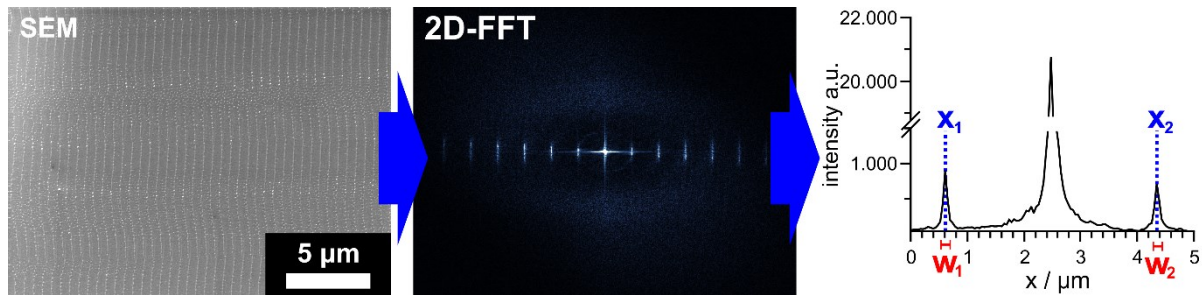


Fig. S4: Deduction of the periodicity Λ and the corresponding error bars from the profile of a 2D-FFT of an SEM micrograph.

In Fig. S5 the FIB cross-section (top) and a top-view micrograph of Si-LIPSS are shown. The elemental maps and the atomic percent profile for Si (magenta) and oxygen (green) reveal that no modulated oxidation could be found indicating that no oxidation effects take place during the laser patterning process.

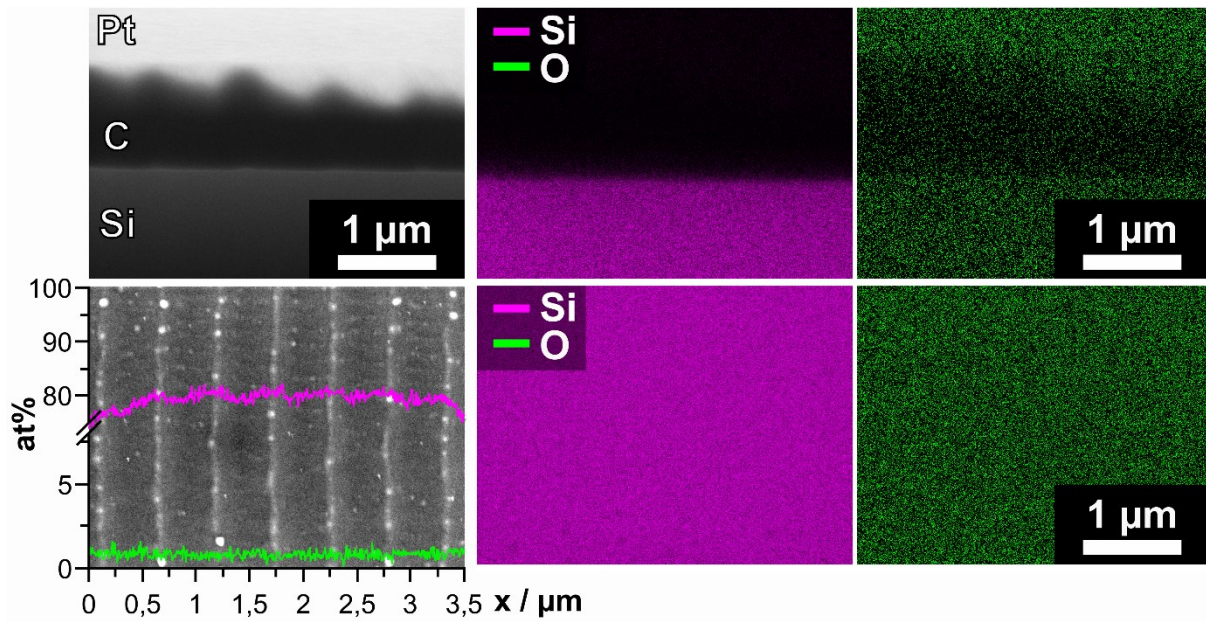


Fig. S5: EDX measurements of Si-LIPSS performed on a FIB cross-section (top) and top view of the sample (bottom). In the SEM image, the line spectra (at%) of silicon (magenta) and oxygen (green) are depicted. ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 995$).

Fig. S6 shows a magnification of the FIB cross-section of Si-LIPSS shown in Fig. S5. Even after treatment with high pulse counts N , only the native SiO_2 is observed.

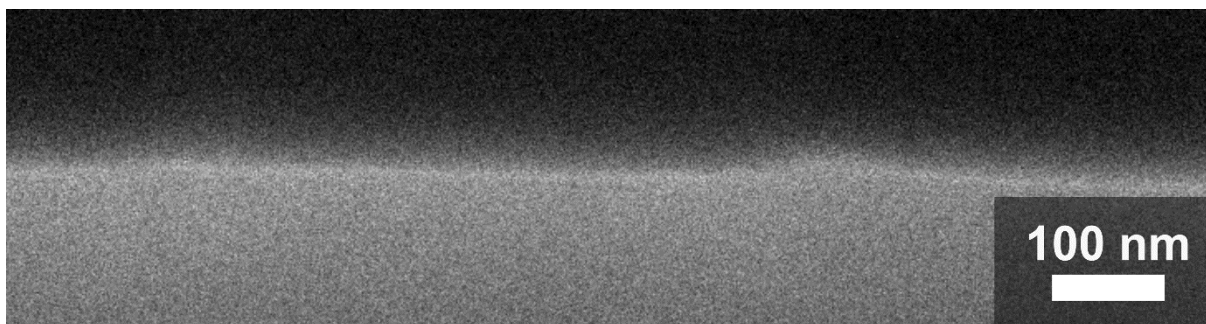
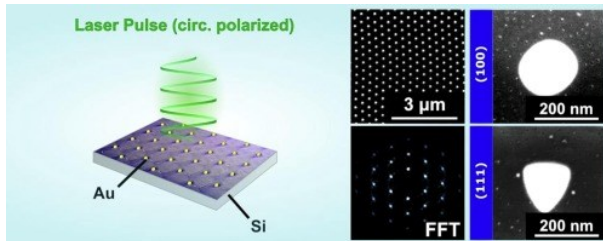


Fig. S6: Magnification of the FIB cross-section of Si-LIPSS (Fig. S5).

5.2 Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning

Sebastien Durbach, Norbert Hampp

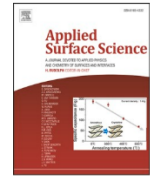
Applied Surface Science, **556**, (2021), 149803. (IF: 6.86) DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149803



5.2.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Diese Publikation beschreibt die Bildung von zweidimensionalen Anreihungen von Gold Nanopartikeln. Dazu wurden Siliziumwafer mit Golddünnschichten bedampft und zirkular polarisierten nanosekunden-Laserpulsen ausgesetzt. Die laserinduzierte Selbstorganisation wird ähnlich zur Bildung von mit linear polarisiertem Licht erzeugten LIPSS beschrieben. Der Unterschied liegt in der fehlenden Vorzugsrichtung, welche bei zirkular polarisierten elektromagnetischen Feldern ausbleibt. Durch die Laserstimulierung des Systems bilden sich mehrere Vorzugsrichtungen der Nanopartikel aus, wodurch hexagonale und quadratische Goldnanopartikel erzeugt werden. Mit Hilfe von Ionenstrahltomographie wurde die Partikelmorphologie untersucht. Auf Si(100)-Oberflächen besitzen die selbstorganisierten Partikel eine linsenförmige Form und auf Si(111)-Oberflächen die Form eines abgerundeten Dreiecks. Die Nanopartikel können durch Behandlung mit verschiedenen Säuren entweder aus dem Substrat herausgelöst und extrahiert werden. Alternativ können die Nanopartikel gezielt aufgelöst werden um zweidimensionale Anordnungen von Nanolöchern in Silizium zu erzeugen.

Sämtliche Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskripts wurde ebenfalls von mir angefertigt. Die Leitung und Betreuung der Studie so wie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp.



Full Length Article

Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning

Sebastian Durbach, Norbert Hampp*

University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein Str. 4, 35032 Marburg, Germany



ARTICLE INFO

Keywords:

2D-LIPSS
Nanosecond laser
Silicon
Gold thin film
Periodic structures
Circularly polarized light

ABSTRACT

Two-dimensional surface pattern formation is achieved by irradiation of a gold thin film on a silicon wafer by circular- or non-polarized nanosecond laser pulses. It is shown that the laser-induced reorganization may be described by the same principles as laser-induced periodic surface structure (LIPSS) formation using linear polarized light, which generates typical stripe-like patterns. The 2D-process shows some astonishing similarities with a simple interference feedback loop modeling material redeposition. The periodicity Λ of the created hexagonal and square patterns is in good agreement with calculations of the theoretically calculated wavelength of surface plasmon polaritons (SPPs). The morphology of the created nanoparticles is analyzed with focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM), revealing the dependence on the substrate's crystallographic orientation. Generated patterns may be either converted into 'nanohole' arrays or used for the synthesis of exotically shaped and highly uniform gold nanoparticles.

1. Introduction

In recent years, the fabrication of micro- and nanostructures with specific spatial arrangements has attracted ever-growing attention, as it enables the control of substrates physio-chemical properties. By their various properties and quantum behavior, these functionalized surfaces are utilized in a vast range of different applications including solar cells [1], decorations [2], superhydrophobicity [3], biosensing [4,5], biomimetic [6], electronics [7] and photonic applications [8]. As lithographic or multi-beam [9,10] techniques are either time consuming and/or require rather complex and costly equipment, laser-induced self-organizing patterning is a promising alternative for extended surface areas [11].

For nanosecond laser pulses typically low spatial frequency LIPSS (LSFL), further on referred to as 1D-LIPSS, with spatial periodicities similar to the applied laser wavelength are obtained, which are known since their first discovery by Birnbaum in 1965 [12]. The underlying formation mechanism of LIPSS is still highly debated [13–18]. Nevertheless it is commonly accepted, that interference of the incident light and surface plasmon polaritons (SPP), arising from the substrates'

surface roughness, leads to periodic modulations of absorbed energy [13–16,19,20]. The corresponding inhomogeneous energy distributions give rise to thermal gradients resulting in cumulative hydrodynamic effects like thermocapillary forces, which are known to be an essential force driving the liquid flow in ns-laser melted metal thin films [21]. Advanced numerical simulations, often based on the Sipe-Drude-model, and taking into account optical and thermal substrate properties within an inter- and intra-pulse feedback mechanism, are in good agreement with experimental 1D-LIPSS features [22–25]. Pulse fluence, pulse number, and geometric pulse overlap are key parameters for tuning the structure's features [16,19,26,27].

Even though 1D-LIPSS has been a scientific evergreen in the past few decades, the fabrication of 2D-LIPSS only recently gained some popularity. 2D-LIPSS are either generated by irradiation of two crossed linear-polarized consecutive pulses [28–31] or by use of circularly polarized pulses [28,29,32,33].

In this article, we demonstrate the laser-induced self-organization of a gold thin film on silicon wafers of different crystallographic orientations, treated with nanosecond laser pulses. This model system is well characterized for one-dimensional nanostructure fabrication as shown

Abbreviations: LIPSS, laser-induced periodic surface structures; FIB, focused ion-beam; SEM, scanning electron microscope; LSFL, low spatial frequency LIPSS; SPP, surface plasmon polaritons; ns, nanosecond; Si, silicon; AFM, atomic force microscope; Nd:YVO₄, neodymium-doped yttrium orthovanadate; FWHM, full width half maximum; HF, hydrofluoric acid; KOH, potassium hydroxide; FFT, fast Fourier transformation; DOP, degree of polarization.

* Corresponding author.

E-mail addresses: durbachs@staff.uni-marburg.de (S. Durbach), hampp@uni-marburg.de (N. Hampp).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149803>

Received 28 January 2021; Received in revised form 16 March 2021; Accepted 8 April 2021

Available online 16 April 2021

0169-4332/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

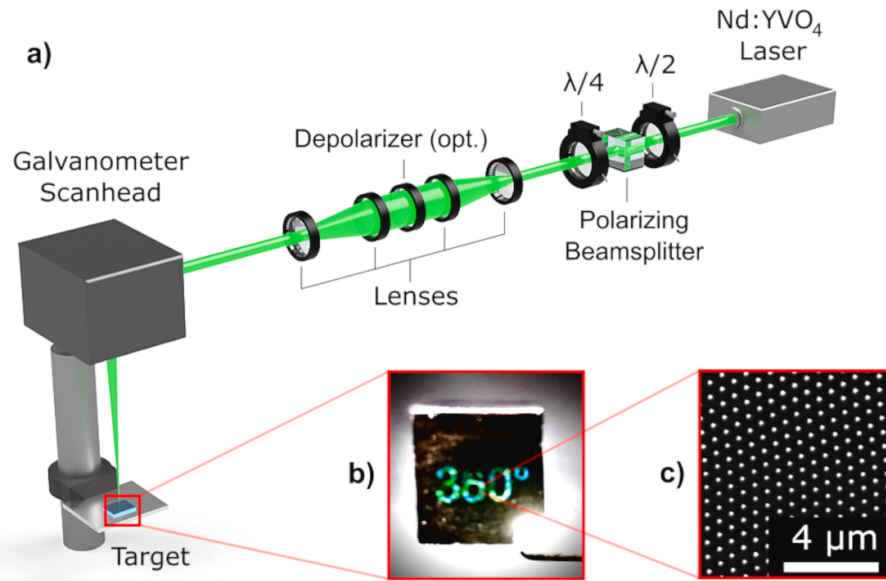


Fig. 1. a) Laser setup able to control ellipticity and degree of polarization. $\lambda/2$ and $\lambda/4$: half-wave and quarter-wave plates. b) Photo of wafer fragment featuring white light diffraction of AuSi-2D-LIPSS. c) SEM image of AuSi pattern formed by 2D-LIPSS process.

in previous work [34]. Under irradiation with both, circular and depolarized light, two-dimensional nanoparticle arrays emerge, providing a highly symmetric pattern.

2. Materials and methods

2.1. Experimental

The silicon samples used in this study were mechano-chemically polished boron-doped (100) (Sievert Wafer, Germany) and (111) (Silchem, Germany) single crystals. The wafers were gold coated with 1.8–4.6 nm gold using an Auto 206 vacuum coater system (Edwards, U. K.). The thickness of the generated Au thin film was measured with single-wavelength ellipsometry. Laser irradiation was performed with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532-5, Newport, USA) emitting ≈ 8 ns pulses (FWHM) of $\lambda_0 = 532$ nm wavelength in TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode. The ns-laser pulses were focused to a spot radius of 50 μm ($1/e^2$) at normal incidence to the substrate surface. The beam was scanned over the substrate by a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Germany). The polarization state of the laser was measured with a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with the PAN5710VIS scan head). The laser power was measured with an LM-80 V detector head (FieldMax II, Coherent USA).

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a field emission microscope (JSM-7500F, Jeol, Japan) equipped with a back-scattered electron detector (YAG, Autrata, Czech Republic) and with focussed ion beam milling (FIB) on a CrossBeam-Workstation (Gemini 2, Carl Zeiss, Germany).

Generated gold nanoparticles can be harvested by a simple two-step etching process, first with 1 M fluoric acid (HF), and second with a boiling 4:1 mixture of concentrated KOH_{aq} and 2-propanol.

The surface topography of 2D-LIPSS substrates after acid-etching (HF (1 M), aqua regia) was analyzed by atomic force microscopy (AFM, Nanoscope IV, Bruker, USA). Taping mode was chosen for topological imaging using SNL-10 tips ($f = 56$ kHz).

2.2. Image processing

Gwyddion, an open-source software, was used for the analysis of the

local pattern symmetry and spatial frequency, and 2D-Fast-Fourier-Transformation (FFT) of the SEM images.

3. Theory

Previous studies suggest that LIPSS are created by incident wavefronts interfering with SPP [13–16,19,20]. SPP describe charge density oscillations propagating along with the interface of a dielectric and a conducting substrate with a specific wavelength λ_{SPP} [35]. This approach represents a useful explanation of LIPSS formation on metals and semiconductors as SPP are transverse magnetically polarized in relation to the laser light polarization [36]. SPP may be excited through diffraction of light at surface irregularities if an optically active mode near the laser frequency exists. The wavelength λ_{SPP} is shorter than the laser wavelength as can be derived from Eq. (1) [35],

$$\lambda_{SPP} = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_S + \epsilon_d}{\epsilon'_S \cdot \epsilon_d}} \quad (1)$$

where ϵ'_S is the real part of the metallic substrates dielectric function and ϵ_d the dielectric function of the dielectric layer. Using the complex dielectric function the penetration depth and propagation length can be calculated as shown in Appendix A. Neglecting the thin gold layer the dielectric function of the dielectric can be considered to be the dielectric function of air $\epsilon_{d(Air)} = 1$ [37]. Assuming the massive excitation and heating, e.g. liquefaction of the silicon at the air/Si interface, the dielectric function of the substrate equals the optical properties of molten silicon with $\epsilon_{Si(mSi)}^{\lambda} = -14.2$ [38]. This has proven to be a good assumption in earlier works [20] and predicts a theoretical wavelength of $\lambda_{SPP} = 513$ nm which is in good agreement with the measured periodicity ($\Lambda = 515 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$) of our 2D-LIPSS (see Fig. 1).

3.1. Results and discussion

3.1.1. Pattern formation

LIPSS were generated on Si(100)-wafers covered with a 3.4 nm Au thin film. Different states of ellipticity of the laser polarization were employed. The generated LIPSS is oriented perpendicular to the main

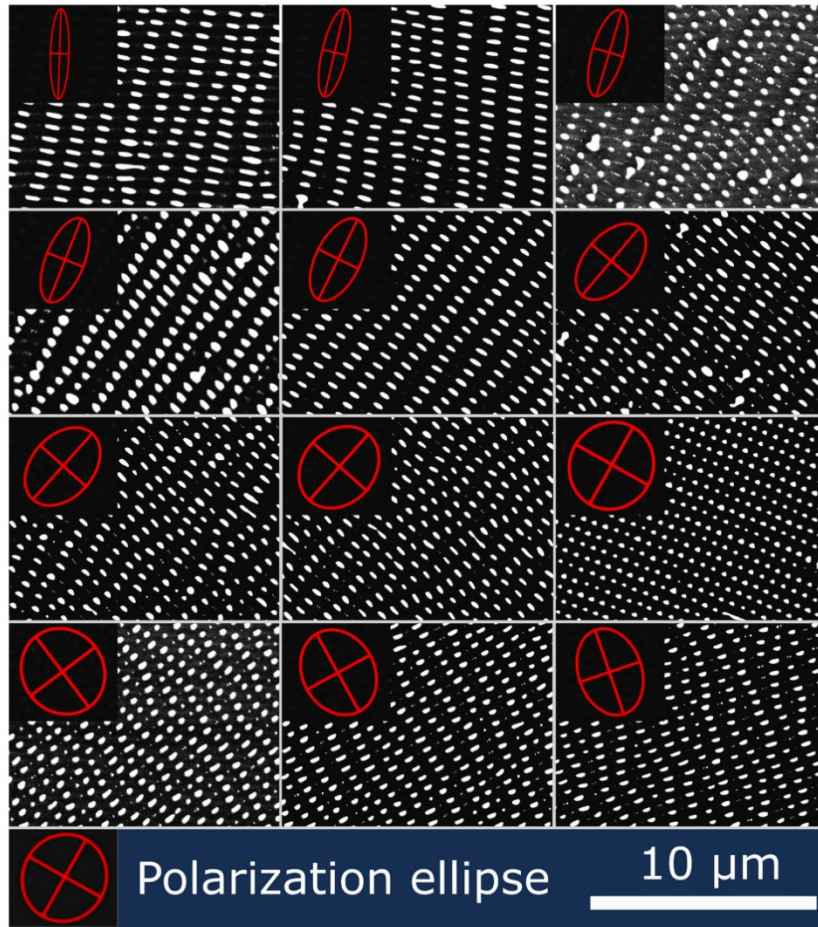


Fig. 2. LIPSS on Si(100) coated with Au ($d = 3.4$ nm) after irradiation ($F_p = 0.145$ J/cm², $N = 753$) with different polarization states from nearly linear to circular polarization. The polarization ellipse of the incident laser radiation (red) indicates the polarization used for each corresponding particle pattern.

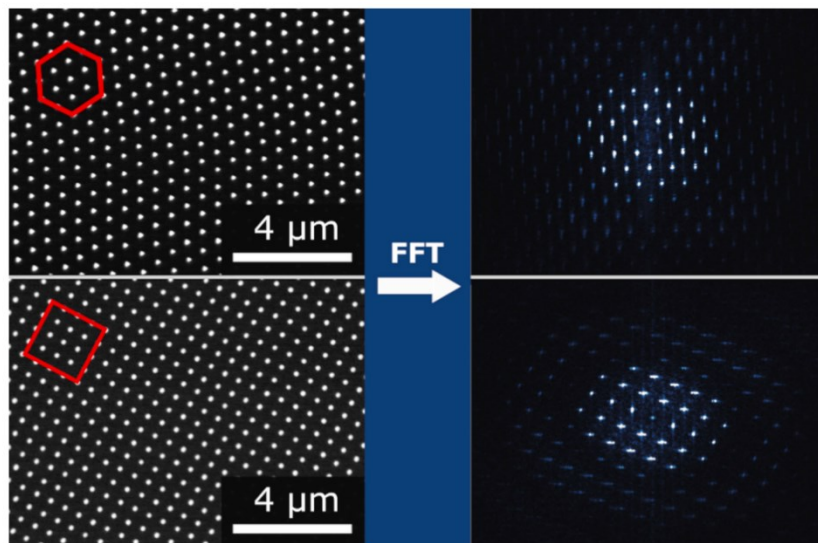


Fig. 3. 2D-LIPSS generated by irradiation with circularly polarized light on Si(100) with hexagonal (a) ($d = 4.1$ nm, $F_p = 0.155$ J/cm², $N = 5000$) and square (b) ($d = 2.6$ nm, $F_p = 0.152$ J/cm², $N = 1500$) pattern. c,d) show the Fast Fourier Transformation of the corresponding SEM images.

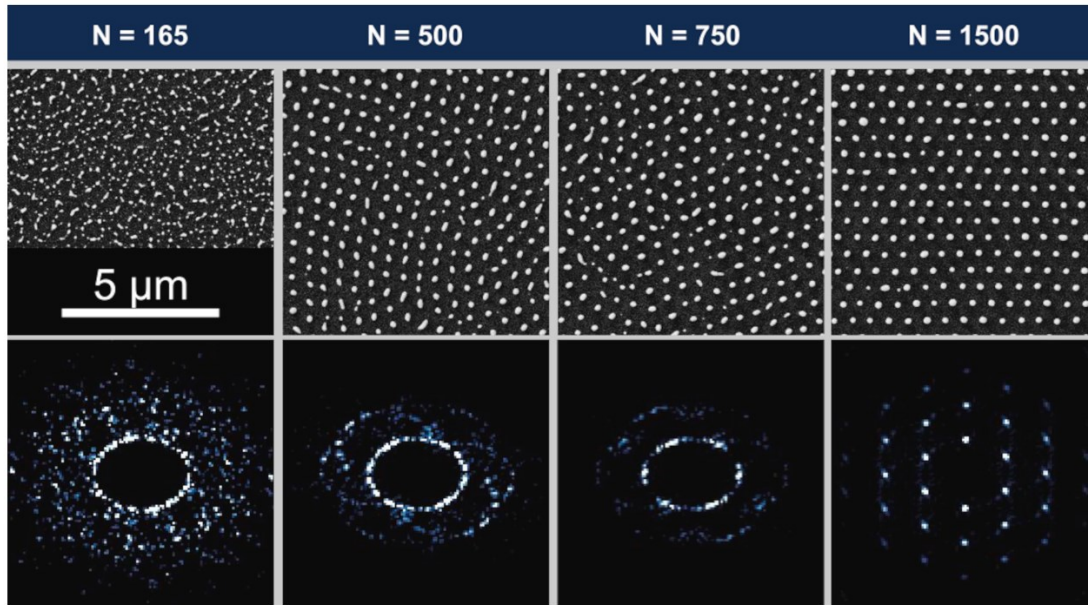


Fig. 4. 2D-LIPSS pattern evolution in relation to the number of laser pulses N with circularly polarized light. (FFT below) ($d = 3.6$ nm, $F_p = 0.125$ J/cm²).

axis of polarization but is disintegrated into droplets for elliptically polarized light (Fig. 2). This disintegration is known to occur upon excessive laser stimulation [17] and is because all LIPSS from Fig. 2 were generated with the same pulse fluence F_p and effective pulse numbers N , which was chosen to fit best for the generation of 2D-LIPSS. 2D-LIPSS were only observed for a polarization ellipticity of 42 deg. or higher, whereby 45 deg. corresponds to circular polarization. The 2D patterns obtained from patterning with circularly polarized light possess either a four- or sixfold symmetry (Fig. 3) as discussed later in this work.

Starting with the very first laser pulse [39,40] the spatial redistribution of the gold thin film begins driven by the intensity pattern formed by the scattered laser light and the SPP at the interface between the semiconducting substrate and the air. Note that the properties of the substrate change during laser irradiation, as further elaborated in

section three (Theory). Typically the dewetting process is driven by melt instabilities against capillary waves induced by small irregularities in the gold layer and results in a spinodal decomposition of the film. The resulting wavelength has a quadratic dependency on the film thickness d [21,41–45].

Despite resembling a typical spinodal decomposition, the power spectra of the dewetted gold films (Fig. 4.) present a wavelength of 515 nm and lack any correlation with the thin film thickness, indicating that the dewetting process is not driven by a homogenous energy absorption of the thin film, but by the substrate's photonic properties. This spatial distribution can be explained by the stimulation of SPPs. As described by Sipe et al. [46], the existence of small irregularities on a surface leads to polarization-dependent scattering and thus energy variations in the surface of the material. For circular polarization, the corresponding

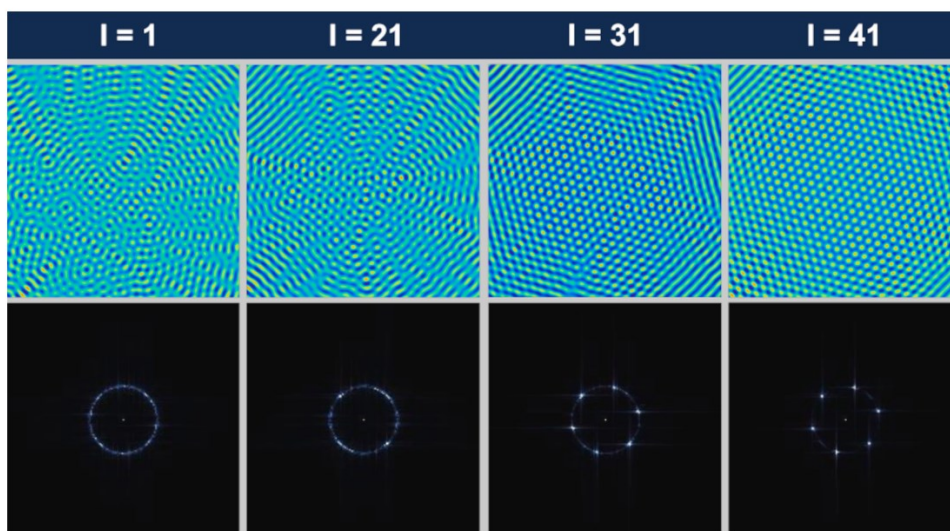


Fig. 5. Interference patterns generated through feedback loop after I iterations. Scattering centers are generated from each previous iteration. (Bottom row) Corresponding FFT frequency patterns.

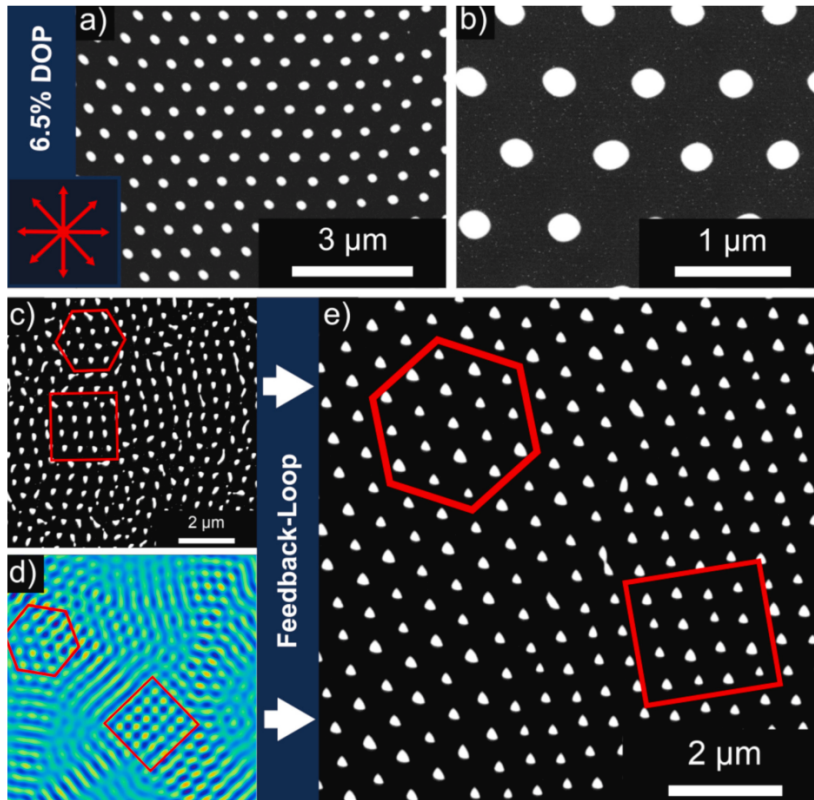


Fig. 6. (a, b) Hexagonal 2D-LIPSS generated with non-polarized light (6.5% DOP). ($d = 3.3$ nm, $F_p = 0.181$ J/cm², $N = 2475$). (c) 2D-LIPSS in an early formation stage showing small domains of nanoparticles with hexagonal or square arrangements in immediate proximity ($d = 3.8$ nm, $F_p = 0.145$ J/cm², $N = 215$). (d) Simulated interference patterns ($I = 29$) showing small domains of hexagonal and square patterns in immediate proximity. (e) 2D-LIPSS showing the interface between an extended domain of square and hexagonal patterns. ($d = 2.2$ nm, $F_p = 0.125$ J/cm², $N = 1500$).

diffraction pattern shows a uniformly bright circle, which is in good agreement with the observed power spectrum of an early stage of pattern formation (Fig. 4). The same graphical illustration of square pattern formation can be found in Appendix A Fig. A1 [47].

Repeated laser stimulation leads to continuous structure refinement and eventually results in nanoparticle arrays with a periodicity of about 515 nm. Note that the nearest neighbor distance of the hexagonally arranged nanoparticles is larger than the corresponding distance in the square pattern, as it follows from geometrical considerations (Fig. A2). During this process, the radial symmetry of the diffraction pattern enhances into six respectively four dominating spatial directions corresponding to hexagonal or square pattern formation. As the equilibrium dewetting time and the temporal spacing of the pulses (10 μ s) are much larger than the time where 'molten' gold is existing during the laser pulse duration of a few nanoseconds, the SEM images after a defined number of pulses N correspond to a time-series of snapshots of the pattern formation, based on rapid resolidification detaining the fluid morphology [43].

Unlike experiments with linear polarization, no inherent component favoring a certain alignment of the nanostructures was observed. To investigate the underlying mechanism of pattern formation we used a simplistic simulation demonstrating a positive feedback loop capable of evolving regular patterns from chaotic wave interactions. The feedback loop evolves from an initial set of randomly distributed scattering sources. Each iteration calculates the interference pattern of all scattering sources created by the previous iterations topographic modulation. A detailed explanation of the simulation procedure may be found in Appendix B.

Fig. 5 illustrates the interference patterns after " I " iterations which reflects the number N of effective pulses. Despite the simplicity of the simulated interference patterns, the pattern evolution shows striking

similarity with the formation evolution of 2D-LIPSS. After an initial random spatial distribution with radial symmetry (single wavelength), local well-arranged patterns emerge. This emerging local pattern dominates the neighboring superposition of scattered waves which leads to the proliferation of the very same pattern after further iterations. This development is seen in both the experimental results and the interference simulation. (Fig. 4. and Fig. 5).

As a consequence of this model for the pattern formation, there is no need for circular polarization for a 2D-LIPSS generation as long as the system has no predominant direction component. This assumption proves to be well-founded as we generated hexagonal 2D-LIPSS with depolarized light using a depolarizer (Fig. 6).

The probability for the nanoparticles to locally align in both, square and hexagonal seed patterns, (Fig. 6 c,d), results in the presence of both symmetries in immediate proximity (Fig. 6 e) or the coexistence of two independent patterns possessing the same symmetry but different orientations. An illuminated area consists of different domains that have been found to range from 100 μ m² up to several tens of mm². Fig. 7 recapitulates the pattern formation and schematically illustrates the synchronous existence of different patterns on extended irradiated areas. The patches can be macroscopically revealed with patterns matching the angle of incidence show diffraction. Öktem et al. [48] obtained comparable results by linking quality control issues for many feedback-driven lasers fabricated nanostructures to the dimension of the laser spot radius, as a larger radius allows the concurrent formation of multiple seed locations bearing the blame of pattern irregularities.

As demonstrated random pattern formation on a small scale and subsequent proliferation through self-similarity can result in different pattern symmetries despite being exposed to the same laser stimulus. Theoretical studies have shown, that only 4-fold and 6-fold symmetries

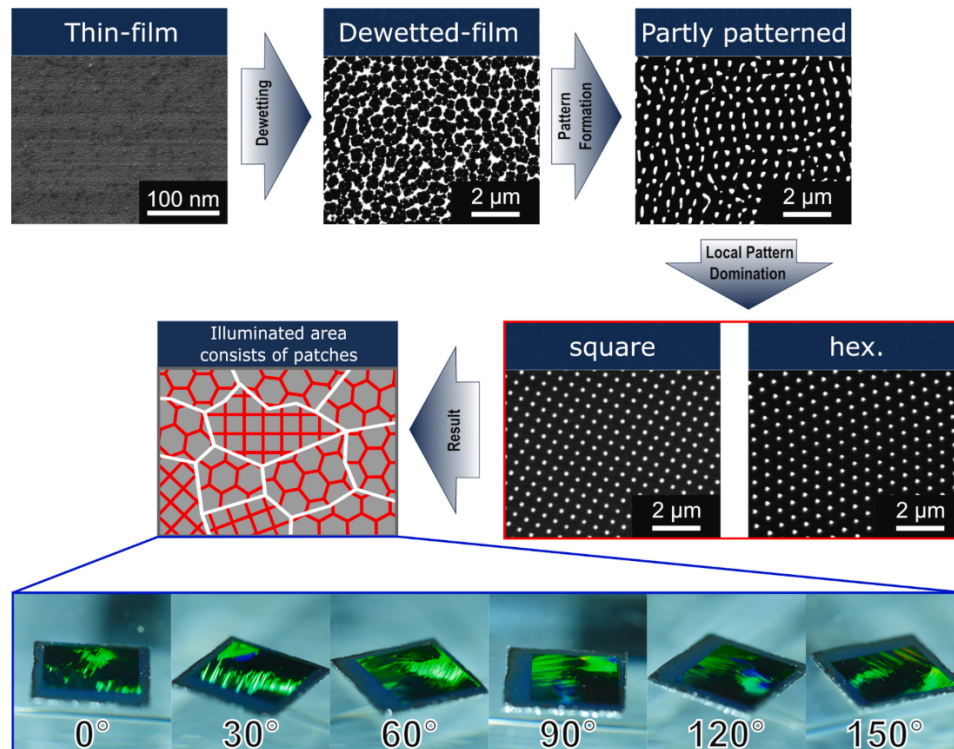


Fig. 7. Schematic representation of the pattern evolution in different domains upon recurrent laser stimulation with circularly polarized light. Bellow: White light diffraction of a 1×1 cm 2D-LIPSS area under different angles of illumination.

occur in such types of systems, which is exactly what we found in our Au/Si-system [49,50]. Therefore we investigated the probability of both, hexagonal and square nano-dot arrangements. Despite the Si(100) showing a marginal higher tendency for the formation of hexagonal patterns, both Si(100)-wafers and Si(111)-wafer show an increasing probability for hexagonal pattern formation upon high effective pulse numbers N , as generally preferred in similar, dynamic systems [25] (Fig. 8 a,b). For fewer effective pulse numbers N , an increased occurrence of square patterns with higher pulse fluence is observed. This is in good agreement with recent observations attributing the symmetry shift of 2D-LIPSS to changes in convection flows related to spatial and temporal energy dose distributions [28,31]. As a consequence there is a change in temperature gradients and thus a change in viscosity of the melted material. This affects the so-called Prandtl-number, a dimensionless number defining the ratio of momentum diffusivity to thermal diffusivity, which is well known as a key component for pattern selection in convection systems [25,51,52].

Another important pattern selection mechanism can be attributed to surface defects which are expected in highly dynamic environments generated through ns-laser irradiation. To generate linear surface modifications serving as model-defects, a Si(100)-wafer was irradiated by a UV-laser (355 nm) previous to proceeding with the usual procedure for a 2D-LIPSS generation (Fig. 8 c). At the interface between the untreated and the pre-irradiated area, a significant deviation of the nano-dot structures' main axis occurs (Fig. 8 d) even if no apparent surface damage could be observed beforehand. This demonstrates the effect of statistically occurring surface defects on preferred pattern formation.

No other variable, neither the thickness of the Au thin film (1.2–5 nm) nor the hatch rotation and distance, which could account for the pattern formation boundary conditions, could be identified to influence the pattern selection. The shallow modulation depth ($d < 10$ nm) further reinforces the suggested formation mechanism involving melting,

material displacement, and resolidification, rather than an ablative mechanism [53]. To further investigate the exact interaction and weighting of hydrodynamic versus photonic effects during 2D-LIPSS formation upon ns-laser irradiation of metal thin films, sophisticated numerical simulations taking into account inhomogeneous energy absorbance, electromagnetic scattering, thermal effects, and material flow need to be developed which is out of the scope of the present work.

3.2. Goldparticle properties

The properties of nanoparticle arrays are not solely defined by their order but are also influenced by the features of their individual elements. Particles fabricated on Si(100)- and Si(111)-interfaces were analyzed via focussed ion beam (FIB) milling and reconstructed via serial section imaging (SSI). The 3D-morphology of the nanoparticles generated on the Si(100)-surface resembles the shape of lentils (Fig. 9 a), whereas the nanoparticles generated on the Si(10101)-surface possess the shape of bulged triangles (Fig. 9 e).

The gold nanoparticles are partly sunken into the surface as can be seen in their respective cross-section (Fig. 9 b,f), similar as reported for gold nanowires fabricated by a similar Au/Si system by Reinhardt et al. [34]. Reinhardt et al. performed a composition study (EDX) on a cross section of their ns-pulsed laser generated nanowires and report a significant amount of Si, in particular in the outer region of the nano-structures. XRD experiments showed a small shoulder at $2\theta = 39.7^\circ$, corresponding to the $(I4\bar{3}m)$ Au/Si eutectic phase, further underlining the presence of a small amount of Au/Si-alloy and strongly suggesting a similar alloying process in the peripheral region of gold nanoparticles generated in this work. The lenticular shape of the particles generated on a Si(100)-surface (Fig. 9 b) is expected for nearly isotropic dewetting with high interfacial energy [54,55]. Gold nanoparticles generated on a Si(111)-surface on the other hand show significant deviance of the

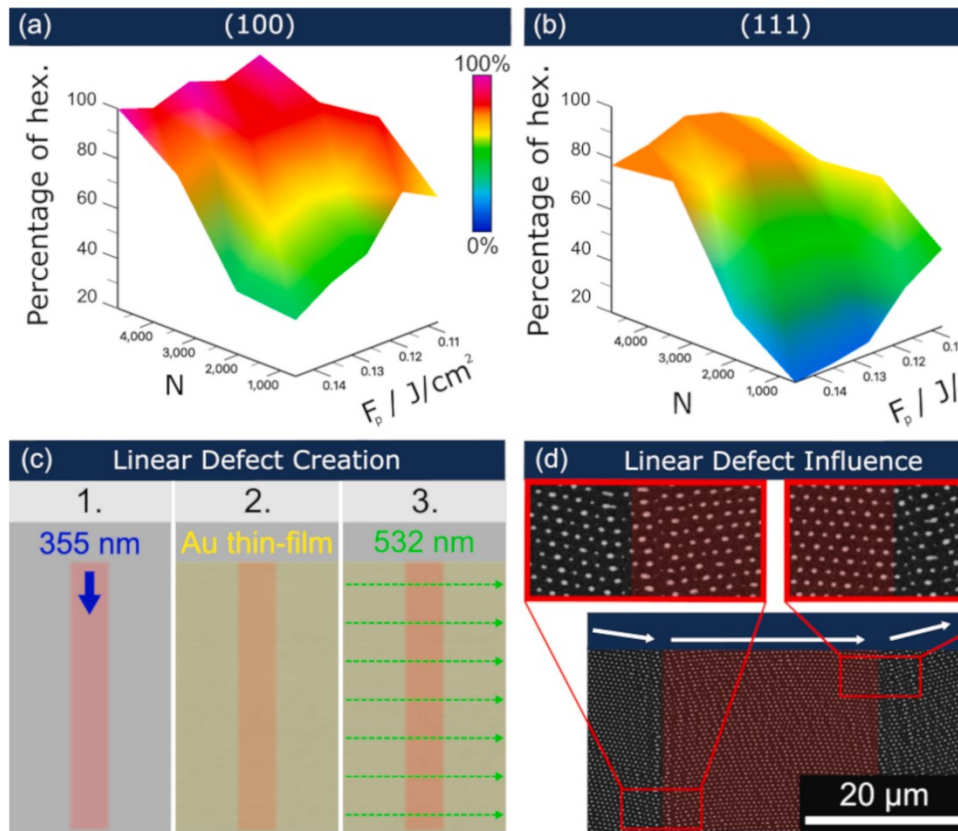


Fig. 8. (a,b) The percentage of hexagonal compared to square structures as a function of effective pulse number N and pulse fluence F_p , for 2D-LIPSS generated on Si (100)- respectively Si(111)-substrates. (c) Schematic representation of the linear defect generation. A Si(100)-Wafer is irradiated with 355 nm ($F_p = 0.127 \text{ J/cm}^2$, $N = 4$, $f = 40 \text{ kHz}$) ahead of the usual sample preparation. (d) Deviation of the structure's main axis on an interface of a pre-irradiated (355 nm) and an untreated substrate.

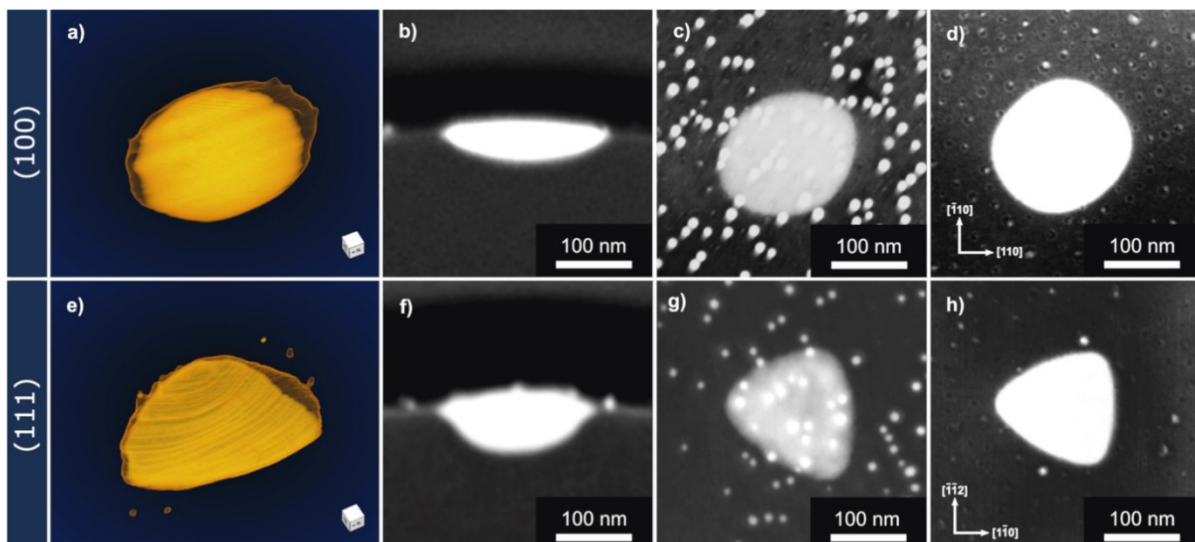


Fig. 9. Morphology of Au nanoparticles generated on Si(100) (a,b,c,d) and Si(111) (e,f,g,h) substrates. (a,e) 3D-reconstruction of nanoparticles generated via serial section imaging. (b,f) Cross section of nanoparticles generated by FIB-milling. SEM images of the nanoparticles before (c,g) and after cleaning the surface with aqua regia (d,h).

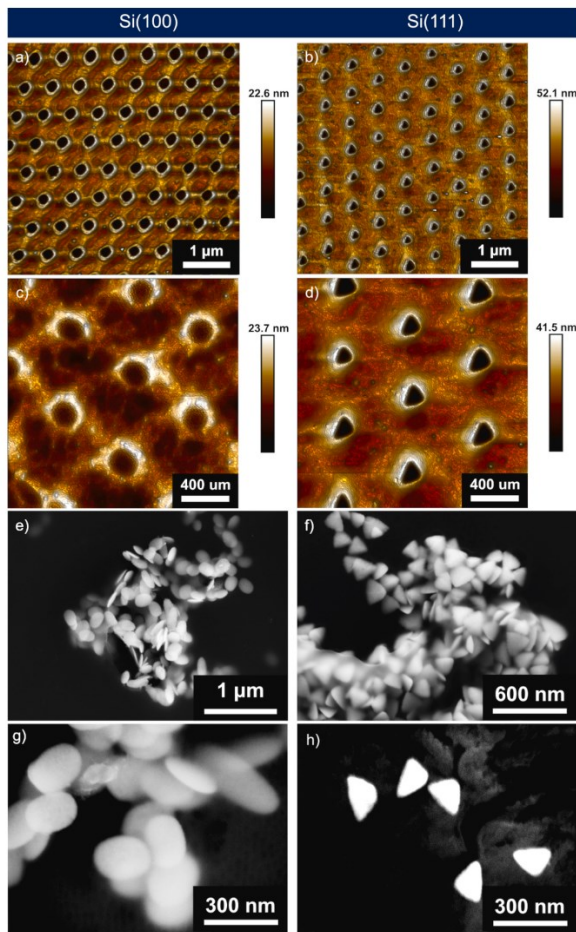


Fig. 10. Nanostructures generated on Si(100) (a,c,e,g) and Si(111) (b,d,f,h) substrates. (a,b,c,d) ‘Nanohole’ array generated in a 2-step etching process with HF and aqua regia. (e,f,g,h) Au nanoparticles after selective destruction of the silicon medium by a 2-step etching process with HF and KOH/2-propanol.

radius of curvature between the particles section above and the section embedded in the silicon wafer (Fig. 9 f). Although kinetics are expected to also play a role in the ns-laser mediated particle formation, the free surface energy of the AuSi-systems interfaces can be qualitatively discussed with equilibrium approaches derived from the Neuman relationship for two melts. As the interface energy-weighted curvatures of

two sides of an embedded particle must be equal, the free energy of the AuSi(111)- interface $\gamma_{Au,Si(111)}$ is expected to be lower than the corresponding energy of the AuSi(100) system [55].

Parallel to the surface the nanoparticles fabricated on the Si(100)-surface are shaped as nearly circular, rounded squares (Fig. 9 c,d), whereas the nanoparticles fabricated on the Si(111)-surface have the shape of rounded triangles (Fig. 9 g,h). All nanoparticles are facing the exact same orientation which is also dictated by the substrates crystallographic orientation as shown in Fig. 9 (d,h) and can be explained by considering the anisotropy of the substrate’s free surface energy. This corresponds to the observations of Ressel et al. [56] for microdroplets of gold on silicon surfaces at different temperatures. The Au droplets were reported to have a triangular equilibrium shape on Si(111) surfaces and a rounded octagonal shape with 4 dominating faces on Si(100) surfaces at high temperatures, which are attributed to nucleation effects and Si-surface reconstructions.

Similar to the 1D-LIPSS fabricated by Reinhardt et al. [34], the nanoparticles are surrounded by a thin layer of SiO₂ granting effective protection against acids like nitro-hydrochloric acid (aqua regia) Fig. 9 (d,h). This protective layer is removed by exposing the wafer to hydrofluoric acid (HF, 1 M) for 60 s. Subsequent etching with freshly prepared nitro-hydrochloric acid (aqua regia) leaves behind an array of nano-holes (Fig. 10. a,b,c,d), whereas etching with a boiling mixture of an aqueous solution of potassium hydroxide and isopropanol (4:1) achieves selective destruction of the silicon leaving behind the pristine gold nanoparticles (Fig. 10 e,f,g,h).

The size of the nanoparticles and, therefore also of the holes, is adjustable by varying the gold thin film thickness and the pulse fluency. Generally, a higher film thickness and higher pulse energies increase the particle size (Fig. 11). It exists both an energy and film thickness threshold, whereas an increase of either value does not lead to bigger particles but broader size distributions and arrangement errors. Upon carefully choosing the experimental conditions, the nanoparticles show a very narrow size distribution with a standard deviation of the particle sizes of as low as 1.52 percent, as shown in Appendix A Fig. A3.

4. Conclusion

One-step 2D-nanopatterning of gold thin films on silicon substrates was achieved by circularly polarized ns-laser pulses. By controlling the effective pulse number N, the obtained structures reflect a temporal series of snapshots of the pattern formation, thus representing a suitable tool to study two-dimensional self-organization phenomena. The 2D patterns are obtained as long as there is no dominating orientation of the incident laser light as holds for circular as well as non-polarized light. The evolution of the nanoparticle arrays can be modeled by a feedback-loop of recurring scattered wave interferences. The pattern symmetry can be experimentally controlled by variation of the effective pulse number and fluence to generate extended regions of hexagonal

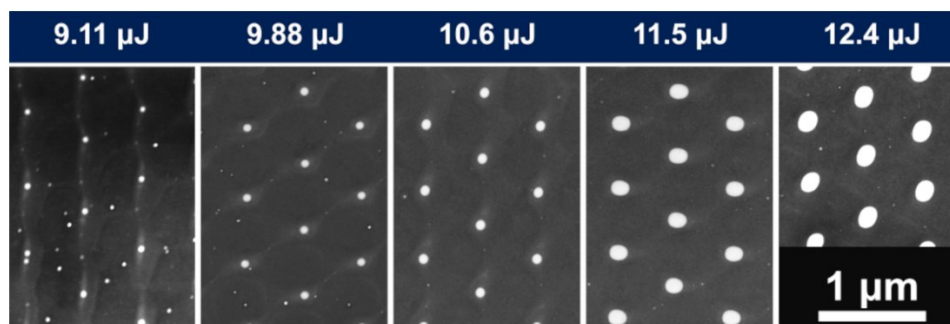


Fig. 11. Adjustment of the size of the nanoparticles upon increasing the pulse energy. ($d = 1.8 \text{ nm}$, $N = 1500$) The samples are rinsed with aqua regia to remove remaining Au leftovers.

nanostructures.

The particle morphology is driven by the substrate's crystallographic orientation and provides lenticular quadrilateral nanoparticles for Si (100)-substrates and uniformly oriented bulged triangles for Si(111)-substrates. Different 2-step etching procedures can be used for the fabrication of 'nano-hole' arrays or to harvest the pristine nanoparticles. The size of both the particles and of the holes can be controlled by the film thickness and laser pulse fluence.

The introduced method may be used to study self-organization processes on various two-component systems as well as to serve as a versatile tool for nanoparticle and 'nano-hole' array fabrication or the preparation of small amounts of triangular or quadratic shaped metallic nanoparticles with very narrow size-distributions.

Funding Sources

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank Michael Dasbach and Hendrik Reinhardt for valuable and fruitful discussions. We thank Amanpur Mehran for his analysis of the nanoparticle properties.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149803>.

References

[1] B.K. Nayak, V.V. Iyengar, M.C. Gupta, Efficient light trapping in silicon solar cells by ultrafast-laser-induced self-assembled micro/nano structures, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011) 631–639.

[2] G. Li, J. Li, Y. Hu, C. Zhang, X. Li, J. Chu, W. Huang, Femtosecond laser color marking stainless steel surface with different wavelengths, *Appl. Phys. A* 118 (2015) 1189–1196.

[3] A.-M. Kietziga, M.N. Mirvakilia, S. Kamal, P. Englezosa, S.G. Hatzikiriakosa, Nanopatterned metallic surfaces, *J. Adhes. Sci. Tech.* 25 (2012) 1293–1303.

[4] A.I. Kuznetsov, J. Koch, B.N. Chichkov, Nanostructuring of thin gold films by femtosecond lasers, *Appl. Phys. A* 94 (2009) 221–230.

[5] A.I. Kuznetsov, A.B. Evlyukhin, M.R. Gonçalves, C. Reinhardt, A. Koroleva, M. I. Arnedillo, R. Kiyam, O. Marti, B.N. Chichkov, Laser fabrication of large-scale nanoparticle arrays for sensing applications, *ACS nano* 5 (2011) 4843–4849.

[6] F.A. Müller, C. Kunz, S. Gräf, Bio-inspired functional surfaces based on laser-induced periodic surface structures, *Materials* 9 (2016).

[7] X. Wang, C.J. Summers, Z.L. Wang, Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays, *Nano Lett.* 4 (2004) 423–426.

[8] W. Wang, M. Ramezani, A.I. Väkeväinen, P. Törmä, J.G. Rivas, T.W. Odom, The rich photonic world of plasmonic nanoparticle arrays, *Materials Today* 21 (2018) 303–314.

[9] Q. Zhou, W. Yang, F. He, R. Stoian, R. Hui, G. Cheng, Femtosecond multi-beam interference lithography based on dynamic wavefront engineering, *Opt. Express* 21 (2013) 9851–9861.

[10] K.V. Sreekanth, V.M. Murukeshan, Four beams surface plasmon interference nanoscale lithography for patterning of two-dimensional periodic features, *J. Vac. Sci. Technol* 28 (2010) 128–130.

[11] H.M. Reinhardt, P. Maier, H.-C. Kim, D. Rhinow, N. Hampp, Nanostructured transparent conductive electrodes for applications in harsh environments fabricated via nanosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in indium-tin oxide films on glass, *Adv. Mater. Interfaces* 30 (2019) 1900401.

[12] M. Birnbaum, Semiconductor surface damage produced by Ruby lasers, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3688–3689.

[13] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn, Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4702–4706.

[14] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Krueger, SPPOnSurfaceDefect_Bonse2009, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 104910.

[15] F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, O. Parriaux, Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples, *Opt. Express* 19 (2011) 9035–9043.

[16] T.J.-Y. Derrien, T.E. Itina, R. Torres, T. Sarnet, M. Sentis, Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 83104.

[17] H.M. Reinhardt, K. Bücken, N.A. Hampp, Directed assembly of gold nanowires on silicon via reorganization and simultaneous fusion of randomly distributed gold nanoparticles, *Opt. express* 23 (2015) 11965–11974.

[18] P. Nürnberger, H. Reinhardt, H.-C. Kim, F. Yang, K. Peppler, J. Janek, N. Hampp, Influence of substrate microcrystallinity on the orientation of laser-induced periodic surface structures, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 134306.

[19] I. Gnilitzkiy, T.J.-Y. Derrien, Y. Levy, N.M. Bulgakova, T. Mocek, L. Orazi, High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures, *Sci. Rep.* 7 (2017) 8485.

[20] P. Nürnberger, H.M. Reinhardt, H.-C. Kim, E. Pfeifer, M. Kroll, S. Müller, F. Yang, N.A. Hampp, Orthogonally superimposed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon nanosecond laser pulse irradiation of SiO₂/Si layered systems, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 682–688.

[21] J. Bischof, D. Scherer, S. Hierminghaus, P. Leiderer, Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 104910.

[22] G.D. Tsibidis, C. Fotakis, E. Stratakis, From ripples to spikes, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 041405.

[23] J.Z.P. Skolski, G.R.B.E. Römer, J.V. Obona, V. Ocelik, A.J. Iltis in 't Veld, J.T.M. de Hosson, Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 075320.

[24] G. Deng, G. Feng, S. Zhou, Experimental and FDTD study of silicon surface morphology induced by femtosecond laser irradiation at a high substrate temperature, *Opt. Express* 25 (2017) 7818–7827.

[25] M.C. Cross, P.C. Hohenberg, Pattern formation outside of equilibrium, *Rev. Modern Phys.* (1993) 851–1086.

[26] G.D. Tsibidis, M. Barberoglou, P.A. Loukakos, E. Stratakis, C. Fotakis, Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 013901.

[27] R. Wehner, R. Grunwald, Feedback-driven plasmonic-thermal route to femtosecond-laser-induced periodic surface structures in silicon indicated by pump-probe scattering and diffraction, *Surfaces* 2 (2019) 277–294.

[28] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Hönniger, R. Kling, Controlling 2D laser nano structuring over large area with double femtosecond pulses, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 677–686.

[29] G. Giannuzzi, C. Gaudiuso, R. Di Mundo, L. Mirengi, F. Fraggelakis, R. Kling, P. M. Lugarà, A. Ancona, Short and long term surface chemistry and wetting behaviour of stainless steel with 1D and 2D periodic structures induced by bursts of femtosecond laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 1055–1065.

[30] Q. Liu, N. Zhang, J. Yang, H. Qiao, C. Guo, Direct fabricating large-area nanotriangle structure arrays on tungsten surface by nonlinear lithography of two femtosecond laser beams, *Opt. Express* 26 (2018) 11718–11727.

[31] A. Abou Saleh, A. Rudenko, S. Reynaud, F. Pigeon, F. Garrelie, J.-P. Colombier, Sub-100 nm 2D nanopatterning on a large scale by ultrafast laser energy regulation, *Nanoscale* 12 (2020) 6609–6616.

[32] S. van der Poel, M. Mezera, G.-W. Römer, E. de Vries, D. Matthews, Fabricating laser-induced periodic surface structures on medical grade cobalt–chrome–molybdenum, *Lubricants* 7 (2019) 70.

[33] J.-M. Romano, A. Garcia-Giron, P. Penchev, S. Dimov, Triangular laser-induced submicron textures for functionalising stainless steel surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 162–169.

[34] H. Reinhardt, K. Bücken, F. Yang, P. Nürnberger, N.A. Hampp, Highly dynamic alloying and dealloying in the model system gold-silicon (AuSi), *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 5462–5466.

[35] L.W. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature* 424 (2003) 824–830.

[36] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, Origin of laser-induced near-subwavelength ripples, *ACS nano* 3 (2009) 4062–4070.

[37] P.E. Ciddor, Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared, *Appl. Opt.* 35 (1996) 1566–1573.

[38] G.E. Jellison, D.H. Lowndes, Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 352–354.

[39] Y. Kaganovskii, H. Vladimirovsky, M. Rosenbluh, Periodic lines and holes produced in thin Au films by pulsed laser irradiation, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 44317.

[40] C.V. Thompson, Solid-state dewetting of thin films, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 399–434.

[41] I. Kondic, A.G. González, J.A. Diez, J.D. Fowlkes, P. Rack, Liquid-state dewetting of pulsed-laser-heated nanoscale metal films and other geometries, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 52 (2020) 235–262.

[42] F. Brochard Wyart, J. Daillant, Drying of solids wetted by thin liquid films, *Can. J. Phys.* 68 (1990) 1084–1088.

[43] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms, *Nanotechnology* 17 (2006) 4229–4234.

[44] R.V. Craster, O.K. Matar, Dynamics and stability of thin liquid films, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 1131–1198.

[45] E.L. Gurevich, Self-organized nanopatterns in thin layers of superheated liquid metals, *Phys. Rev. E* 83 (2011) 31604.

- [46] J.E. Sipe, Jeff F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, Laser-induced periodic surface structure. I. Theory Phys. Rev. B 27 (1983) 1141-1154.
- [47] H.M. van Driel, J.E. Sipe, J.F. Young, Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1955-1959.
- [48] B. Öktem, I. Pavlov, S. İlday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, F.Ö. İlday, Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses, Nat. Photonics 7 (2013) 897-901.
- [49] A. Gailitis, Formation of the hexagonal pattern on the surface of a ferromagnetic fluid in an applied magnetic field, J. Fluid Mech. 82 (1977) 401-413.
- [50] C. Kubstrup, H. Herrero, C. Perez-Garcia, Fronts between hexagons and squares in a generalized Swift-Hohenberg equation, Phys. Rev. E 54 (1996) 1560-1569.
- [51] A. Thess, S.A. Orszag, Temperature spectrum in surface tension driven Bénard convection, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 541-555.
- [52] M.F. Schatz, S.J. VanHook, W.D. McCormick, J.B. Swift, H.L. Swinney, Time-independent square patterns in surface-tension-driven Bénard convection, Phys. Fluids 11 (1999) 2577-2582.
- [53] N. Casquero, Y. Fuentes-Edfuf, R. Zazo, J. Solis, J. Siegel, Generation, control and erasure of dual LIPSS in germanium with fs and ns laser pulses, J. Phys. D: Appl. Phys. 53 (2020) 485106.
- [54] E.J. Siem, W.C. Carter, D. Chatain, The equilibrium shape of anisotropic interfacial particles, Philos. Mag. Lett. 84 (2004) 991-1010.
- [55] W.D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W.C. Carter, A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena, J Mater Sci 48 (2013) 5681-5717.
- [56] B. Ressel, K.C. Prince, S. Heun, Y. Homma, Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3886-3892.

Appendix A

The penetration depth of surface plasmons into the substrate δ_s and in the dielectric δ_d can be deduced by following equations and are further elaborated for the Si(m)/air-system by Nürnberg et al.[20]:

$$\delta_d = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_s + \epsilon_d}{\epsilon_d^2}} \quad (\text{A.1})$$

$$\delta_s = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_s + \epsilon_d}{\epsilon_s}} \quad (\text{A.2})$$

The propagation length of surface plasmons L_{SPP} can be deduced from the imaginary part of the propagation constant k_{SPP} , which results in 19.2 μm for the Si(m)/air system [35]:

$$k_{SPP} = \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_s}{\epsilon_d \epsilon_s}} \quad \text{with: } \epsilon = \epsilon' + \epsilon'' \quad (\text{A.3})$$

$$L_{SPP} = \frac{1}{2 \cdot \text{Im}(k_{SPP})} \quad (\text{A.4})$$

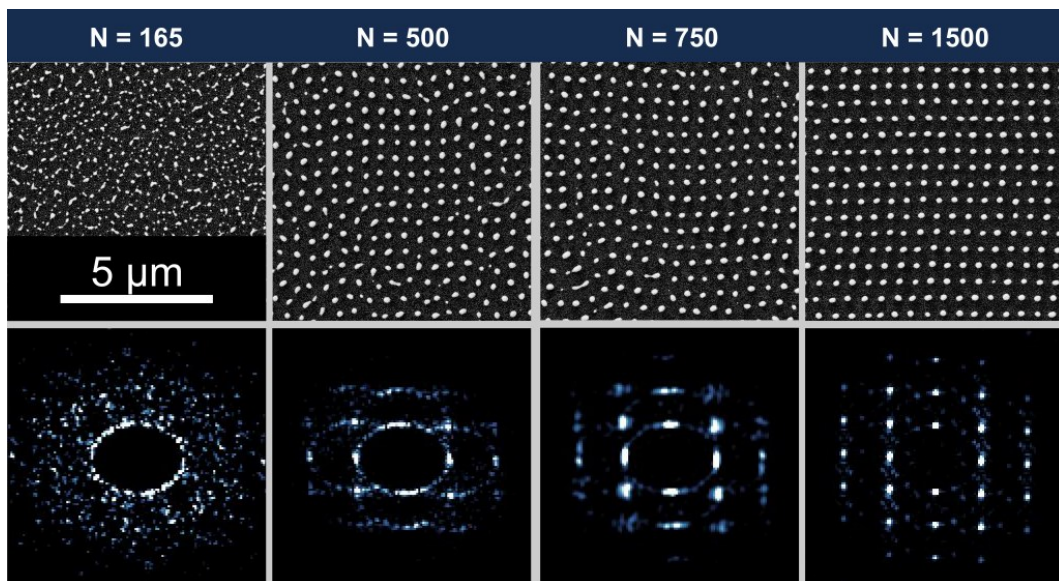


Fig A1: Electron microscopy of the 2D-LIPSS pattern evolution in dependence on the laser puls count N with circularly polarized light. (Lower row) Corresponding FFT of the patterns. ($d = 3.6 \text{ nm}$, $F_p = 0.125 \text{ J/cm}^2$)

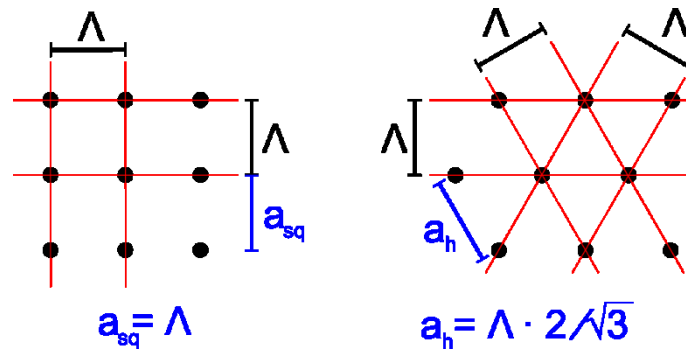


Fig A2: Geometrical derivations for the nearest neighbor distance in square and hexagonal patterns formed by waves of the same wavelength ($\Lambda \approx 515$ nm).

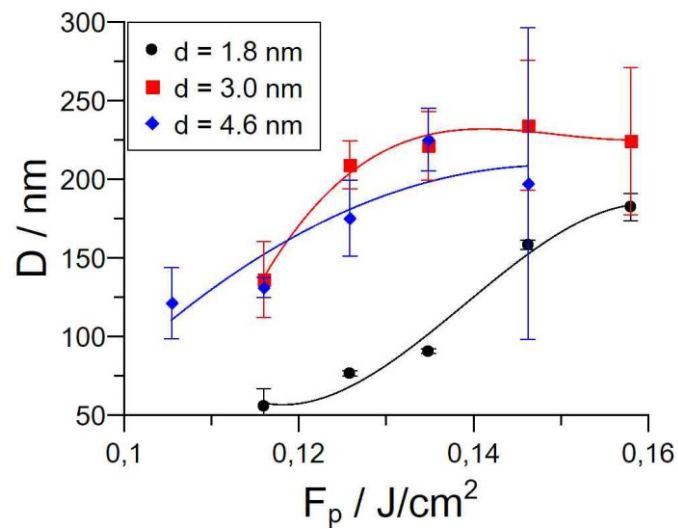


Fig A3: Diameter of the nanoparticles D generated in relation to the gold film thicknesses d in dependence on the pulse fluencies. The standard deviations are given as bars. The lines were added as guides to the eye.

Appendix B

The first interference is computed of an image of randomly distributed scattering sources simulating a rough surface as shown in figure B1.

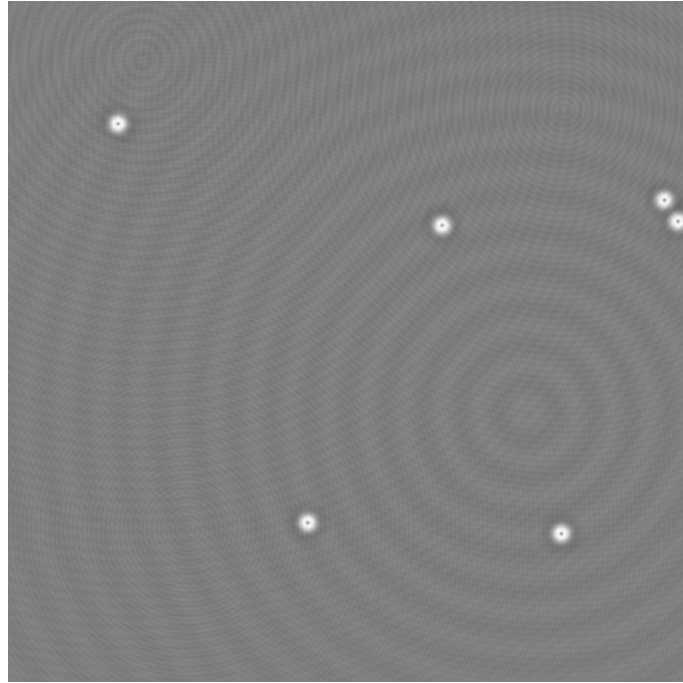


Fig B1: Random scattering sources as a model for a rough surface.

The simulation then runs on a self-written java-based program featuring the open-source visual computing library *OpenCV*. The algorithm goes through the following procedure:

- Creating a gray version of the image:

```
Imgproc.cvtColor(Source, Destination, Imgproc.COLOR_BGR2GRAY)
```

- Using an adaptive threshold to determine previous energy-minima:

```
Imgproc.adaptiveThreshold(Destination, Source, maxvalue,  
Imgproc.ADAPTIVE_THRESH_GAUSSIAN_C,Imgproc.THRESH_BINARY_INV,  
Blocksize, Threshold);
```

- Convert image for further processing

```
convertTo(Bild, CvType.CV_8U);  
Imgproc.findContours(Bild, contours, hierarchy, Imgproc.RETR_EXTERNAL,  
Imgproc.CHAIN_APPROX_SIMPLE);
```


- Calculates for each minimum the aspect ratio and treats it either as a point source or line scattering source. This is graphically documented by generating an image with red circles for scattering sources and green lines as line sources (figure S4).

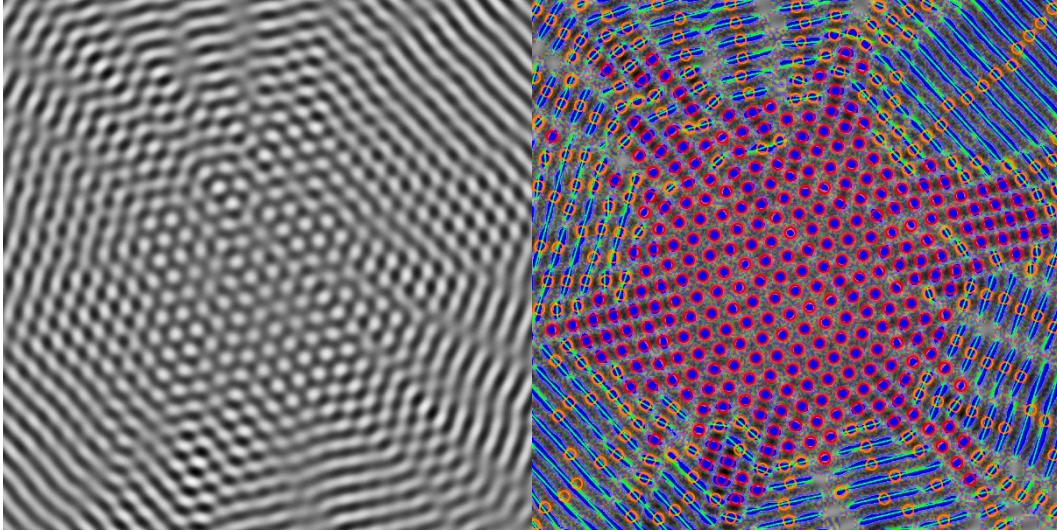


Fig. B2: Finding energy minima (assuming the gold to flow in these minima and therefrom creating scattering sources as described in this work) and categorizing them as a particle (red) or ridge (green).

These scattering centers are listed and used for the next iterations interference pattern. The wavelength and propagation length is calculated by surface polariton calculations. The calculation for each source's amplitude also takes into consideration the propagation distance and amplitudes of the previous interference pattern. To consider things like limited melt times and viscosity, the factor g was implemented, which weights in the previous image instead of only considering the fresh generated interference pattern. It was found, that this factor has no influence on the outcome of the simulation but does only increases the iterations needed. For every pixel, the value is calculated as:

$$H_{new} = g \cdot H_{old} + \sum_{i=1}^n (e^{-z_i \cdot d_i} \cdot A_i \cdot \sin(\theta + \varphi)) \quad (\text{B.1})$$

With: H_{new} = New pixel value
 g = Weighting constant to simulate viscosity etc.
 H_{old} = Previous pixel value
 n = Number of sources

z_i = Decay constant (1/19339 nm)

d_i = Distance between the pixel and the source

A_i = The sources amplitude

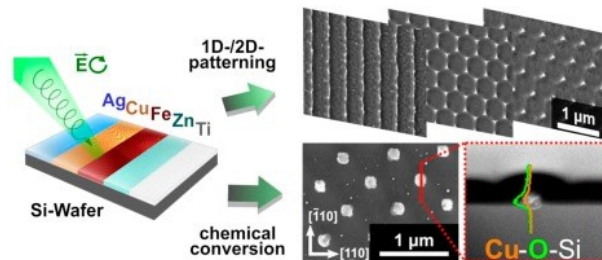
θ = Frequency of the source (derived from its wavelength: 513 nm)

φ = Phase

5.3 Laser-driven Self-organized Evolution of 1D- and 2D-Nanostructures from Metal Thin-films on Silicon: Influence of Alloying and Oxidation

Sebastien Durbach, Hendrik Kilian, Norbert Hampp

Applied Surface Science, **662**, (2023), 156927. (IF: 6.86) DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156927



5.3.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

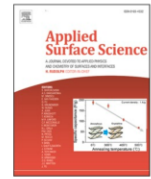
In dieser Publikation wurden verschiedene Metall-Dünnschichten (Ag, Cu, Fe, Zn, Ti) auf Siliziumwafer mit zirkular polarisierten ns-Laserpulsen bestrahlt. Dabei konnten 1D-LIPSS, periodische 2D-Wabenmuster (hc-2D-LIPSS) und periodische 2D Nanopartikelfelder (na-2D-LIPSS) erzeugt werden. Das Vorkommen und die Entwicklung der LIPSS wurden in Abhängigkeit des verwendeten chemischen Elementes und der Bestrahlungsparameter systematisch untersucht. Aus den so gewonnenen Morphologie-Karten und der Annahme, dass die Pulszahlen bei der Musterbildung als zeitlichen Verlauf eines dynamischen Prozesses angesehen werden können, konnte die Musterbildung auf einige Grundprinzipien zurückgeführt werden. Dabei darf die Co-Strukturierung des Substrates z. B. nicht vernachlässigt werden. Wie stark das Substrat die Musterbildung beeinflusst, hängt von der Wechselwirkung des Metalls mit der Wafer-Oberfläche und der Schichtdicke zusammen. Zudem besitzen die Oxidation und das Legierungsverhalten des Dünnschicht einen entscheidenden Einfluss auf den Strukturierungsprozess. Unter Berücksichtigung dieser Prinzipien konnten ebenfalls eine gleichzeitige Legierung und Strukturierung zwei aufeinanderliegender Metall-Dünnschichten erreicht werden.

Die Planung der Arbeit wurde von mir erarbeitet. Die Durchführung der Strukturierung und Analysen wurden von mir, in Unterstützung durch Hendrik Kilian, durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskripts wurde von mir angefertigt. Die Betreuung der Studie so wie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Laser-driven self-organized evolution of 1D- and 2D-Nanostructures from metal thin-films on silicon: Influence of alloying and oxidation

Sebastien Durbach, Hendrik Kilian, Norbert Hampp*

University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein Str. 4, 35032 Marburg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

2D-LIPSS
Nanoparticle array
Metal thin film
Periodic structures
Circularly polarized light
Nano-patterned alloy

ABSTRACT

One- and two-dimensional laser-induced periodic surface structure (LIPSS) formation of various metal (Ag, Cu, Fe, Zn, Ti) thin films on silicon wafers is achieved by irradiation with circularly polarized 532 nm nanosecond laser pulses. The occurrence and the evolution of pseudo-1D linear periodic, 2D honeycomb-like structures, and 2D periodic nanoparticle arrays were mapped for each element in dependence on the energy applied, i.e. the effective pulse number, and the metal thin film thickness. Samples series with increasing pulse counts monitor, like snapshots, the progressive pattern evolution. Because the metal thin films are of nanometer thickness only, the co-structuring of the silicon substrate must be taken into account in all cases. Even more complex are LIPSS formations on samples carrying two stacked thin films. The LIPSS formation process of thin films becomes rather complex as soon as co-structuring of the substrate, oxidation of the material, and alloy formation with substrate material or a potential second thin film layer are considered. All these effects affect the morphology of the formed LIPSS patterns.

1. Introduction

Modern technological advances merit their success not solely by the design of new material compositions, but equally by actively using and modifying interface properties. Nature is using these principles effectively to produce e.g. striking colors [1,2] or hydrophobic surfaces [3]. Surfaces can be functionalized by different texturing approaches on nano- and microscale to generate a variety of interesting anti-bacterial [4], anti-reflective [5], super-hydrophobic [6,7] properties. Likewise, optical effects can be either enhanced [8] or newly created, making surface texturing suitable for photonic [9], bio-sensing [10], LED [11,12], or solar cell [13–15] applications.

Laser-induced surface modifications are a viable maskless and fast process for micro- and nano-patterning. While microstructures are typically easily generated by direct laser writing, the limits of this technique are reached when it comes to sub-micrometer structures. Diffraction effects and spot size limits increase the system's complexity, cost, and writing time substantially. Patterning processes based on spontaneous or induced self-organization proved to be a viable extension of direct laser writing. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) are a well-known phenomenon used to achieve surface structures with periodicities on the order of the wavelength used for their

preparation on a wide variety of material classes like metals [7,16–18], semiconductors [16,19], metallic [20–22] and metal–organic thin films [23], polymers [24–27], and glasses [28]. Commonly LIPSS are generated with linear polarized light which leads to stripe patterns with one-dimensional spatial periodicities similar to or even smaller than the applied laser wavelength, further referred to as 1D-LIPSS [16,22,29]. Recent studies demonstrated the use of cross-polarized [17,18] or circular [23,30–32] polarized laser pulses to generate two-dimensional periodic surface structures (2D-LIPSS), bearing additional capabilities for applications demanding spatially uniform properties. Although their exact formation mechanism is still under debate, it is generally accepted, that their generation is explained by a feedback mechanism, driven by both interfering electromagnetic waves and hydrodynamic effects contributing in different proportions, depending on the material composition and the laser irradiation conditions [16,19,24,27,29,33,34].

Hybrid nanostructures combining optically active metal nanostructures embedded in functional semiconductor materials are especially promising for all sorts of light-matter applications [35,36]. Depending on the technical requirements, these multi-component systems may be application-ready after the laser-induced self-organization of metal thin films, or be utilized as templates for post-assembly

* Corresponding author.

E-mail addresses: durbachs@staff.uni-marburg.de (S. Durbach), kilianh@students.uni-marburg.de (H. Kilian), hampp@uni-marburg.de (N. Hampp).<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156927>

Received 18 January 2023; Received in revised form 21 February 2023; Accepted 1 March 2023

Available online 6 March 2023

0169-4332/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

techniques as used in various nano-devices [37]. In this study, we present a comprehensive analysis of the laser-induced self-organization of various metal thin films (Ag, Cu, Fe, Zn, Ti) on silicon, irradiated by circularly polarized light. We investigated the occurrence of different structure types, e.g. one-dimensional stripes or two-dimensional nanoparticle arrays and honeycomb-like structures that can be obtained for each metal in the function of the film thickness and irradiation conditions. Furthermore, the distinct morphological properties and chemical composition of the nanostructures obtained have been investigated, revealing the dependence on a metal's affinity for oxidation to have a key role in the patterning process. Finally, we show the patterning process to be applicable to stacked metal thin films, illustrating the conditions for simultaneous alloy formation.

2. Material and methods

The silicon substrates used in this study were mechano-chemically polished and boron-doped (100) (Siegert Wafer, Germany) having a native oxide layer of ca. 1.5 nm. The wafers were coated with 0.3–4.5 nm metal thin films using a pulsed laser deposition (PLD) setup consisting of a deposition chamber, a rotary vane pump, a turbomolecular pump with a pressure sensor (Combivac IT23 + ITR 100 16360, Leybold, Germany) and a focusing lens ($f = 250$ mm), focusing the laser beam on the target with a spot-diameter of 1.5 mm. Laser ablation was achieved by a frequency-doubled Nd:YAG laser (infinity 40–100, Coherent, USA) emitting ≈ 3 ns pulses (FWHM) of $\lambda_0 = 532$ nm wavelength. Depending on the target's elemental composition and the desired thin film thickness, the target was irradiated with a pulse fluence of $0.85 - 3.82$ J/cm² at a frequency of 20 Hz. During the irradiation, the target was constantly moved back and forth laterally about 2–3 mm for 5–15 min. The pressure was kept at a value of $2 \cdot 10^{-7}$ bar. The thickness of the generated metal thin film was measured with single-wavelength ellipsometry, with a measurement uncertainty of ± 0.1 nm. To prevent contamination, laser patterning was performed on the same day, with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532–5, Newport, USA) emitting ≈ 8 ns pulses (FWHM) of $\lambda_0 = 532$ nm wavelength in TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode. The ns-laser pulses were focused to a spot radius of 50 μ m ($1/e^2$) at normal incidence to the substrate surface. The spot size was measured by fitting data from the knife-edge method at multiple z-heights. The beam was scanned over the substrate by a galvanometer scan head (SCANgine 14–532, Scanlab, Germany). The polarization state of the laser was measured with a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with the PAN5710VIS scan head). The laser power was measured with an LM-80 V detector head (FieldMax II, Coherent, USA). The laser fluence was measured with an accuracy of 2.8%.

Scanning electron microscopy (SEM) and focussed ion beam (FIB) lithography were performed on a CrossBeam-Workstation (Gemini 2, Carl Zeiss, Germany) equipped with a silicon-drift EDX-detector (UltimMax, Oxford Instruments, United Kingdom).

Gwyddion (version 2.56), an open-source software, was used for the analysis of the local pattern symmetry, spatial frequency, and 2D-Fast-Fourier-Transformation (FFT) of the SEM images.

3. Results and discussion

3.1. Pattern formation

Silicon wafer fragments were coated with metal thin films (Ag, Cu, Fe, Zn, Ti) via pulsed laser deposition (PLD). For each metal, thin films with a thickness d_{metal} of 0.3 nm, 0.6 nm, 1 nm, 2 nm, 3 nm, and 4.5 nm were fabricated. The 30 different thin films were irradiated by a laser scanner using circularly polarized light obtained from a combination of a half-wave plate ($\lambda/2$), a polarizing beam splitter, and a quarter-wave plate ($\lambda/4$) (For details see SI, Fig. S1). The samples were scanned in a meandering scan path. The pulse fluence ϕ_p is given as the energy per pulse per unit surface (J/cm²). The effective pulse number N is defined

by the average number of pulses per spot in a single line. The line distance (hatch), laser pulse frequency, and pulse length were kept constant at 3.3 μ m, 100 kHz, and 8 ns, respectively. The laser beam was kept at normal incidence to the substrate's surface. With these parameters, low spatial frequency laser-induced periodic surface structures (LIPSS) were generated. The directional bias of the commonly used linearly polarized laser light is omitted by using circular light polarization. As a consequence, various types of two-dimensional periodic surface structures are generated in addition to the usual stripe-like 1D-LIPSS.

The typical re-solidification time for metal thin films irradiated with ns-pulses is on the order of a few nanoseconds [38], and thus does not allow the surface to reach its equilibrium state within a single pulse. The pulse separation time at a 100 kHz repetition rate is 10 μ s, three orders of magnitude higher than the pulse duration and high enough to allow the system to relax to the initial state e.g. by heat dissipation. Increasing pulse numbers N may be regarded as snapshots of the complete pattern formation.

3.2. Temporal development of 2D-LIPSS patterns

A screening was done to check for the various patterns formed under the different conditions keeping constant the pulse fluence and varying metal thin-film thickness and pulse count. Pattern formation starts with dewetting patterns in all cases and with higher pulse counts different one- and two-dimensional laser-induced periodic surface structures (1D-/2D-LIPSS) are observed.

Exemplary we discuss the system Fe on Si in detail. In Fig. 1 the results for Fe thin films are shown as an exemplary overview of all main structure types generated. The Fe thin films are of different thicknesses d_{Fe} (0.6 nm – 2.0 nm), at a pulse fluence of $\phi_p = 112$ mJ/cm², and different pulse counts N were applied.

At low energies and pulse counts, the homogeneous Fe thin film shows dewetting and an irregular pattern of metal spots is obtained. Increasing the pulse count leads to the first self-organized pattern of parallel lines, the so-called pseudo-1D-LIPSS. The prefix "pseudo" is used as, in contrast to 1D-LIPSS generated by linearly polarized laser pulses, the stripe pattern only occurs as transient pattern geometry. From this early phase, the co-structuring of the silicon substrate needs to be considered [39]. Further increasing the total energy leads to a honeycomb pattern which at higher pulse counts is reduced to its corner points. From Fig. 1c-e the periodicity is unchanged. As soon as the total energy leads to damage to the substrate surface, e.g. significantly higher pulse counts than in Fig. 1e, the self-organization mechanism, among other effects the surface plasmon waves, is disturbed and the already formed patterns are lost. The pattern formation is a highly dynamic process as the transformation of the honeycomb pattern into a hexagonal nanoparticle pattern shows (Fig. 2). This process follows a self-organized increasing concentration of the Fe material in as few as possible spots.

In Fig. 3 an overview of the pattern formation for Fe thin films is shown. Black dots represent the experimental data points taken for the screening process. The number N of pulses applied using a fluence of 112 mJ/cm² (for other energies see SI) is given on the x-axis and the thickness of the Fe thin film is on the y-axis. The color code represents the patterns observed. The transition from one pattern type to the next is smooth and gradual as explained above (Fig. 2).

For our screening we mapped the LIPSS morphologies of different pure metal thin films in dependence on N and thickness d_{metal} for the laser pulse fluence $\phi_p = 112$ mJ/cm² (Fig. 4). At lower pulse fluences of $\phi_p = 95$ mJ/cm² no LIPSS formation could be observed. It is assumed that $\phi_p = 112$ mJ/cm² is just above the system's laser threshold, which favors LIPSS formation [31]. The analysis strategy, as well as analogous surface morphology maps for higher pulse fluences, can be found in the SI (Figs. S2–S4). It should be noted, that LIPSS formation over larger areas could be achieved best for $\phi_p = 112$ mJ/cm² and 127 mJ/cm². In Fig. 4 the results for the other investigated metals are summarized.

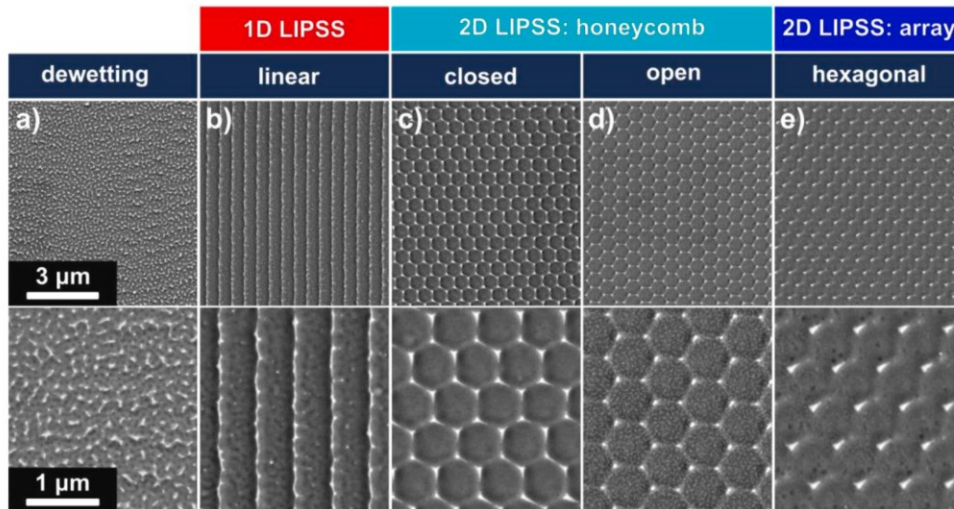


Fig. 1. Exemplary overview of all main structure types obtained by patterning Fe thin films with circularly polarized laser light of $\phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$ on silicon. a) $d_{Fe} = 2.0 \text{ nm}$, $N = 30$; b) $d_{Fe} = 1 \text{ nm}$, $N = 60$; c) $d_{Fe} = 1.0 \text{ nm}$, $N = 165$; d) $d_{Fe} = 0.6 \text{ nm}$, $N = 213$; e) $d_{Fe} = 1.0 \text{ nm}$, $N = 298$.

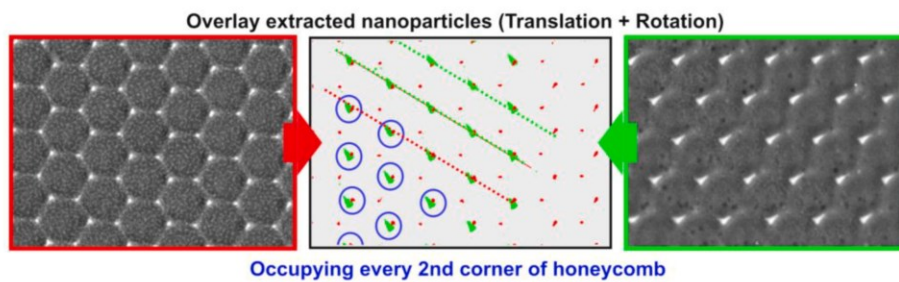


Fig. 2. Evolution of the honeycomb 2D LIPSS to nanoparticle 2D LIPSS pattern. (left) The honeycomb pattern from Fig. 1c,d develops into the hexagonal particle pattern of Fig. 1e (right). During this transition half of the corner nodes disappear. The overlap pattern in the middle illustrates this process.

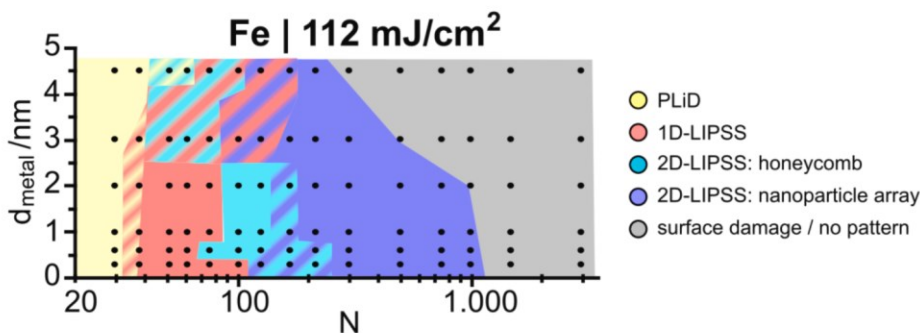


Fig. 3. Overview of the LIPSS patterns formed for Fe on silicon at a constant laser energy of 112 mJ/cm^2 in dependence of the Fe thin film thickness d_{metal} and the laser pulse count N . The black dots represent the data points taken in the screening. At low energies pulsed laser induce dewetting (PLiD) is observed (compare Fig. 1a), followed by pseudo-1D-LIPSS (compare Fig. 1b), 2D honeycomb (compare Fig. 1c, d), and 2D nanoparticle arrays (compare Fig. 1e). As soon as surface damage occurs the self-organizing properties are lost completely. Striped areas show mixtures of two patterns.

From the data shown two conclusions are derived. The formation of the LIPSS patterns is (i) metal and layer thickness dependent and (ii) of course energy fluence dependent.

3.3. LIPSS formation in dependence on thin film thickness

The pattern formation mechanism is highly dependent on material parameters, e.g. the optical and hydrothermal properties of the molten thin film top layer during irradiation. Apart from the kind of thin film material its thickness is important, as both directly influence the energy

absorption of the laser light, heat dissipation, and the film or structures' hydrodynamic stability.

At the lowest thin film thickness of 0.3 nm pseudo-1D-LIPSS show filament instabilities (Fig. 5). At thin film thicknesses of $0.6\text{--}2 \text{ nm}$, all the material is reorganized into the hc-2D-LIPSS pattern and the Si substrate appears below. At higher film thicknesses 2D-array formation is observed. The additionally formed 1D-pattern for the shown example comprises iron oxide. The bias for pseudo-1D-LIPSS formation originating from the Si-substrate, as aforementioned, is seen for the thinnest Fe film thickness and the iron oxide (3 nm and 4.5 nm).

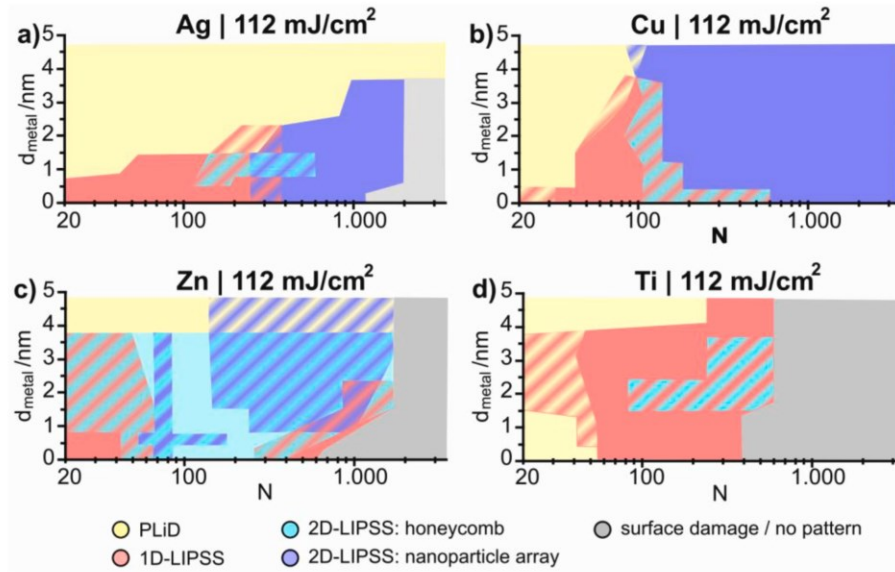


Fig. 4. Surface morphology maps as a function of the metal thin film thickness d_{metal} and effective pulse number N for Ag (a), Cu (b), Zn (c), and Ti (d) irradiated with circularly polarized laser light ($\phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$). The data points taken are identical to those marked in the corresponding Fe map (Fig. 3).

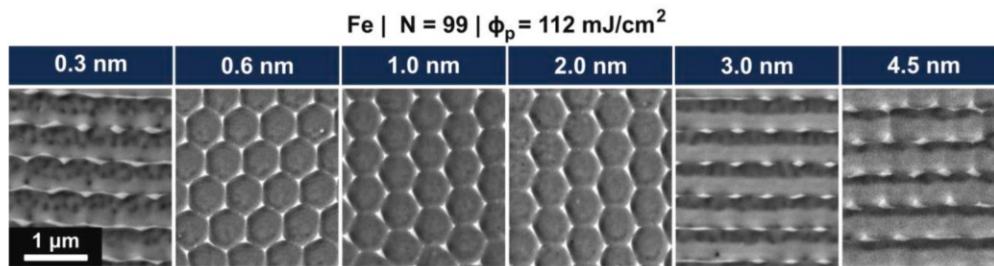


Fig. 5. Comparison of pattern formation in dependence of the thickness of Fe thin films. All samples were patterned with the same laser energy and pulse count.

3.4. Increasing order during self-organized LIPSS formation

Typically pulsed laser-induced dewetting (PLiD, Fig. 1a) occurs at low effective pulse numbers N because flat metal thin films spread on a substrate are metastable and, initiated from random perturbations, rearrange into droplets to minimize the systems' surface energy [40]. The final morphology is related to the initial thin film thickness and the applied energy. With increasing energy doses samples show increasingly ordered surface patterns leading to three main types of surface structures, the pseudo-1D-LIPSS (red), honeycomb-like 2D-LIPSS (cyan), and nanoparticle arrays 2D-LIPSS (blue). The honeycomb structures (hc-2D-LIPSS) consist of uniform honeycombs (Fig. 1c) with walls of equal thickness which disappear with increasing pulse counts accompanied by the metal being accumulated at the corner nodes (Fig. 1d). This material reorganization at higher energy doses may be explained by filament instabilities, striving for further surface energy minimization as e.g. known for the Rayleigh-Plateau instability [23]. Reinhardt et al. [41] characterized an analogous transformation of 1D-LIPSS from straight metal nanowires over undulated lines to isolated nanoparticles upon increasing the energy dose of linearly polarized ns-laser irradiation [30]. The pattern formation evolution may be easily traced by monitoring the Fast Fourier transformation (FFT) patterns as shown in Fig. 6.

Starting first with PLiD, with a fixed nearest neighbor distance of the metal droplets, resulting in a radial frequency distribution in the two-dimensional 2D-FFT. Additional laser pulses split the frequency

distribution into two or three arbitrary main frequency directions, resulting in oblique, square, or hexagonal nanoparticle arrays. Durbach et al. [30] explain these phenomena for gold thin films on silicon by random local periodic surface arrangements, proliferating to larger areas through an interpulse feedback loop based on self-similarity [42]. This pattern evolution is observed predominately for noble metals and thicker thin films exemplarily shown in Fig. 6 (top, Zn, $d_{Zn} = 4.5 \text{ nm}$). In contrast pattern evolution causing pseudo-1D-LIPSS for low pulse numbers N is observed predominately at low thin film thicknesses. As irradiating pure silicon with circularly polarized laser pulses leads to the formation of 1D-LIPSS with periodicities perpendicular to the laser scan direction [39], we assume the directional bias to originate from the substrates' properties. For thin films or metals possessing a high metal/substrate interaction, the substrates' influence on the pattern formation is enhanced. Upon further increasing the energy dose, aforementioned filament instabilities lead to the decay of the nanowires to nanoparticle sequences (Fig. 6 middle) or honeycomb-like structures (Fig. 6 bottom), further arranging into nanoparticle array 2D LIPSS. The significant dependence on the kind of metal for the initial dewetting step (PLiD) has been observed earlier by Henley et al. [43]. The final size and distribution of various metal nanoparticles formed by laser dewetting of thin films can be attributed to a kind of stimuli/temperature profiles [44], thin film thickness [45], the metals enthalpy of oxide formation [43], and in general metal/substrate interactions [46], coinciding with our observations on LIPSS formation. The resulting different hydrodynamic

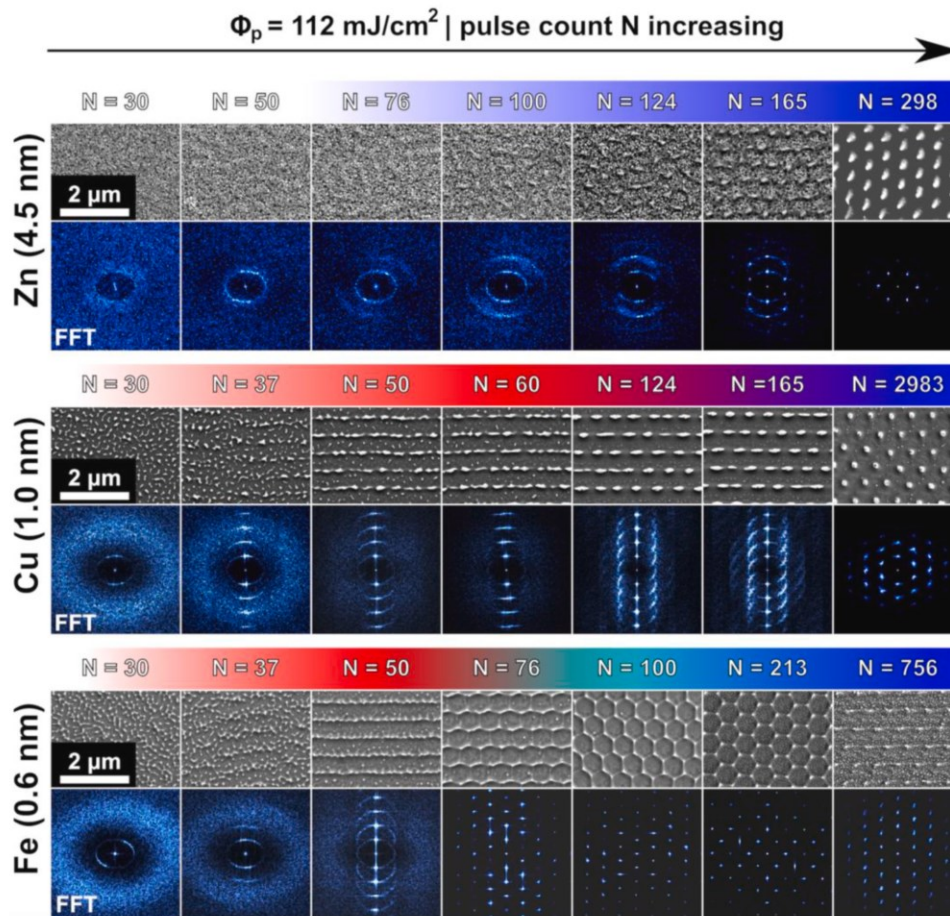


Fig. 6. Surface morphology evolution for different metal thin films on silicon as a function of pulse count N for a laser fluence of $\Phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$ undergoing different transient surface morphologies. Top: Initial dewetting with the increasing organization leading to non-ordered nanoparticle arrays (e.g. $d_{Zn} = 4.5 \text{ nm}$). Middle: Initial dewetting first developing pseudo-1D-LIPSS decomposing into droplets arranging to nanoparticle arrays (e.g. $d_{Cu} = 1.0 \text{ nm}$). Bottom: Initial dewetting first developing pseudo-1D-LIPSS, restructuring to honeycombs, decomposing into droplets, and arranging to nanoparticle arrays (e.g. $d_{Fe} = 0.6 \text{ nm}$).

behaviors and therefore transient surface morphologies ultimately lead to the formation of nanoparticle arrays 2D-LIPSS upon sufficient laser stimuli. Ti being the exception in the presented metals and showing highly correlated behavior to the Si-substrate upon irradiation with circularly polarized laser pulses can be explained by the metals' oxidation affinity, as presented in the succeeding chapter.

Concerning pattern formation on extended areas, in some cases the pattern symmetry may change spontaneously in the irradiated area, giving rise to different pattern domains similar to grains of polycrystalline surfaces. The grain boundaries are assumed to be defect-initiated and manifest either as a complete change of symmetry or a twist of the pattern orientation [30]. Nevertheless, using optimal patterning parameters, uniform surface patterns can be generated over virtually unlimited areas (see SI Fig. S5). The self-organization of the material may be stimulated in extended areas, but the formation process itself is rather local and on the order of the laser spot diameter. This process is truly maskless.

3.5. Oxidation and alloying as intrinsically concomitant processes

The LIPSS patterns in our experiments were prepared in the air. For this reason oxidation of the examined metal must be considered as the elemental composition is an important key factor for the patterning

process, because oxidation leads to a higher melting point and less conductivity. We performed energy dispersive x-ray (EDX) analysis of 2D-LIPSS nanoparticle arrays, resulting from optimized irradiation parameters for each metal (Fig. 7).

For patterned Ag thin films there is only a little increase in the oxygen signal within the nanoparticles (Fig. 7a, EDX mapping). The ratio of the Ag to O signal indicates that the nanoparticles consist primarily of elemental silver with almost no oxide content. Quite different is the situation for Cu. The elemental composition of Cu nanoparticles is significantly altered (Fig. 7b). Almost all nanoparticles show a strong increase in the oxygen signal, but occasionally a few bare copper nanoparticles remain, showing no oxygen EDX-signal at all. Nearly all the copper is reorganized into nanoparticles and no additional copper (-oxide) structures can be observed in the interstitial space (see also Fig. 7). For Fe and Zn significant amounts of the metals are not localized in the periodically arranged nanoparticles, but are located in oxide phases which are almost non-structured (Fig. 7c and d). The elemental maps of Fe/Zn show that the nanoparticles contain almost no oxygen while the oxidized phases are homogeneously distributed which means that they are non-structured. Due to the homogeneously distributed oxide materials the elemental nanoparticles are rather small for these metals.

In Table 1 some thermodynamic data of the examined metals are summarized. Zn has a rather low boiling point and may partially go into

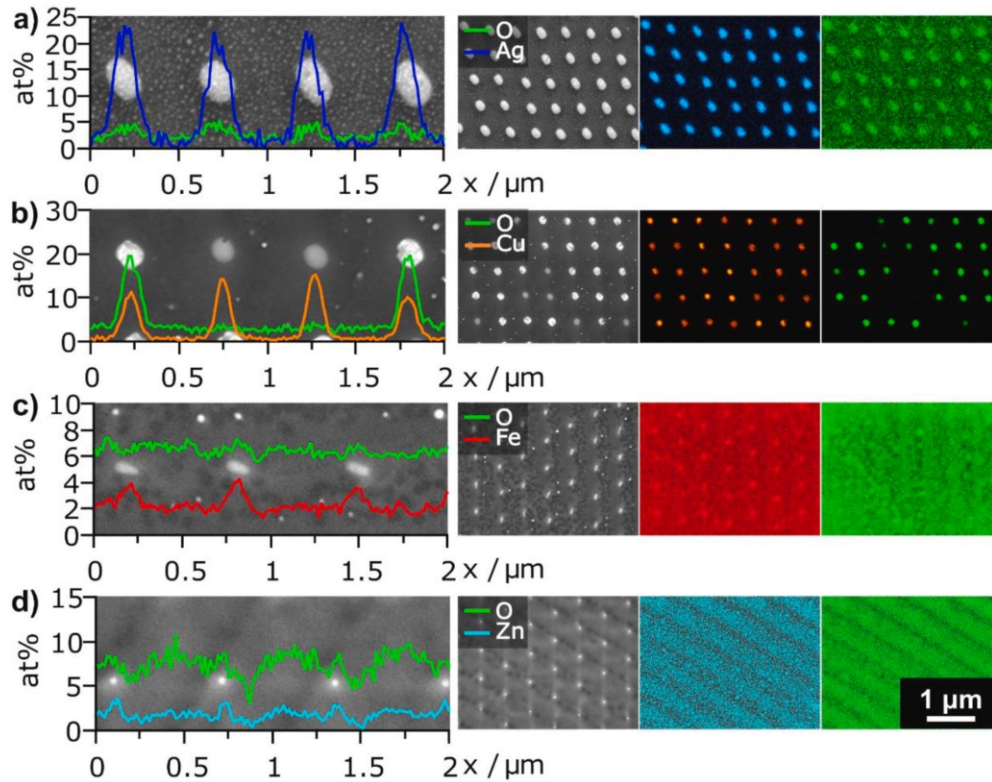


Fig. 7. Elemental mappings and line plots (EDX) of na-2D-LIPSS generated at optimal irradiation conditions. a) $d_{Ag} = 2.0$ nm, $\Phi_p = 127$ mJ/cm², $N = 2984$; b) $d_{Cu} = 2.0$ nm, $\Phi_p = 127$ mJ/cm², $N = 298$; c) $d_{Fe} = 1.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 746$; d) $d_{Zn} = 3.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 124$. Scale bar valid for all 2D-LIPSS.

Table 1

Melting- (T_m) and boiling points (T_b) of the elements used in this work, the melting point of their corresponding oxides ($T_{m,ox}$), and Gibbs free energy of oxide formation at 25 °C ($\Delta G_{f,ox}^\circ$).[47].

Element	oxide	$T_m/^\circ\text{C}$ [47]	$T_{m,ox}/^\circ\text{C}$ [47]	$T_b/^\circ\text{C}$ [47]	$\Delta G_{f,ox}^\circ(25^\circ\text{C})/$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [47]
Ag	Ag ₂ O	962	decomp.	2212	-2.7
Cu	Cu ₂ O	1083	1326	2567	-34.9
Fe	FeO	1535	1369	2750	-58.9
Zn	ZnO	420	1975	907	-76.1
Si	SiO ₂	1410	1723	2355	-204.8
Ti	TiO ₂	1660	1825	3287	-211.4

the gas phase and be removed from the pattern formation. Finally, the formation of Si and Ti oxides have very negative Gibbs free energies, and oxide formation is preferred. For both materials, no well-developed 2D-LIPSS could be generated.

In Fig. 8 high magnification images of single nanoparticles as well as the corresponding FIB cross-sections from na-2D-LIPSS are shown. The Ag, Fe, and Zn and the non-oxidized Cu nanoparticles possess a smooth surface, and are of lenticular shape, and are half sunken into the Si(100) surface, similar to 2D-LIPSS Au nanoparticles [30]. Fig. 8 supports the assumption that for 2D LIPSS of noble metals, i.e. with a higher Gibbs free energy ΔG_f° of the oxide formation [48], here Ag and Cu, most of the metal from the thin film is allocated in the 2D-LIPSS nanoparticles after self-organization. For less noble metals, a large part of the metal is allocated in an oxide layer covering the surface, as seen in Fig. 8 c,d as

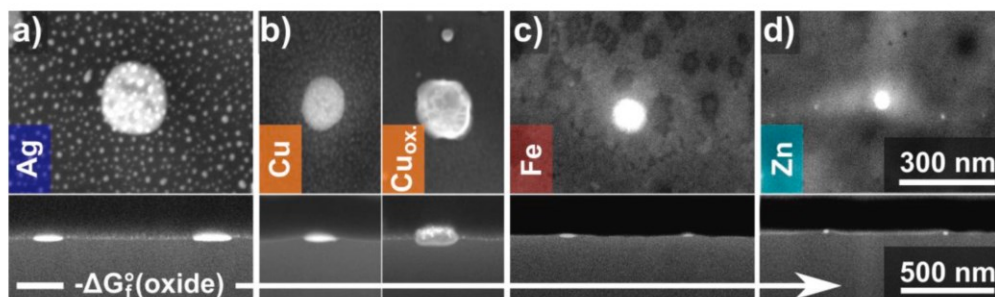


Fig. 8. Top-view and FIB cross sections of na-2D-LIPSS nanoparticles generated at optimal irradiation conditions. a) $d_{Ag} = 1.0$ nm, $\Phi_p = 127$ mJ/cm², $N = 2984$; b) $d_{Cu} = 1.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 1491$ (left: bare Cu, right: oxidized nanoparticle); c) $d_{Fe} = 1.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 497$; d) $d_{Zn} = 3.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 745$. The negative Gibbs free energy ΔG_f° of the oxide formation (stability of oxides) increases from left to right. Scale bars are valid for all images.

inhomogeneous, quenched melt. Ti, which possesses a Gibbs free energy ΔG_f° of the oxide formation even more negative than Si itself, is extremely prone to oxidation and for this reason does not generate well-developed 2D-LIPSS at all. TiO_2 is an insulator and does support the excitation of surface waves [49]. All metals are conducting and have an electron gas that fosters surface plasmons of sufficient length which are critical for the LIPSS formation.

While Fe and Zn are prone to oxidation during the patterning process, 2D-LIPSS generated from Cu thin films present the only exception where the periodically arranged nanoparticles do not consist of the bare metal. They show an increased height-to-width ratio in the cross-section (Fig. 8b) as well as a rough surface. The occasional presence of bare copper nanoparticles is nearly identical to noble metal thin films (Ag or Au [30]). Initially formed elemental copper nanoparticles undergo a chemical reaction at a late stage of the pattern formation. To gain more insight into the elemental composition we performed additional EDX analyses on FIB cross-sections of both types of Cu nanoparticles yielded an elemental composition (Cu:O:Si) of 1:4.5:19.4 and for the oxidized particles 1:0.2:6.6 for the allegedly bare copper particles respectively (Fig. 9c). (For details see SI Fig. S7) The exact quantitative content of silicon inside the nanoparticle cannot be determined precisely as the excitation volume of the electron beam is larger than the particle itself which causes a too-high Si-signal. In the literature systems containing Cu, O, and Si are known as Cu-O-Si or Cu-O-SiO_x phases [50,51], for which a variety of interesting catalytic [52,53] or optoelectronic features e.g. solar cell applications [54,55] are reported, making this local chemical reaction of particular interest. The reaction of elemental copper with Si or SiO₂ is reported to take place at relatively low temperatures and the initially formed copper silicide is known to further enhance the break of Si-Si and Si-O bonds. This autocatalytic property matches our observations, as no intermediate morphologies of Cu(O) nanoparticles were found. The particles consist either of bare copper or underwent a complete chemical transformation.

Unlike the elemental copper nanoparticles, the Cu-O-Si nanoparticles preferentially grow along the main axis of the Si(1 0 0) plane, resulting in an array of uniformly oriented nanoparticles (Fig. 9d). This orientation-controlled growth is similar to copper silicide structures thermally grown on LIPSS by Nürnberger et al. [16]. The simultaneous periodic arrangement, chemical transformation, and uniform size and orientation alignment of this patterning process highlight the remarkable capabilities of ns-laser-induced 2D-LIPSS formation. The chemical transformation further boosts the optical properties of the patterned surfaces, as Cu-O-Si structures show greatly enhanced white light diffraction compared to all other patterned thin films generated in this work, producing bright colors even by white light diffraction from stray ambient light. We attribute this effect to the significantly enhanced height-to-width ratio of the chemically transformed nanoparticles.

3.6. LIPSS formed from two stacked thin metal layers

Further investigating chemical conversions during patterning, we generated double-layer systems of two stacked metal thin films on silicon. By irradiating the samples analogous to the single metal thin films we could observe quite distinct results depending on the metal combination used. Metals with similar melting points [47] as Ag and Cu could be patterned simultaneously, forming an AgCu alloy. Nearly all of the material of the thin film was reorganized to na-2D-LIPSS with a small amount of metal remaining in the interstitial space in the form of small, condensed nanoparticles (Fig. 10a). Upon increasing the temperature difference in the melting temperatures of both metals ($\Delta T_m = 663 \text{ }^\circ\text{C}$) [47] using a combination of Cu and Zn, the copper metal rearranges to na-2D-LIPSS while a small amount of Zn is alloyed into the patterned nanoparticles (Fig. 10b). Most of the Zn-metal remains evenly distributed on the wafer and the ratio of Cu:Zn amounts to roughly 5:1. This is in good agreement with the known alloying properties of the ZnCu-system [56]. By irradiating a Zn thin film stacked on top of a Fe thin

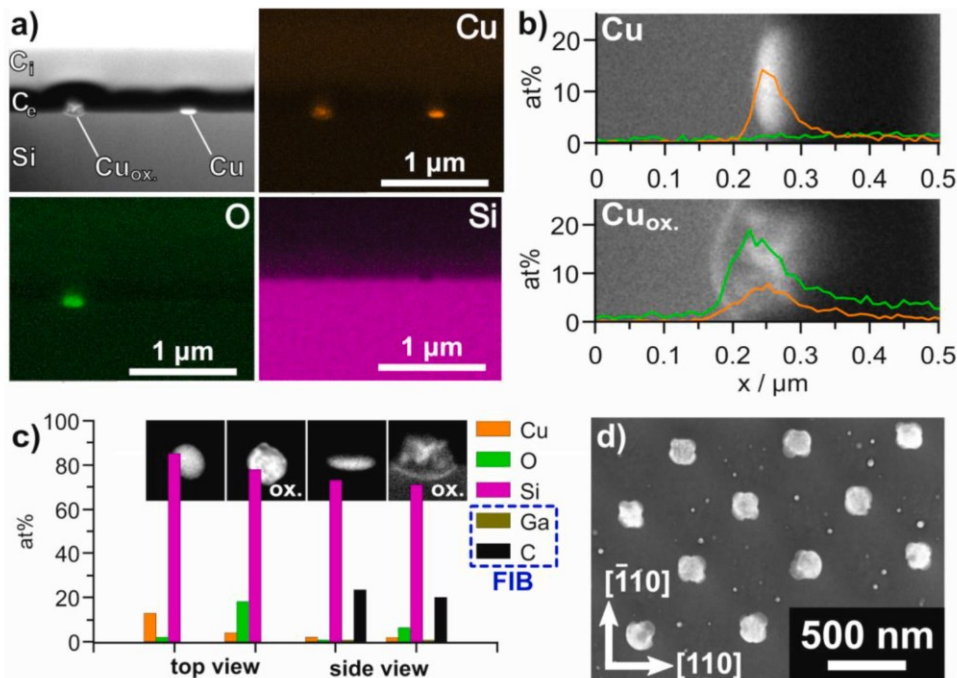


Fig. 9. A) sem images and edx mapping of a fib-cross section of an oxidized (Cu-O-Si) and a pristine Cu-nanoparticle ($C_{i,e} = \text{C}$ deposited with ion- (C_i) respectively electron beam (C_e)). b) Line profiles for the atomic percentage of Cu and O along the nanoparticles. c) Elemental composition was taken by point spectra (EDX) of bare Cu and Cu-O-Si nanoparticles. Point spectra are taken from 0° (top) and 54° (side) angles of incidence. d) Oxidized copper nanoparticles growing along Si(100) lattice orientation. ($d_{\text{Cu}} = 1.0 \text{ nm}$, $\Phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 1491$).

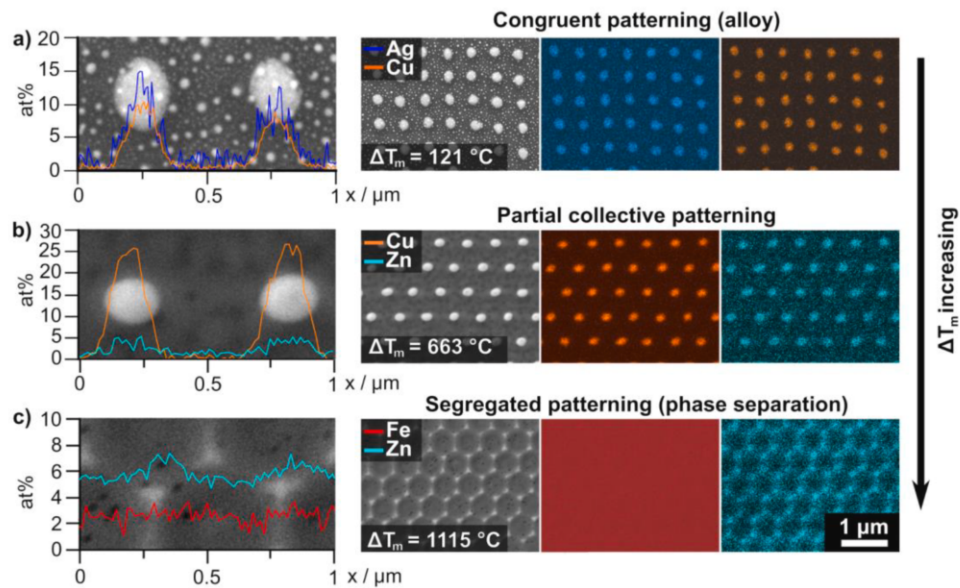


Fig. 10. Elemental mappings and line plots (EDX) of 2D-LIPSS generated from two stacked metal thin films (image to the most right on the top) at optimal irradiation conditions. The tendency to form an alloy and congruent patterning decreased from top to bottom with increasing ΔT_m . a) $d_{Ag+Cu} = 1.6 \text{ nm} + 2.0 \text{ nm}$, $\Phi_p = 148 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 995$; b) $d_{Cu+Zn} = 2.0 \text{ nm} + 1.8 \text{ nm}$, $\Phi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 995$; c) $d_{Fe+Zn} = 1.7 \text{ nm} + 7.0 \text{ nm}$, $\Phi_p = 148 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 497$.

film ($\Delta T_m = 1115 \text{ }^\circ\text{C}$) [47] pattern formation of Zn (hc-2D-LIPSS) could be observed, while the Fe thin layer showed no spatial redistribution at all (Fig. 10c).

The zinc amount in both multi-component systems was lower than expected from the thin film thickness measurements alone. We assume that the low boiling point of zinc ($907 \text{ }^\circ\text{C}$) [47], lower than the melting point of the other metals used, is responsible for this material loss, resulting in a significant loss of zinc by evaporation during the laser processing. Despite the fact, that physical properties like melting temperatures may differ from the bulk material for nanostructures, and laser-induced melting, absorption, and heat transfer must be taken into consideration, our findings are in good agreement with the alloying behavior expectations from traditional phase diagrams for the AgCu [57]-, CuZn [56]- and FeZn [58]-systems. We additionally want to point out, that the co-patterning of copper with silver and zinc prevented the formation of the aforementioned Cu–O–Si-phase entirely. Overall, these findings prove the possibility of the alloy of two different metal thin films stacked on top of each other with no additional preparation step, even allowing for metastable phases (i.e. AgCu), known to be only obtainable upon rapid quenching [57]. Thus in combination with the phase separation/segregated patterning demonstrated for the FeZn-system and the Cu–O–Si phase generation, ns-laser-induced sub-wavelength patterning presents itself as an interesting tool for the generation of complex periodic nanostructures. If the chemical composition allows for it, complex nanostructure systems containing different elements can be fabricated in one single irradiation step with a simple setup, requiring only a scanner system and a quarter-wave plate.

3.7. Factors affecting LIPSS formation

Common theories do not take into account (i) that the thin-film layer composition may change during the irradiation due to oxidation (ii) and/or due to alloy formation with the Si from the substrate or superficial SiO_2 or (iii) additionally applied material, e.g. from a second thin film on top. Experiments with two stacked thin films on the Si substrate teach that both processes occur and affect pattern formation. These aspects show the complexity and highly dynamic nature of the 2D-LIPSS formation.

These parameters are also relevant for the dewetting step for LIPSS formation with circularly polarized light in our screening, i.e. (i) irradiation parameters, (ii) thin films thickness, (iii) elemental composition and the metals free enthalpy for oxide formation. While the LIPSS formation is guided by surface electric waves, thus resulting in periodicities close to the exciting laser wavelength, the self-organization process is significantly influenced by the mentioned parameters. Each of the mentioned key factors has a significant influence on hydrodynamic effects e.g. flow behavior and free surface energy minimum and therefore of the matter reorganization during the feedback loop.

In the scheme shown in Fig. 11 we summarize the multiple parameters affecting self-organized pattern formation. Additional information about the LIPSS periodicities and the size of individual nanoparticles is presented in the supporting information (SI Fig. S8-10).

4. Conclusions

The formation of pseudo-1D and 2D LIPSS by 532 nm circularly polarized 8 ns laser pulses in a variety of systems was studied. As substrates p-doped (100) silicon wafers having a native oxide layer were used. Thin metal films ranging from 0.3 nm to 4.5 nm of Ag, Cu, Fe, Zn, and Ti were applied by pulsed laser deposition (PLD). In addition, also two stacked metal thin film layers of Ag/Cu, Cu/Zn, and Fe/Zn were studied. In dependence of the applied energy, i.e. pulse counts N applied, different surface morphologies were observed developing from initial dewetting to pseudo-1D-LIPSS (lines), honeycomb 2D-LIPSS, and nanoparticle array 2D-LIPSS. The number of pulses applied to the samples reflects snapshots of the LIPSS pattern evolution and allows us to study this process in detail. We found that the pattern formation process is complex and depends on numerous parameters. Of course, the substrate and the metal species of the thin film (in case a single layer is studied), as well as the thin film thickness, the total irradiation energy, the tendency of the metal to oxidize, and potential alloying with the substrate material need to be considered. For thin films, the structuration is mainly driven by the laser-induced structuring of the silicon surface itself. The thicker the metal layer is the lesser the influence of the substrate becomes. Another main pattern selection factor is the metal's nobleness e.g. oxidation affinity. More noble metals tend to

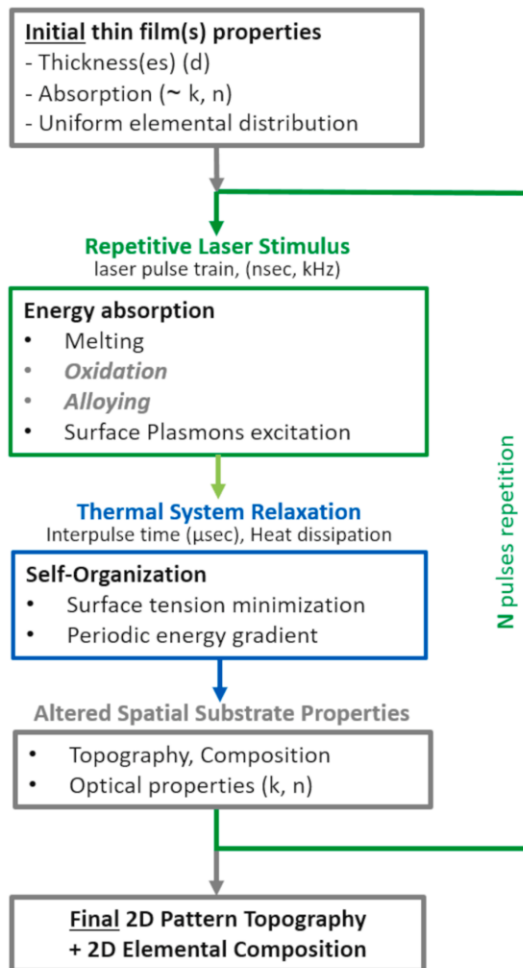


Fig. 11. Scheme of the evolution of the self-organized 2D-LIPSS patterning process. The process is highly dependent on the initial parameters thickness and absorption properties of the material (on top of the substrate) which should undergo self-organized pattern formation. The energy absorption from the laser pulse causes the melting of the top thin film and potential composition changes by oxidation and alloying. The pattern formation occurs mainly in the interpulse time which is two to three orders of magnitude longer than the excitation time. The process reaches a maximal organization level just before the substrate is damaged by the laser pulses and the driving mechanisms, e.g. surface plasmons, disappear and the pattern order is lost.

preferentially develop nanoparticle arrays. Oxide formation causes less material contributes to the pattern formation. Ti possesses a Gibbs free energy ΔG_f° of the oxide formation even more negative than Si itself and does not generate well-developed 2D-LIPSS at all. We demonstrated the metal's oxidation affinity to be essential for pattern selection, with two-dimensional laser-induced surface structuring of metal thin films, and definitively needs to be considered in future studies. Our LIPSS formation studies on stacked thin films open a wide new field as alloy formation, oxidation, and co-structuring in dependence on the melting points all come together.

Funding Sources

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

CRedit authorship contribution statement

Sebastien Durbach: Conceptualization, Investigation, Writing – review & editing. **Hendrik Kilian:** Investigation. **Norbert Hampp:** Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

We thank Philipp Kahler for his help with the thickness measurements of the metal thin film layers.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156927>.

References

- [1] R.O. Prum, R. Torres, *J. Exp. Biol.* 206 (2003) 2409–2429.
- [2] P. Vukusic, J.R. Sambles, *Nature* 424 (2003) 852–855.
- [3] T. Darmanin, F. Guittard, *Mater. Today* 18 (2015) 273–285.
- [4] X. Jia, T.Q. Jia, N.N. Peng, D.H. Feng, S.A. Zhang, Z.R. Sun, *J. Appl. Phys.* 115 (2014), 143102.
- [5] R.H. Siddique, G. Gomard, H. Hölscher, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6909.
- [6] V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S. H. Anastasiadis, C. Fotakis, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4049–4054.
- [7] A.-M. Kietziga, M.N. Mirvakilia, S. Kamalb, P. Englezosa, S.G. Hatzikiriakosa, *J. Adhes. Sci. Technol.* 25 (2012) 1293–1303.
- [8] C. Yang, W. Mu, C. Ji, Z. Wang, H. Yuan, K. Li, X. Zheng, Y. Zhang, W. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 36817–36823.
- [9] X. Wang, C.J. Summers, Z.L. Wang, *Nano Lett.* 4 (2004) 423–426.
- [10] A.I. Kuznetsov, A.B. Evlyukhin, M.R. Gonçalves, C. Reinhardt, A. Koroleva, M. L. Arnedillo, R. Kiyon, O. Marti, B.N. Chichkov, *ACS Nano* 5 (2011) 4843–4849.
- [11] H. Cho, H.-N. Lee, Y.-C. Jeong, Y.M. Park, K.-T. Kang, K.H. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 45064–45072.
- [12] L. Zhou, X. Jiang, Y. Li, A. Shi, J. Chen, Q. Ou, H. Liu, J. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 18139–18146.
- [13] C. Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, M. Charrière, M. Despeisse, F.-J. Haug, C. Ballif, *Nature Photon* 5 (2011) 535–538.
- [14] Y. Lu, A. Lal, *Nano Lett.* 10 (2010) 4651–4656.
- [15] B.K. Nayak, V.V. Iyengar, M.C. Gupta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011) 631–639.
- [16] P. Nürnberger, H. Reinhardt, H.-C. Kim, F. Yang, K. Peppler, J. Janek, N. Hampp, *J. Appl. Phys.* 118 (2015), 134306.
- [17] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Hönniger, R. Kling, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 677–686.
- [18] G. Giannuzzi, C. Gaudiuso, R. Di Mundo, L. Mirengi, F. Fraggelakis, R. Kling, P. M. Lugarà, A. Ancona, *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 1055–1065.
- [19] T.-J.-Y. Derrien, T.E. Itina, R. Torres, T. Sarnet, M. Sentis, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 83104.
- [20] H. Reinhardt, K. Bucker, F. Yang, P. Nürnberger, N.A. Hampp, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 5462–5466.
- [21] A.V. Dostovalov, T.-J.-Y. Derrien, S.A. Lizunov, F. Přeucil, K.A. Okotrub, T. Mocek, V.P. Korolkov, S.A. Babin, N.M. Bulgakova, *Appl. Surf. Sci.* 491 (2019) 650–658.
- [22] M. Dasbach, H.M. Reinhardt, N.A. Hampp, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 9 (2019).
- [23] S. Durbach, F.T. Krauss, M. Hoffmann, V. Lehmann, H. Reinhardt, J. Sundermeyer, N. Hampp, *ACS Nano* (2022).
- [24] J. Cui, A. Nogales, T.A. Ezquerro, E. Rebollar, *Appl. Surf. Sci.* 394 (2017) 125–131.
- [25] J. Cui, A. Rodríguez-Rodríguez, M. Hernández, M.-C. García-Gutiérrez, A. Nogales, M. Castillejo, D. Mosegui González, P. Müller-Buschbaum, T.A. Ezquerro, E. Rebollar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 31894–31901.
- [26] E. Rebollar, M. Castillejo, T.A. Ezquerro, *Eur. Polym. J.* 73 (2015) 162–174.
- [27] E. Rebollar, S. Pérez, J.J. Hernández, I. Martín-Fabiani, D.R. Rueda, T.A. Ezquerro, M. Castillejo, *Langmuir the ACS J. Surf. Colloids* 27 (2011) 5596–5606.
- [28] S. Gräf, C. Kunz, F.A. Müller, *Materials (Basel, Switzerland)* 10 (2017).
- [29] J. Bonse, S. Gräf, *Laser & Photonics Rev.* 14 (2020) 2000215.

S. Durbach et al.

Applied Surface Science 622 (2023) 156927

- [30] S. Durbach, N. Hampp, *Appl. Surf. Sci.* 556 (2021), 149803.
- [31] J.-M. Romano, A. Garcia-Giron, P. Penchev, S. Dimov, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 162–169.
- [32] S. van der Poel, M. Mezera, G.-W. Römer, E. de Vries, D. Matthews, *Lubricants* 7 (2019) 70.
- [33] G.D. Tsididis, C. Fotakis, E. Stratakis, *Phys. Rev. B* 92 (2015).
- [34] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4702–4706.
- [35] Y. Borodaenko, S. Syubaev, E. Khairullina, I. Tumkin, S. Gurbatov, A. Mironenko, E. Mitsai, E. Modin, E.L. Gurevich, A.A. Kuchmizhak, On-demand Plasmon Nanoparticle-Embedded Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSSs) on Silicon for Optical Nanosensing.
- [36] R. Jiang, B. Li, C. Fang, J. Wang, *Adv. Mater. (Deerfield Beach Fla.)* 26 (2014) 5274–5309.
- [37] A. Subramanian, N. Tiwale, W.-I. Lee, C.-Y. Nam, *Front. Nanotechnol.* 3 (2021) 5877.
- [38] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, *Nanotechnology* 17 (2006) 4229–4234.
- [39] S. Durbach, N. Hampp, *Appl. Phys. Lett.* 121 (2022), 251601.
- [40] L. Kondic, A.G. González, J.A. Diez, J.D. Fowlkes, P. Rack, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 52 (2020) 235–262.
- [41] H.M. Reinhardt, K. Bückler, N.A. Hampp, *Opt. Express* 23 (2015) (1974) 11965–111961.
- [42] B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, F.Ö. Ilday, *Nature Photon* 7 (2013) 897–901.
- [43] S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 277.
- [44] F. Ruffino, A. Pugliara, E. Carria, C. Bongiorno, C. Spinella, M.G. Grimaldi, *Mater. Lett.* 84 (2012) 27–30.
- [45] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, *J. Appl. Phys.* 102 (2007), 104308.
- [46] F. Ruffino, M.G. Grimaldi, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 9 (2019).
- [47] R.C. Weast (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data: Electrochemical Series*, 66th ed., CRC Pr, Boca Raton, 1986.
- [48] H.J. Ellingham, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 63 (1944) 125–160.
- [49] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin, *Phys. Rep.* 408 (2005) 131–314.
- [50] T. Hidayat, H.M. Henao, P.C. Hayes, E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B* 43 (2012) 1290–1299.
- [51] R. Sreedharan, M. Mohan, S. Saini, A. Roy, K. Bhattacharjee, *ACS Omega* 6 (2021) 23826–23836.
- [52] L.C.A. van den Oetelaar, A. Partridge, P.J.A. Stapel, C.F.J. Flipse, H.H. Brongersma, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9532–9540.
- [53] C. Xu, G. Chen, Y. Zhao, P. Liu, X. Duan, L. Gu, G. Fu, Y. Yuan, N. Zheng, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3367.
- [54] Y. Liu, J. Zhu, L. Cai, Z. Yao, C. Duan, Z. Zhao, C. Zhao, W. Mai, *Sol. RRL* 4 (2019) 1900339.
- [55] R. Mukherjee, P. Srivastava, P. Ravindra, S. Avasthi. In: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), IEEE, 2018, pp. 2162–2165.
- [56] W. Gierlotka, S.-W. Chen, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 258–263.
- [57] P.R. Subramanian, J.H. Perepezko, *JPE* 14 (1993) 62–75.
- [58] J. Miettinen, *Calphad* 32 (2008) 514–519.

Supporting Information

Laser-driven Self-organized Evolution of 1D- and 2D- Nanostructures from Metal Thin-films on Silicon: Influence of Alloying and Oxidation

Sebastien Durbach, Hendrik Kilian, Norbert Hampp*

Laser setup and scanning strategy

In Fig. S1 the laser setup used for sample preparation is shown schematically. Power attenuation/control is achieved by a combination of a half-wave plate and a polarizing beam splitter. Polarization control was achieved by a quarter-wave plate before scanning the laser beam using a Galvano scanner. The pulse fluence Φ_p designates power per pulse and per area. While the effective pulse number N represents the number of pulses overlapping in a single scan line. The frequency was kept constant at 100 kHz, pulse diameter at 100 μm and hatch, *i.e.* line distance of the meandering scan path, was kept constant at 3.3 μm .

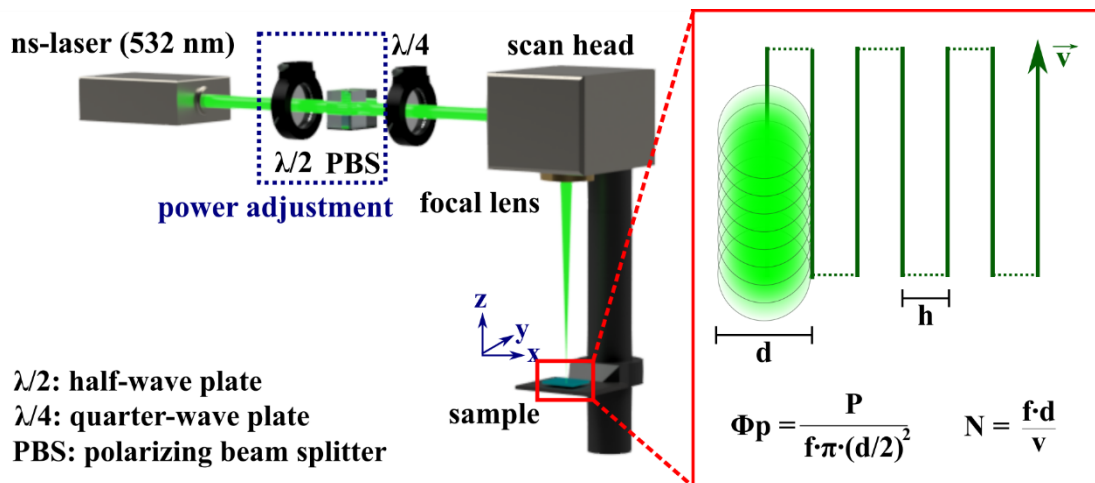


Fig. S1: (left) Schematic representation of the laser setup consisting of a half-wave plate and a beam polarizer for power control and a quarter wave-plate for polarization control. (right) Scanning strategy used for irradiation of extended areas.

Surface morphology maps

In addition to the morphology maps shown in Fig. 3 and 4 in the main manuscript for a pulse fluence of $\Phi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$, Fig. S2, S3 and S4 show the morphology maps for all metal thin films created with $\Phi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $\Phi_p = 148 \text{ mJ/cm}^2$ and $\Phi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$ respectively.

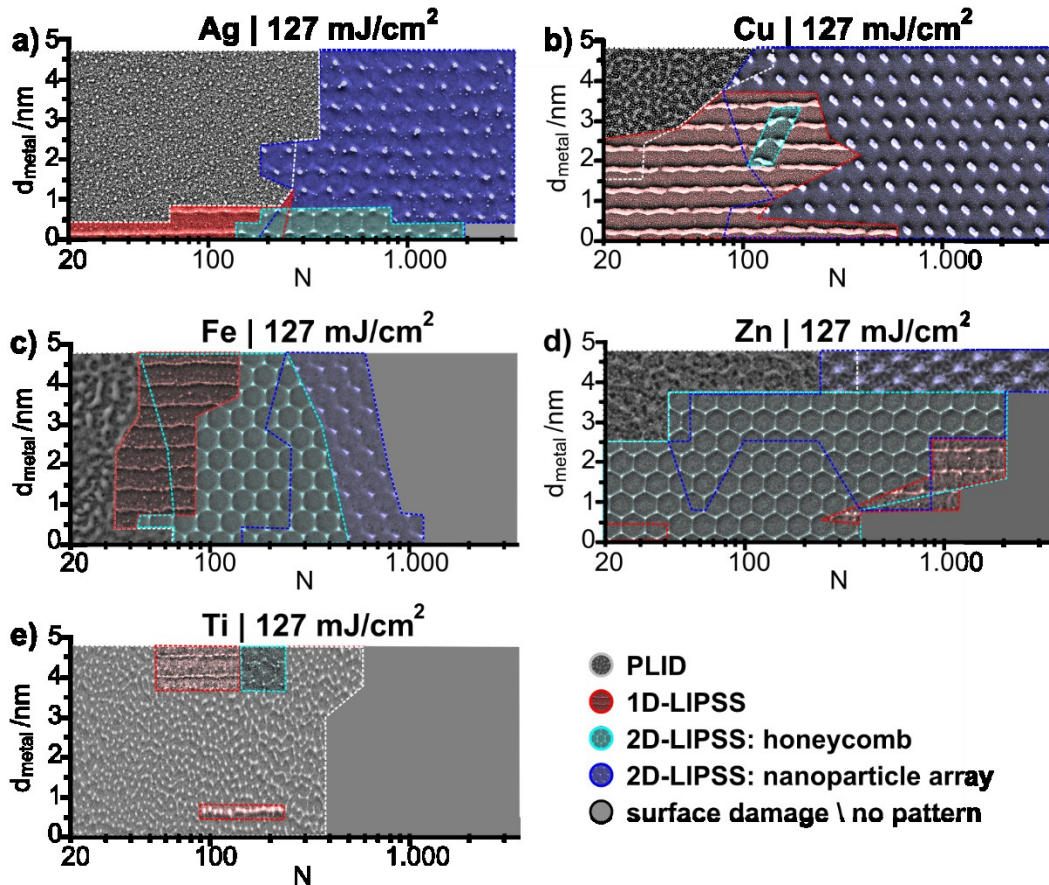


Fig. S2: Surface morphologies as a function of the metal thin film thickness d_{metal} and effective pulse number N for Ag (a), Cu (b), Fe (c), Zn (d), and Ti (e) thin films irradiated with circularly polarized laser light. ($\Phi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$)

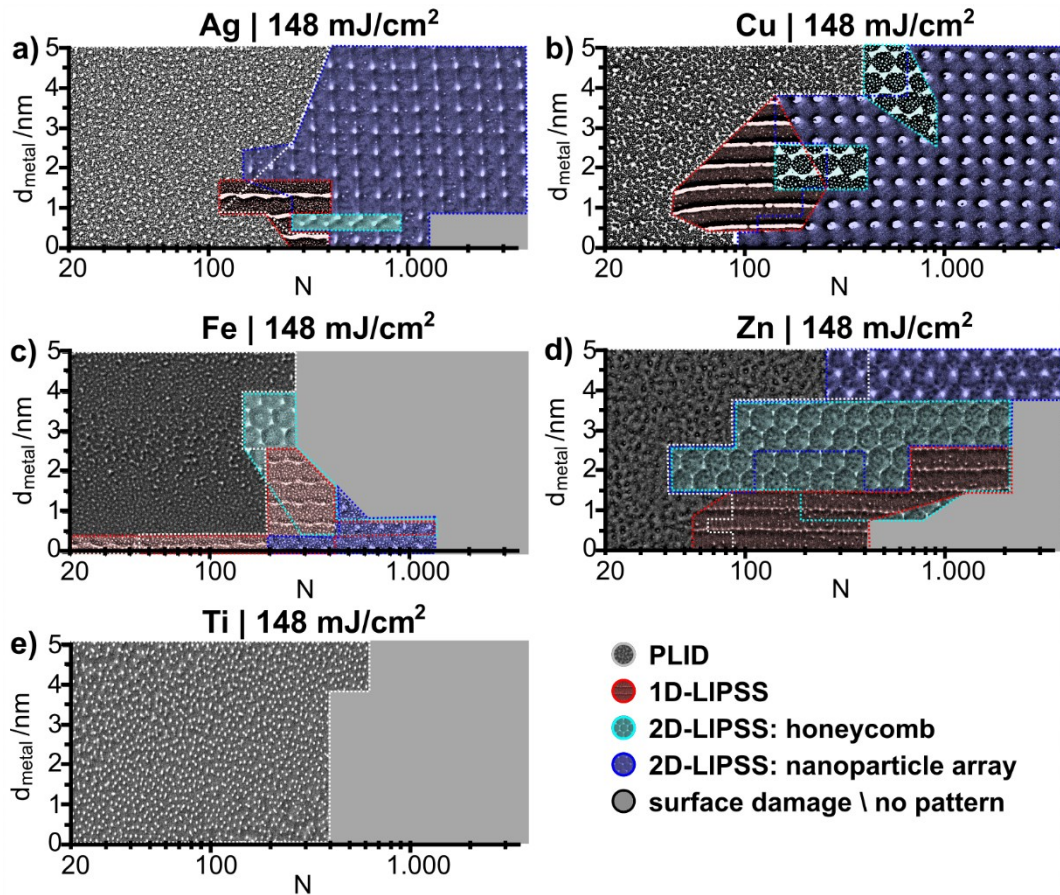


Fig. S3: Surface morphologies as a function of the metal thin film thickness d_{metal} and effective pulse number N for Ag (a), Cu (b), Fe (c), Zn (d), and Ti (e) thin films irradiated with circularly polarized laser light. ($\Phi_p = 148 \text{ mJ/cm}^2$)

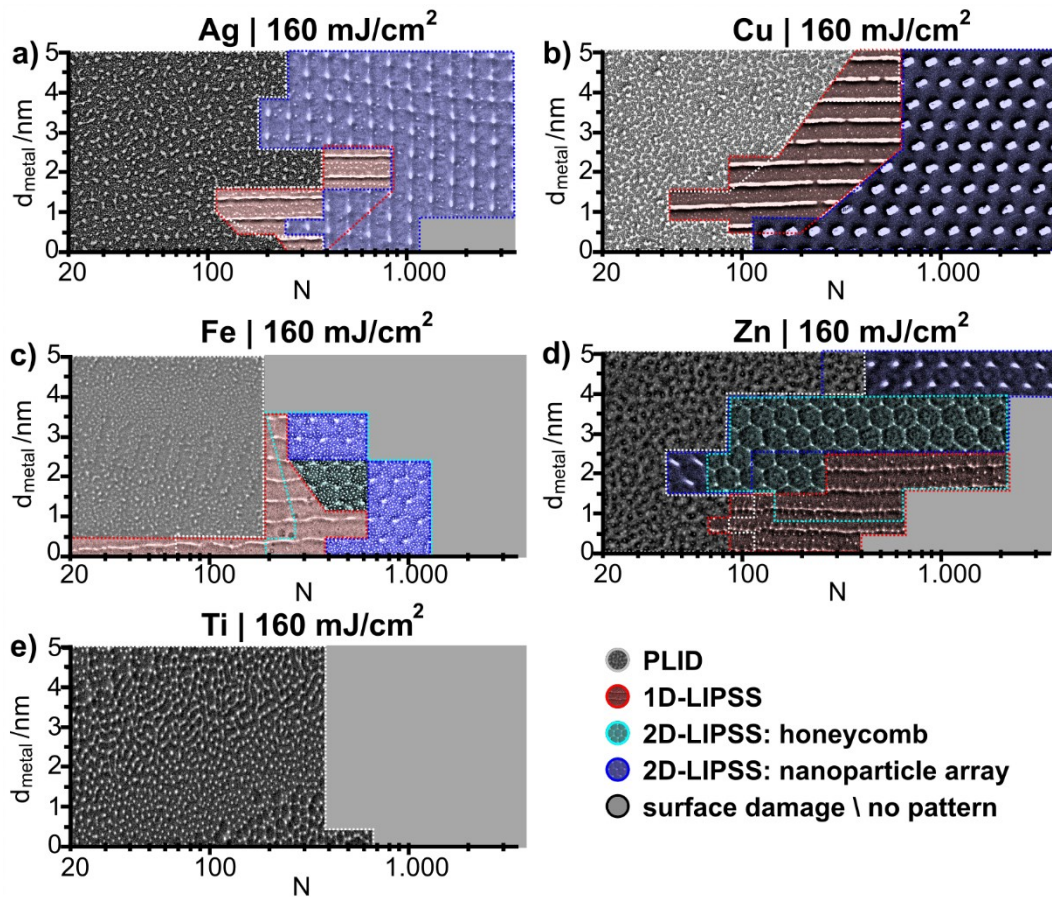


Fig. S4: Surface morphologies as a function of the metal thin film thickness d_{metal} and effective pulse number N for Ag (a), Cu (b), Fe (c), Zn (d), and Ti (e) thin films irradiated with circularly polarized laser light. ($\Phi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$)

Large area patterning

As exemplified in Fig. S5a, 2D-LIPSS generation is possible on large areas without a change in symmetry. Fig. S5b shows a magnification of the LIPSS and Fig. S5c the corresponding 2D-FFT image revealing the hexagonal symmetry.

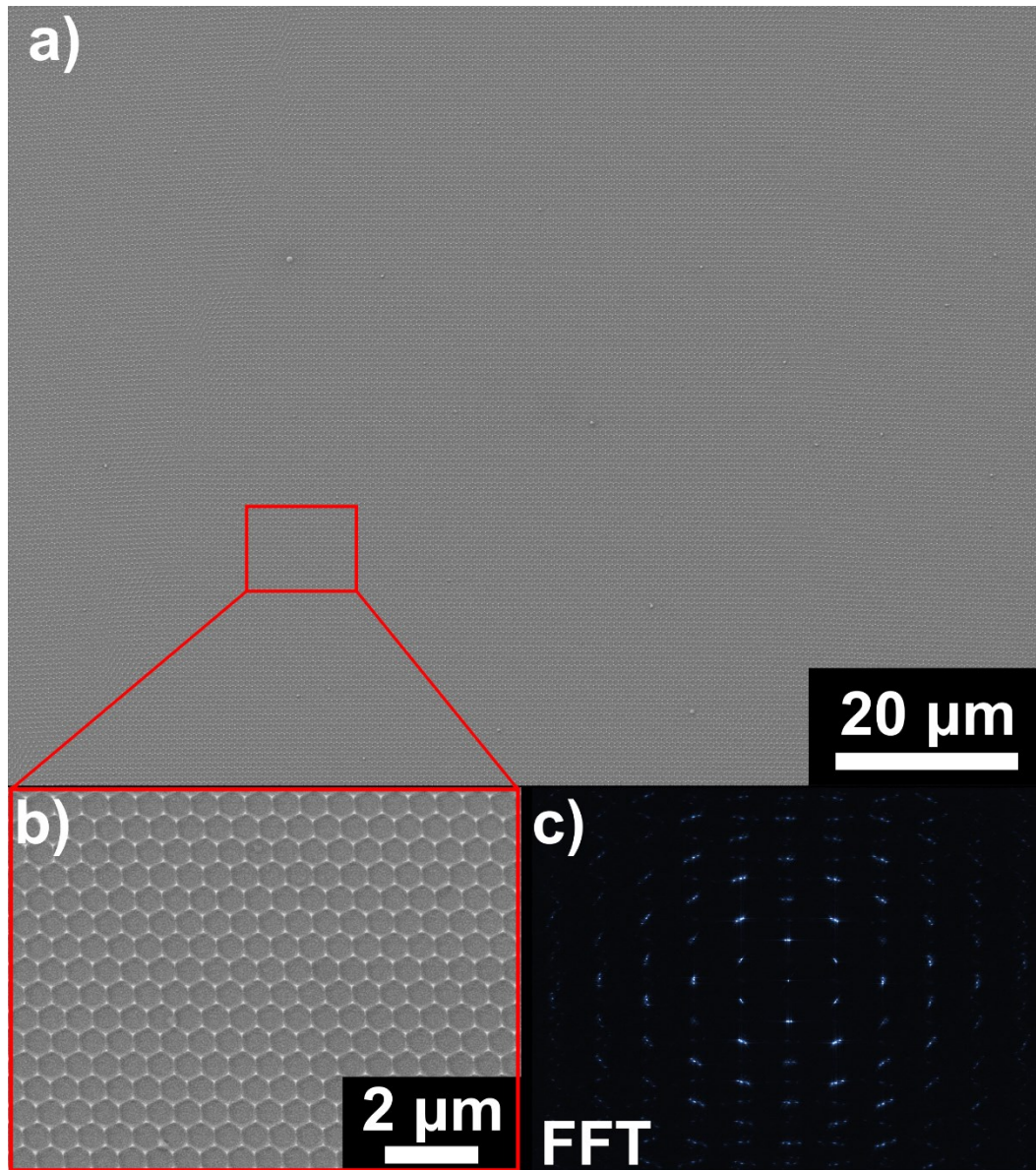


Fig. S5: a) Example of a large area of honeycomb 2D-LIPSS generated from an iron thin film on silicon $d_{Fe} = 0.6$ nm, $\Phi_p = 127$ mJ/cm², $N = 124$. b) Magnified micrograph of the honeycomb 2D-LIPSS. c) 2D-FFT of the area shown in a).

Elemental Composition data for 2D-LIPSS

In the main manuscript, the elemental composition of various nanostructured, mainly nanoparticle array 2D-LIPSS is shown. We additionally present the elemental composition of Fe and Zn 2D-LIPSS showing similar results as for nanoparticle arrays in Fig. 7. It is noteworthy, that the base oxygen content is high for all 2D-LIPSS generated from Fe and Zn thin films. In Fig. S6a the elemental maps for hc-2D-LIPSS are shown. While the oxygen signal stays relatively constant along the measured profile, the Fe signal rises significantly on the honeycombs' edges, indicating them to consist mainly of pure iron similar to the nanoparticles from na-2D-LIPSS shown in the main manuscript. Fig. S6b shows an example of two structures residing side by side forming an individual pattern. The O:Fe ratio inside the straight grey lines *e.g.* oxide phase is significantly higher than the ratio in the narrower wavy nanowires. From the EDX profile shown in Fig. S7c, only an increase in the oxygen signal inside the honeycomb structures can be observed. Comparing the elemental map images of the Zn and O-signal however, reveals the Zn nanoparticles at the edges of the honeycomb to consist of elemental Zn.

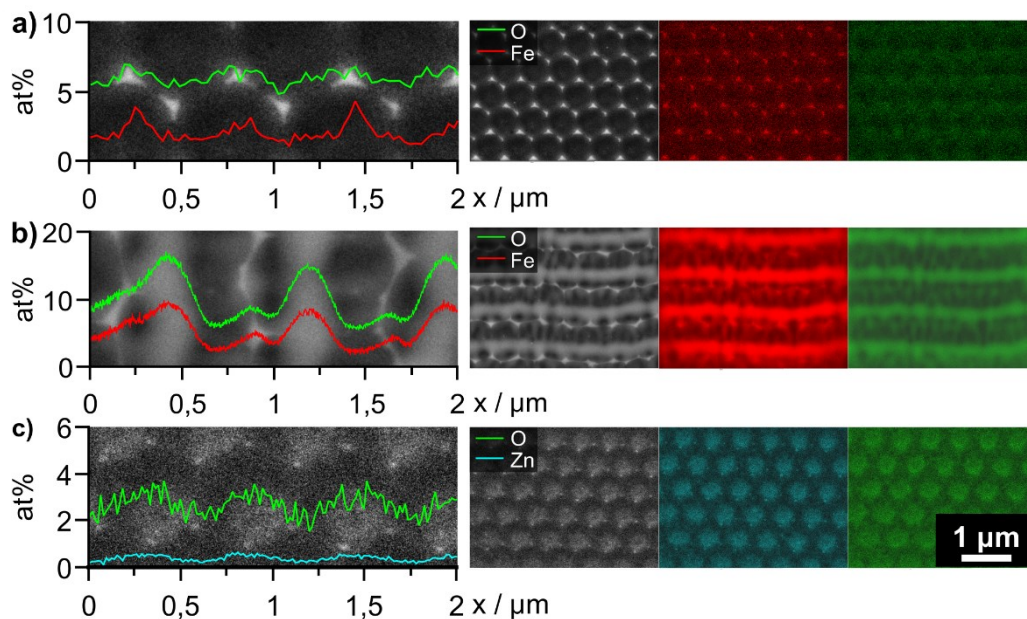


Fig. S6: Elemental mappings (EDX) and line plots of 2D-LIPSS. a) $d_{Fe} = 0.6$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 213$; b) $d_{Fe} = 3.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 124$; c) $d_{Zn} = 3.0$ nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 124$ (5kV). Scale bar valid for all metal 2D-LIPSS.

Point spectra used in the main manuscript in Fig. 9 are shown in detail in Fig. S7. The C- and Ga-Signal from the FIB cross-section samples originate from the protective carbon layer deposited and the Ga-ion beam respectively.

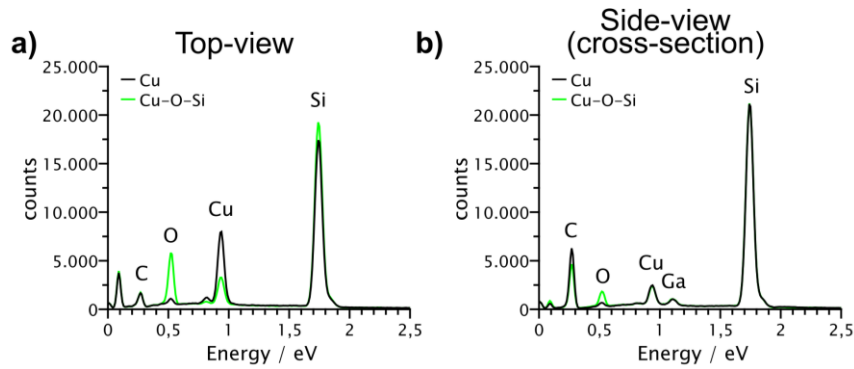


Fig. S7: EDX spectra from the point measurements used in Fig. 9 (main manuscript). a) EDX measurement taken from a top view (0°). b) EDX measurement taken from cross-section (54°). Black: Bare Cu nanoparticle. Green: Cu-O-Si nanoparticle.

LIPSS Periodicities

The periodicity values (Fig. S8) are in good agreement assuming that metal thin films of only a few nanometers play an insignificant role in the SEW generation mechanism and are comparable to typical values for LSFL of the type-s (metals and semiconductors) being close to the laser wavelength.^[18] No dependence on the thin film thickness ($d_{metal} \ll \lambda$) or effective pulse number N could be observed in the given parameter range.

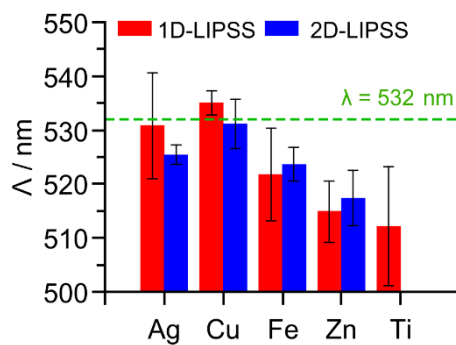


Fig. S8: Periodicities for 1D- (red) and 2D-LIPSS (blue) for various metal thin films generated with different effective pulse numbers N and a pulse fluence $\Phi_p = 127$ mJ/cm². The green line indicates the laser wavelength.

Nanoparticle size for nanoparticle array 2D-LIPSS

The nanoparticles size was measured for all 2D-LIPSS arrays by extracting the equivalent radiuses r_{eq} . The equivalent radius describes the radiuses of a circle with an equivalent area as the measured particle. This accounts for a better comparison in the case of non-uniform particles. The high-contrast SEM micrographs were imported into the open-source software Gwyddion, where particles were marked by a threshold value adjusted by hand before eliminating all small condensed particles not belonging to the 2D-LIPSS itself. Afterward, all particles touching the border were eliminated to avoid measuring truncated particles. These steps were conducted semi-automatic, to correct for unusual errors and as a final check, manual clean-up was done if needed. In the last picture from process in Fig. S9 the final particle image used for particle size analysis is shown.

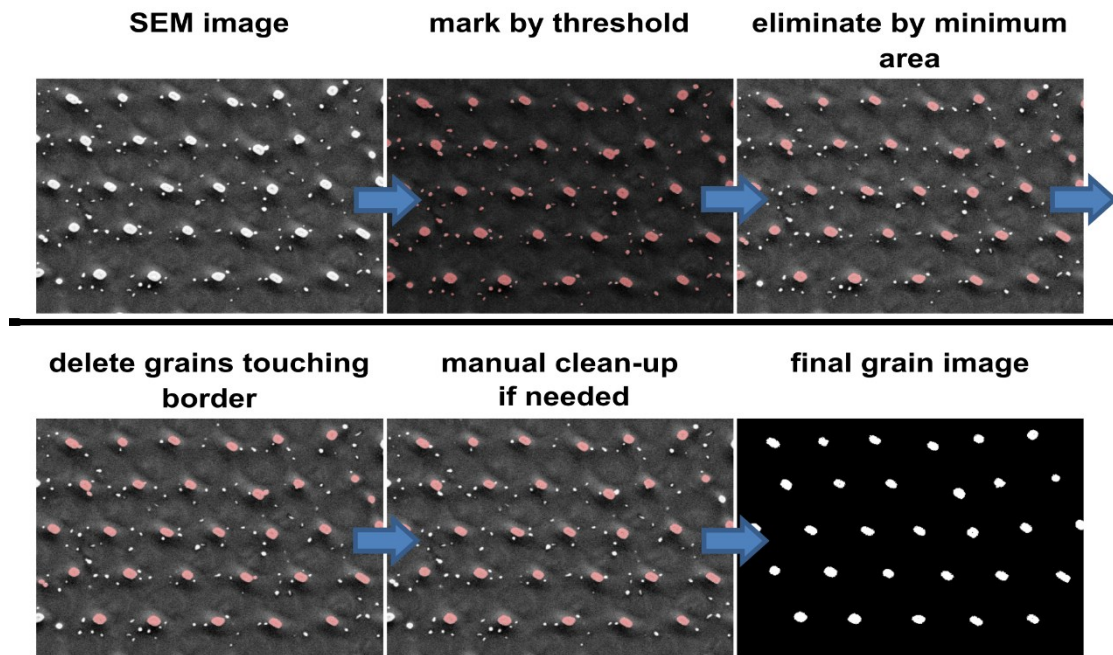


Fig. S9: Process to extract nanoparticle sizes from electron microscopy images via Gwyddion.

In Fig. S10a-d r_{eq} of Ag, Cu, Fe, and Zn are plotted in function of different thin film thicknesses d_{metal} irradiated with four different Φ_p . As clearly observed in Fig. S10, the size of the metal nanoparticles is strongly correlated with d_{metal} . For higher thin film thicknesses, the size additionally increases with increased laser pulse fluence. Furthermore, there seems to be an upper size limit of nanoparticle formation of around $r_{eq} = 133$ nm. This value $r_{eq, max}$ coincides with the quarter wavelength of the laser, which is approximately equivalent to the pattern periodicity. Upon surpassing $\Lambda/4$ the molten metal leaves the potential-well of the laser-induced energy

modulation as schematically demonstrated in Fig. S10e. We assume that the surface energy minimization of combining with adjacent molten droplets predominates the benefit of the local energy minimum at this point. It can also be seen, that nanoparticles with a r_{eq} barely lower than $r_{eq, max}$ shows an increased size dispersion, as can be deduced from the error bars. In Fig. S10f an example of an Ag thin film ($d_{Ag} = 4.5$ nm) irradiated with conditions leading to $r_{eq} > \Lambda/4$, and thus combined nanoparticles, is shown. By comparing Fig. 10a-d it is obvious, that the more noble metals Ag and Cu can form larger nanoparticles as compared to Fe and Zn. For Fe and Zn, a coexisting oxide phase was often found alongside the metal patterns, accounting for less available material for the Fe and Zn nanoparticle formation and thus explaining their smaller sizes. These oxide phases may form the same or different patterns, which should be expected by their different thermal and optical properties.

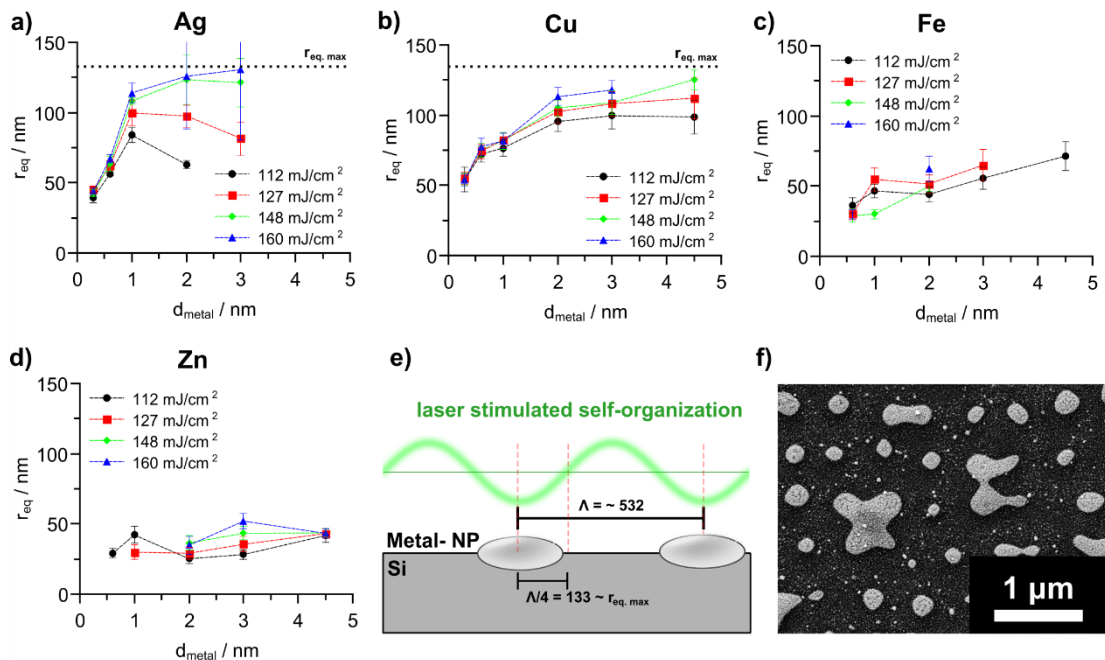
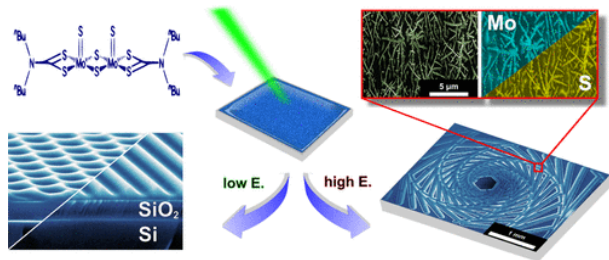


Fig. S10: Equivalent radius r_{eq} of nanoparticles generated on Ag (a), Cu (b), Fe (c), and Zn (d) thin films irradiated with different Φ_p . e) Schematic explanation of the largest particle radius $r_{eq, max}$ with all the metal remaining situated in the minima of the modulated energy distribution. f) Example of Ag nanoparticles fused for parameters exceeding $r_{eq, max}$ ($d_{Ag} = 4.5$ nm, $\Phi_p = 148$ mJ/cm^2 , $N = 2984$).

5.4 Laser-Driven One- and Two-Dimensional Subwavelength Periodic Patterning of Thin Films Made of a Metal-Organic MoS₂ Precursor

Sebastien Durbach, Falk T. Krauss, Marius Hoffmann, Viktor Lehmann, Hendrik Reinhardt, Jörg Sundermeyer, Norbert Hampp

ACS Nano, **16**, (2022), 10412. (IF: 18.03) DOI: 10.1021/acsnano.2c00671



5.4.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

In dieser Publikation wurde ein metall-organischer Dünnschichtfilm eines MoS₂ Präkursor auf Silizium mit Hilfe von laser-induzierter Selbstorganisation strukturiert. Die Erzeugung von LIPSS war vorher für diese Materialklasse nicht bekannt. Die Periodizität konnte durch die Wahl der Laserwellenlänge, die Filmschichtdicke des Präkursors und die Dicke einer intermediären Siliziumdioxidschicht gesteuert werden. Durch die Verwendung zirkular polarisierter Laserstrahlung konnten wabenähnliche zweidimensionale Strukturen erzeugt werden. Es wurde gezeigt, dass bei schwacher Laserstrahlung eine Umverteilung des Materials ohne Materialverlust oder die Beeinträchtigung der chemischen Integrität stattfindet. Die entstehenden LIPSS besitzen eine ungewöhnlich hohe Güte, wodurch sie als Templat für weitere Materialbearbeitungsprozesse in Frage kommen. Bei deutlich erhöhten Pulsenergien, welche einen Schwellenwert überschreiten, wird die Zersetzung des Präkursors in MoS₂ induziert. Während dieser Zersetzung verliert das System das meiste seiner Ordnung und es bilden sich dendritenartige MoS₂ Nanostrukturen aus.

Die Planung und Durchführung der Strukturierung und Analysen wurden von mir, in Unterstützung durch Falk T. Krauss und Viktor Lehmann, durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskriptes wurde ebenfalls von mir angefertigt. Die Herstellung und Charakterisierung des MoS₂-Präkursor erfolgten durch Dr. Marius Hoffmann. Die ursprüngliche Idee der Arbeit stammte von Dr. habil. Hendrik Reinhardt. Die Betreuung der Studie so wie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp und Prof. Dr. Sundermeyer.

Laser-Driven One- and Two-Dimensional Subwavelength Periodic Patterning of Thin Films Made of a Metal–Organic MoS₂ Precursor

Sebastien Durbach, Falk T. Krauss, Marius Hoffmann, Viktor Lehmann, Hendrik Reinhardt, Jörg Sundermeyer, and Norbert Hampp*



Cite This: *ACS Nano* 2022, 16, 10412–10421



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



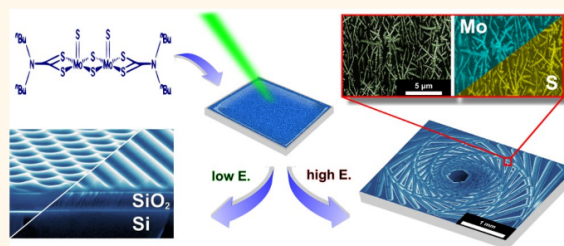
Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Laser-based surface processing is an established way for the maskless generation of surface structures and functionalities on a large variety of materials. Laser-driven periodic surface texturing and structuring of thin films is reported for metallic-, semiconductive-, and polymeric films. Here, we introduce subwavelength surface patterning of metal–organic thin films of [Mo₂S₄(S₂CN[−]Bu₂)₂], a MoS₂ precursor. Accurate control of one- and two-dimensional (1D and 2D) periodic patterns is achieved on silicon wafers with a pulsed 532 nm ns laser. With suitable combinations of laser polarization, laser pulse energy, the thickness of the SiO₂ passivation layer, and the MoS₂ precursor's thin film thickness, high-quality 1D and 2D self-organized periodic structures are obtained in virtually unlimited areas. The material redistribution related to the pattern formation is thermally driven at low laser energies. Increasing pulse energies beyond a threshold level, in our experiments a factor of 2, fully converts the precursor to MoS₂.

KEYWORDS: 2D-LIPSS, laser-induced self-organization, nanostructured thin film, laser-induced MoS₂ synthesis, maskless two-dimensional patterning



As compared to bulk material, nanomaterial features are primarily defined by their size and morphology rather than solely by composition, as quantum and interface effects predominate. Nano- and microscaled surface modifications and functionalizations have enormous potential in a wide variety of applications, e.g., solar cells,¹ decoration,² super-hydrophobicity,³ biosensing,⁴ biomimetic,⁵ electronics,⁶ and photonic applications.⁷ Nanopatterning allows for anisotropic physical properties like polarization-dependent optical responses or by enhancing inherent optical⁸ and electronic⁹ material properties and is suitable for appliances of high technological interest such as LEDs,^{10,11} transistors,⁹ or solar cells.^{12,13} Lithographic and multibeam techniques^{14,15} are state of the art for advanced surface finishing, but they are time-consuming and/or costly. The alternative laser-induced patterning method presented in this work is fast, suitable for large areas, spatioselective, and requires only a nanosecond laser and a quarter-wave plate.

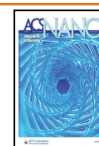
Laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) are a prominent example that has been demonstrated for several

different material classes. Their generation is explained by surface plasmons, scattered electromagnetic waves, and hydrodynamic effects contributing in varying magnitudes, depending on the material composition and the parameters of the laser irradiation.^{16–21} Advanced numerical simulations show good agreement with the experimental results of LIPSS when both thermal and optical properties are taken into account.^{22–24} One-dimensional LIPSSs (1D-LIPSSs) have received a great deal of academic attention in recent years. 2D-LIPSSs, which are obtained by cross-polarized^{25–28} or circularly polarized pulses,^{25,26,29,30} are currently moving into the scientific focus.

Received: January 20, 2022

Accepted: May 18, 2022

Published: May 24, 2022



Unfortunately, LIPSS studies as of today are usually limited to very few materials classes such as metals,^{2,3,16–31} semiconductors,¹⁸ and polymers.^{32–35} Our research expands the spectrum of suitable substances by introducing organometallic precursor thin films. We show that highly ordered one- and two-dimensional (1D and 2D) structures can be generated from an organometallic precursor with selectable periodicity. The structuring is achieved with exceptionally high structural quality without the decomposition of the precursor to MoS₂. The conversion of the precursor to MoS₂ is triggered by increasing the energy input while still retaining part of the nanopattern.^{36,37} As MoS₂ provides catalytic,³⁸ electronic,³⁹ and energy storage^{40,41} capabilities, it is of particular interest to change its vast variety of physical properties through nanopatterning. To take advantage of the versatility of the material, the patterning method must be applicable on a range of substrates, as different nanoappliances have different substrate demands. Hence, we demonstrate the patterning process to be applicable to Si/SiO₂ systems of different oxide layer thicknesses, being of particular interest for optoelectronic applications and on pure quartz. This demonstrates the process to work on conductors and dielectrics, as well as on opaque and transparent substrates, holding great potential for further application development.

RESULTS AND DISCUSSION

Subwavelength Patterning of Thin Films.

[Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] (MoC) was reacted via a two-stage synthesis of MoCl₅ with NaS₂CNⁿBu₂ in water to the intermediate [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu₂)₂].⁴² The metathesis of the oxo- by sulfidoligands was performed by the reaction with P₄S₁₀,⁴³ as described in more detail in the [Supporting Information](#). The SiO₂ oxide layer thickness on the Si wafer surface was achieved by controlled thermal oxidation. The MoC thin film was applied via spin coating. The individual process steps of substrate preparation and laser structuring are shown in [Figure 1](#). Details on the laser setup and the laser exposure control are described in detail in the [Supporting](#)

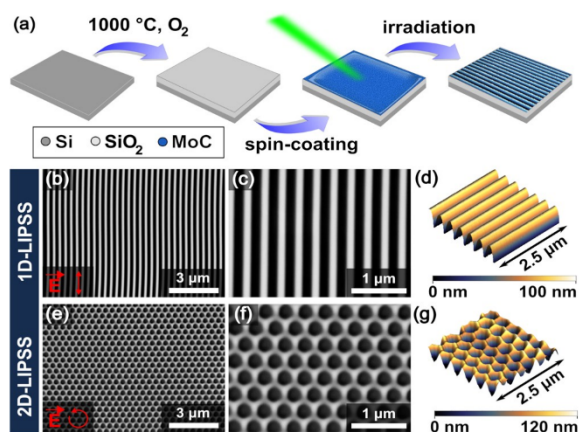


Figure 1. Sample preparation and subwavelength patterned samples. (a) Sample preparation scheme. (b, c, e, f) Electron microscopic images of 1D (b, c) and 2D LIPSS (e, f), which were generated by irradiating a spin-coated MoC thin film with linear or circularly polarized light. (d, g) AFM images of 1D (d) and 2D LIPSS (g).

[Information](#) (Figure A1). All experiments were performed under an argon atmosphere in a sealed sample chamber ([Figure A2](#)) to prevent MoC oxidation. The 1D-LIPSS form parallels the linear polarization of the laser light electric field, as expected for dielectric materials ([Figure 1b–d](#)), and honeycomb-like 2D-LIPSS are obtained with circularly polarized light ([Figure 1e–g](#)).

The influence of the MoC concentration (12–37.5 mM in 1,2-dichloroethane), i.e., the resulting layer thickness, was investigated. Si wafers with ~207 nm SiO₂ passivation layer and uniform laser parameters were used. High-quality LIPSS patterns were produced over the surfaces of up to several hundred mm². The different layer thicknesses are easily distinguishable by their vivid reflection colors, from blue to purple to orange. Films from highly concentrated solution (37.5 mM) formed the most uniform LIPSSs over a wide range of laser fluences. All films for further investigations were fabricated from the 37.5 mM solution, resulting in a layer height of 84.8 ± 2.9 nm. A more in-depth discussion and more examples of the MoC thickness effect on pattern formation and optical properties can be found in the [Supporting Information](#) (Figure A3). The formation of highly ordered patterns could be achieved for a wide range of effective pulse counts $N = 450–1900$ with a pulse fluence φ_p of 30 mJ/cm².

Using atomic force microscopy (AFM) and monochromatic ellipsometry, we measured the SiO₂ layer thickness, the MoC layer thickness d_{MoC} , the LIPSS peak-to-valley height, and the height of the unmodulated thin film remaining under the LIPSS. For all AFM measurements, the MoC thin film was removed to expose the bare wafer surface. The method was repeated at several locations on the wafer to take into account possible fluctuations in layer thickness.

A SEM cross-section of the multilayer system is shown in [Figure 2](#) for 1D (a) and 2D LIPSSs (c). A height profile map (e) and a profile of the LIPSS pattern (f) are shown for a thin film prepared from the 37.5 mM MoC solution before (b) and after laser treatment (d). Combining the height data of the structured and nonstructured thin film analysis allowed us to construct the cross-section scheme shown in [Figure 2g](#). These experiments were repeated for three different layer thicknesses d_{MoC} (for details, see [Supporting Information](#)). The RMS value (Sq.) of the films was measured to be 2.6 nm for $d_{\text{MoC}} = 38.4$ nm, 3 nm for $d_{\text{MoC}} = 70.4$, and 2.9 nm for $d_{\text{MoC}} = 84$ nm and is therefore not expected to have any layer-dependent effect on the LIPSS formation mechanism.

The MoC films after patterning remain fully soluble in chloroform. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), mass spectroscopy (atmospheric pressure chemical ionization, APCI+), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the patterned MoC thin films confirmed an unchanged composition of the material before and after laser patterning proving the redistributive nature of the patterning process ([Supporting Information](#)). Thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) showed the thermal decomposition of the MoC to be at around 254 °C ([Supporting Information](#)) proving that this temperature was not exceeded throughout the laser patterning procedure.

Pattern Periodicity Control. Despite the lack of precedent works on LIPSS formation for this or similar materials, the laser-induced structuring of this class of substances bears a strong resemblance to the laser-induced surface structuring of polymer thin layers. It is understood that the repeated laser stimulation of an absorbent solid⁴⁴ leads to

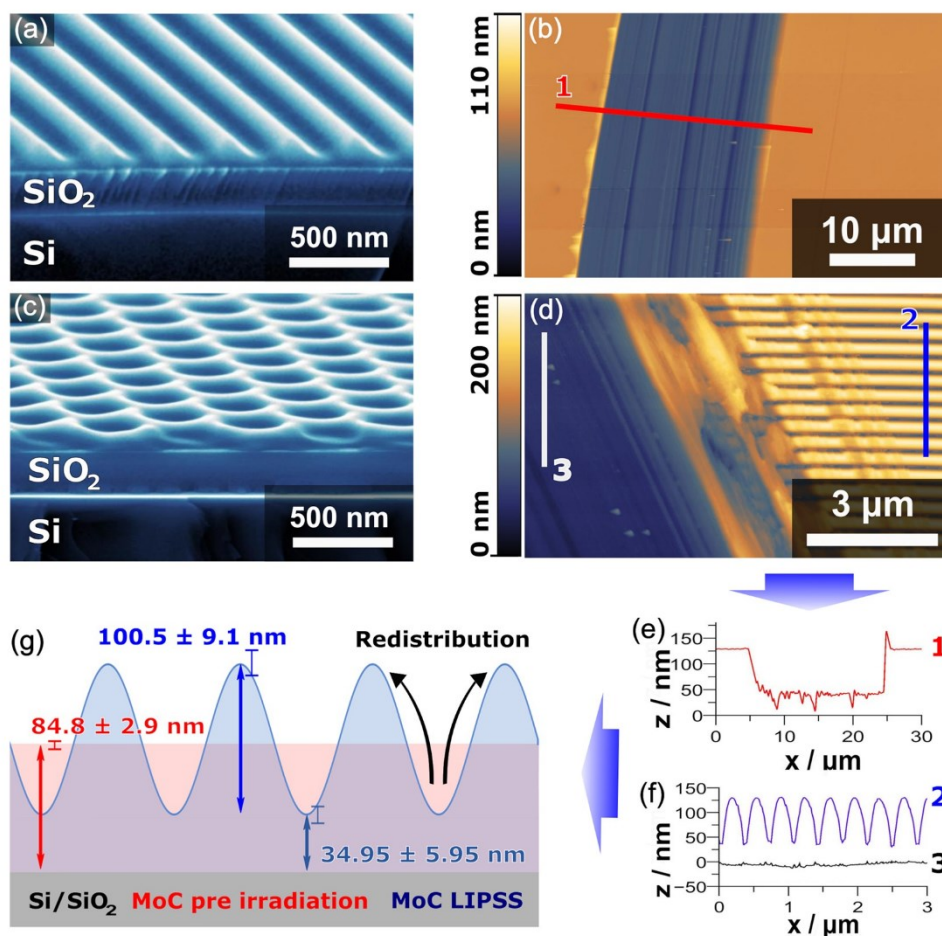


Figure 2. SEM and AFM cross-section analysis of the multilayer system before and after LIPSS formation. (a, c) Cross-sectional SEM images of the multilayer system of 1D (a) and 2D LIPSS (c). (b, d) AFM images of scratched thin films and their height profiles, before (b, e) and after (d, f) laser patterning. The colors and numbers of lines 1–3 shown in the AFM images (b, d) refer to the profiles in (e) and (f). (g) Cross-sectional scheme of the multilayer derived from the three-dimensional AFM morphology information proving the thermal material redistribution process.

increased surface roughness, which facilitates the feedback mechanism necessary for LIPSS formation and leads to surface modification.^{32–34} Roughness-induced scattering waves interfere with the incident laser beam and lead to a periodically modulated energy distribution.^{44,45} This corresponds to the “Sipe theory”, which predicts sharp adsorption peaks at certain spatial frequencies for dielectric materials with low refractive indices induced by so-called radiation residues originating from certain nonpropagating electromagnetic modes near a rough surface.^{45–47} As soon as the temperature of the solid enables sufficient molecular dynamics, i.e., above the glass transition temperature (T_g) for amorphous or the melting temperature (T_m) for semicrystalline polymer thin films, changes in the surface morphology occur.^{32–35} Each subsequent laser pulse that interacts with existing surface modulations increases modulation depth and promotes structure refinement. Through scanning a laser spot, the same mechanism drives the pattern proliferation over larger areas.^{48,49} For linear polarized light, the energy modulation emerges as a one-dimensional pattern periodic parallel to the electric wave field

for dielectric solids,^{32,13,50} whereas for circularly polarized light, the electric vector rotates, leading to a superposition of uniformly distributed wave vectors, resulting in two-dimensional energy modulations.^{32,48,51}

Occurring stimulated energy modulations ultimately lead to periodic temperature profiles.⁵² As soon as the maximal temperature reached is above what is necessary for material redistribution but still below the decomposition/ablation temperature of the material, hydrodynamic instabilities drive surface-bound material movements leading to stimulus-dependent pattern symmetries.^{25,48,53–55} For a nonablative LIPSS as was demonstrated in this work (Figure 2), the material redistribution occurs by thermally driven hydrodynamic instabilities. As hydrodynamic forces, both the Marangoni instability and the Rayleigh–Taylor instability are considered potential driving forces for the material redistribution process.⁵² With subsequent laser pulses, dominant patterns proliferate leading to a linear or hexagonal, honeycomb-like surface modulation of the MoC thin films. The redistributive nature of the patterning process (as compared to

ablation) may be further favored by the use of nanosecond laser pulses (as compared to the often used femtosecond laser pulses for LIPSS), as longer pulses are reported to have self-perfection effects⁵⁶ and are overall favorable for matter reorganization processes.⁴⁶ This could be one explanation for the extreme regularity of the MoC LIPSS as further emphasized later in this work.

As the energy modulation mechanism is fundamentally the same for 1D and 2D LIPSS, the periodicity Λ of both structure types is equal and may be approximated by eq 1^{32,33,57}

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{n - \sin(\theta)} \approx \frac{\lambda_0}{n} \quad (1)$$

where n is the effective refractive index of the patterned material at the air interface (i.e., MoC), λ_0 is the laser wavelength, and θ is the angle of incidence. Since all experiments were carried out under vertical irradiation ($\theta = 0^\circ$), this term is omitted. This equation in principle is suitable for describing simple systems such as dielectric bulk materials, although it should be noted that this equation is only valid for the initial laser pulse. As feedback mechanisms and material property changes induced by the irradiation radiation itself may change the expected period, which is known to shift to higher values until reaching a plateau.³³ Cui et al.³⁴ showed that the thin film substrate may have an additional significant influence on LIPSS formation, e.g., pattern periodicity. The MoC LIPSS periodicity for films of identical layer height is also found to be dependent on the SiO₂ layer thickness d_{SiO_2} . As shown in Figure 3a, the periodicity of 1D and 2D LIPSS is highly dependent on d_{SiO_2} and decreases exponentially toward a final value of around 360 nm with increasing SiO₂ layer thickness. The LIPSS periodicity Λ of different MoC film layer

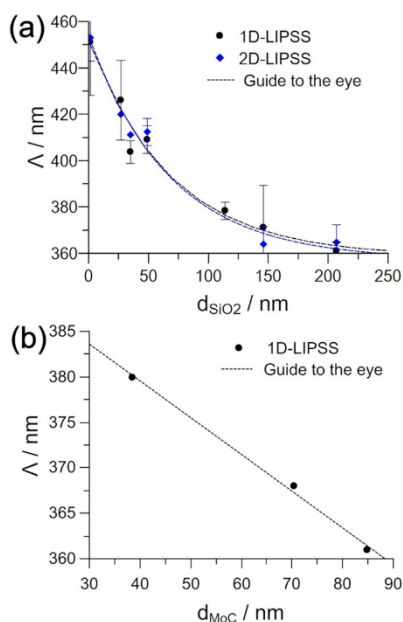


Figure 3. LIPSS pattern periodicities Λ as a function of d_{MoC} and d_{SiO_2} layer thickness. (a) Λ as a function of the SiO₂ layer thickness at constant $d_{\text{MoC}} = 84.8$ nm. (b) Λ as a function of the MoC layer thickness at constant $d_{\text{SiO}_2} = 207$ nm.

thicknesses on constant $d_{\text{SiO}_2} = 207$ nm passivation layer shows an almost indirectly linear relationship between Λ and d_{SiO_2} (Figure 3b). This finding is supported by observations by Cui et al., who also observe an increased substrate influence for thinner passivation layers.

Cui et al. found a proportionality of about 0.77 for polymer LIPSS periodicities on SiO₂@Si substrates, very similar to the factor of 0.80 we see for MoC LIPSS. They showed the influence of the substrate as a heat sink of the combined layer system. Calculations made from absorption coefficients, heat capacity, and thermal diffusivity show that although a higher temperature increment in the substrate itself is expected for silicon as compared to SiO₂, the thermal diffusivity is larger by two orders of magnitudes.³⁴ As a consequence, the SiO₂ serves as a thermal insulator between the MoC layer and the Si substrate, which mainly serves as a heat sink. For $d_{\text{SiO}_2} = 207$ nm, the periodicity Λ is identical to that measured for MoC on pure quartz, which indicates an approximately complete thermal insulation of the thin film. Optical contributions to the MoC LIPSS formation are not excluded at all but appear to be of lesser importance. Surface-scattered waves that interfere with SPP excitations between layers could also be considered a possible factor, as nanosecond laser stimulation is known to alter the optical properties of SiO₂ and thus affect SPP.^{18,58}

As shown in Figure 4, the combination of laser wavelength λ , MoC layer thickness d_{MoC} , and silicon dioxide layer thickness d_{SiO_2} enables the LIPSS periodicity to be tuned over an amazingly wide range. For 532 nm lasers, periodicities from 360 to 420 nm are made possible in this system even without taking advantage of the periodicity changes related to nonvertical light incidence.

Thin-Film Transfer. The Si substrate can also be used as a tool only for tuning the LIPSS periodicity. We show here how easy a film transfer to another substrate is possible, completely without applying and removing a complex preservation layer. Immersion of the MoC LIPSS film in dilute hydrofluoric acid (HF_{aq}, 1 M) leads to the almost immediate detachment of the film from the Si substrate. The MoC film floats on the solution (Figure 5a,b) from where it can be transferred to virtually any other surface. Mechanical segmentation works very well along the “valleys” of 1D LIPSS, where the material thickness is the lowest (Figure 5c).

Laser-Induced MoC to MoS₂ Conversion in the Thin Film. Increasing the laser power induces the thermal conversion of the MoC precursor to MoS₂ crystals up to complete transformation (Figure 6). As can be seen in the Fourier frequency spectra, both the periodicity and the angular distribution of the patterns are influenced. Because of the different optical properties, as expected, the MoS₂-LIPSSs show a quite different periodicity than the MoC LIPSSs. The undecomposed MoC LIPSSs on a $d_{\text{SiO}_2} = 207$ nm substrate have a periodicity of about 360 nm, while MoS₂-LIPSSs, which form during film conversion, have a completely different periodicity of 440 nm. During crystal formation, the LIPSS lose order compared to the highly ordered MoC LIPSS. The Fourier spectra clearly show the shift in the main frequency as well as the increase in poorly ordered structures, seen by fading and broadening frequency signals.

Figure 7 summarizes how the conversion takes place depending on different irradiation conditions (ϕ_p : 29–102 mJ/cm², N: 350–3500, f: 60 kHz and 100 kHz). As energy

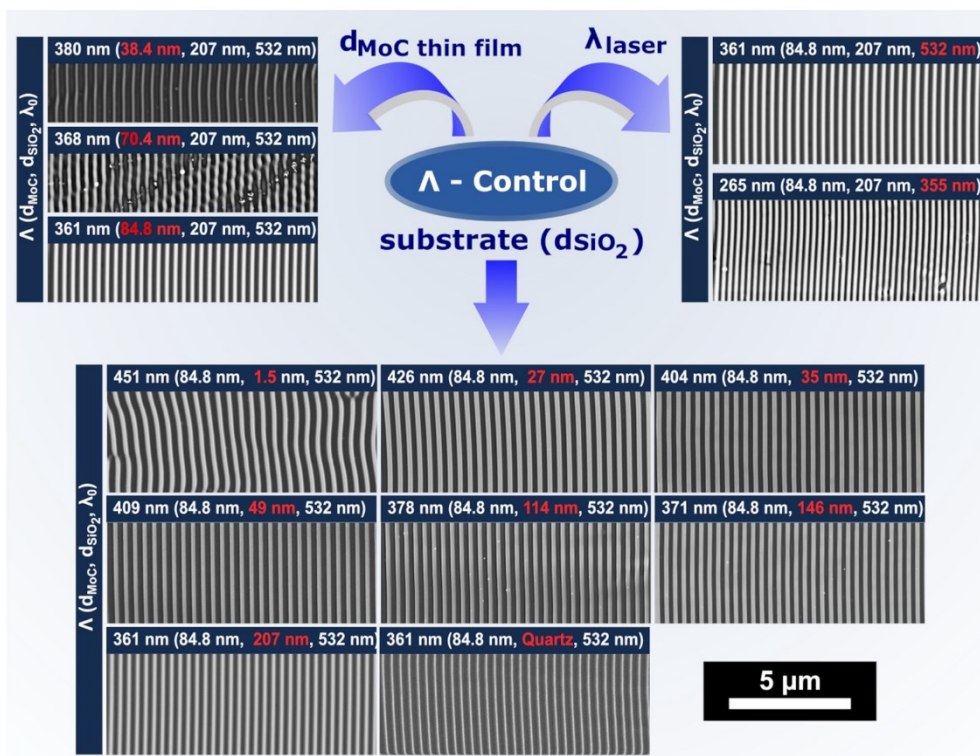


Figure 4. Pattern periodicity Λ is dependent on the MoC layer thickness d_{MoC} , the SiO₂ passivation layer thickness d_{SiO_2} , and the laser wavelength λ_0 . All samples were prepared at vertical light incidence. Minor influence from the d_{MoC} layer thickness is observed (top left). The laser wavelength λ_0 , of course, has a huge effect, driving the thermal redistribution (top right). Most important is the tuning of the pattern periodicity by the layer thickness of the passivation layer d_{SiO_2} , in a wide range from 360 to 450 nm.

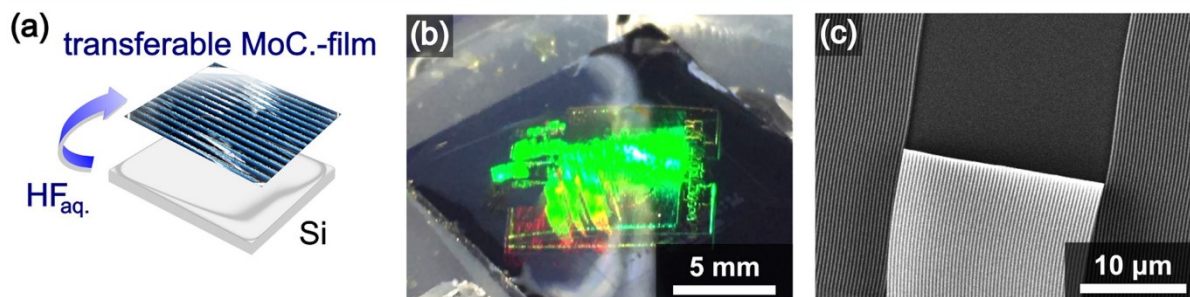


Figure 5. Illustration of the transfer of a patterned MoC film. (a) Scheme of film detachment in hydrofluoric acid. (b) Photo of a textured centimeter-sized MoC film diffracting white light cut into a rectangle and separated from the wafer surface in one piece. The film floats on the hydrofluoric acid solution. (c) MoC 1D LIPSS film after transfer to a new Si substrate. The film is mechanically torn along the LIPSS valleys.

doses increase, the films gradually transform into a mixture of converted and unconverted material. Both materials MoC and MoS₂ maintain their periodicities (Figure 7c). Figure 7c shows that a minimum pulse fluence ($\varphi_{\text{P,min}}$: 39–49 mJ/cm²) is required to initiate the conversion of MoC to MoS₂. The required pulse number N for the conversion decreases, as expected, with increasing pulse fluences.

Our study found the morphology of the MoS₂ particles to be dependent on irradiation conditions, which can be controlled to generate either spherical or dendritic nanoparticles. Figure 8a–d shows both particle morphologies generated under

different irradiation conditions. The inherent local control of the laser generation method of MoS₂ nanoparticles can be a major benefit for a wide range of use cases and is showcased in Figure 7e. EDX measurements of a converted film presented in Figure 7 provide a Mo/S ratio for the dendritic nanoparticles of $1:2.21 \pm 0.18$. The excess of sulfur may indicate that the precursor is not fully converted, while few measurements of nanoparticles with a smaller Mo/S ratio than 1:2 suggest oxidation of the nanoparticles despite the argon atmosphere in which the laser conversion was carried out. Both problems are subtle but can be solved simultaneously by tempering the

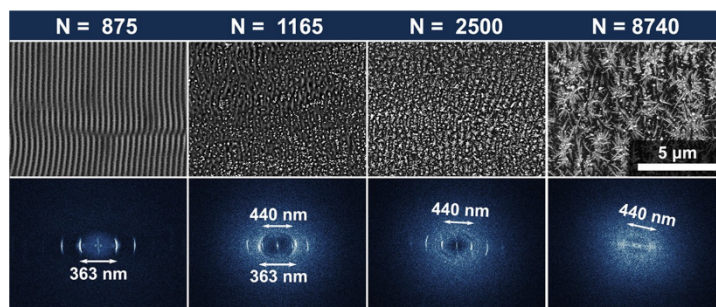


Figure 6. Laser-induced conversion of MoC LIPSS into periodically arranged crystalline MoS₂ patterns. SEM images (top) and corresponding frequency spectra (bottom) of MoC films on $d_{\text{SiO}_2} = 207$ nm substrates after irradiation with identical pulse fluencies ($\varphi_p = 61$ mJ/cm², $f = 100$ kHz) but different effective pulse numbers ($N = 875$ – 8740). Outermost right, the patterned MoS₂ crystal arrays formed at higher energies are seen (see also Figure 8).

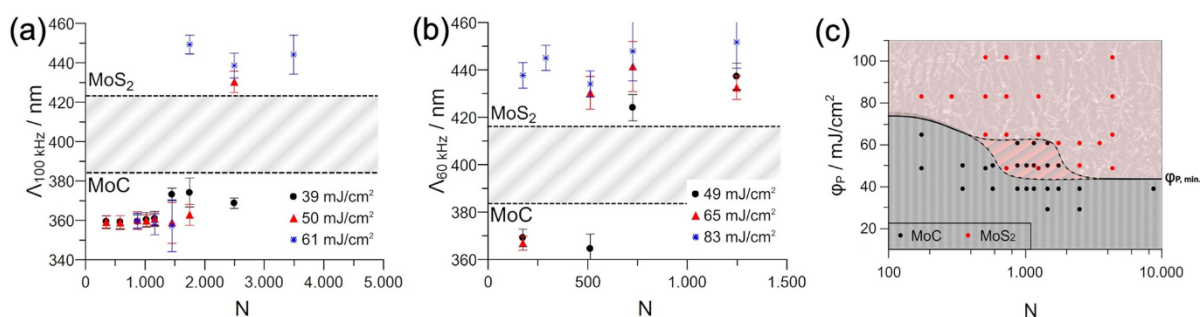


Figure 7. Periodicity of MoC and MoS₂ structures generated under different irradiation conditions (a) φ_p : 39–61 mJ/cm², N : 350–3500 at a frequency of 100 kHz. (b), φ_p : 49–83 mJ/cm², N : 175–1250 with a frequency of 60 kHz. (c) MoS₂ conversion as a function of φ_p and N reveals a minimum pulse fluence $\varphi_{p,\text{min}}$ needed for the conversion process. Total conversion to MoS₂ is observed above 80 mJ/cm² independent of the applied pulse numbers N .

crystals in a sulfur atmosphere as presented by Liu et al.⁵⁹ No noticeable residual nitrogen signal was found in the EDX measurements and the remaining crystals proved to be unsolvable in chloroform, unlike the precursor itself. We additionally performed Raman measurements to further validate the conversion of MoC to MoS₂ as seen in the Supporting Information (Figure B3).

Quality of the LIPSS Patterns. To evaluate the regularity of the patterns, we analyzed the distribution of the orientation angles of the structures, i.e., the dispersion in the LIPSS orientation angle (DLOA). The method is well documented by Gnilitzky et al.⁶⁰ and is explained in the Supporting Information. The DLOA is comparable to the angular aperture of the two-dimensional Fourier transform (2D FFT), where an ideal structure would have a DLOA value of 0 deg. Figure 9 indicates that nonconverted MoC LIPSS generated with moderate pulse numbers $N < 2000$ show DLOA values as low as 0.98 deg, significantly better than the best results of 5.3 deg reported for metal LIPSS.⁶⁰ The exceptional quality of the organometallic MoC LIPSS patterns achieved is primarily attributed to the redistributive nature of the pattern formation mechanism and may find applications, e.g., for template fabrication in nanotechnology. LIPSS templates have already proved to be a promising way to alter the physical properties of other materials supported by the nanostructure.⁶¹ MoC LIPSS or similar materials could also be used as analogues to block polymers, which are often used to obtain nanostructures by post-self-assembly processes for various nanodevices.⁶² Its

ability to be fully soluble in organic solutions facilitates the removal of the template material, and its property to be converted in MoS₂ further expands its capabilities.

For energy doses above the conversion threshold or pulse higher numbers $N (>2000)$ (refer to the black line in Figure 7), the DLOA values rise massively, indicating a strong loss in regularity. From our studies, it is clear that patterning while simultaneously converting MoC to MoS₂ could not be achieved while retaining the high quality of the LIPSS. Further development of alternative precursor molecules is needed to preserve the high pattern quality during conversion. Nevertheless, the proposed method of structuring is well suited for the design and synthesis of MoS₂ nanostructures on a wide range of different substrates.

CONCLUSION

In conclusion, we introduced highly uniform subwavelength patterning of metal–organic thin films made of the self-synthesized MoS₂ precursor Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂ as a model system, suitable for laser-induced periodic surface structuring (LIPSS), which is at the time being dominated by metal-, oxide-, and polymer–substrates. Dimensionality (1D or 2D) of the patterning was controlled by light polarization, while periodicity control was achieved by a combination of laser wavelength, MoC film thickness, and the substrate properties using SiO₂@Si with various SiO₂ layer thicknesses (1.5–207 nm). The film can be transferred by film detachment in HF_{aq} allowing for additional substrate choices after patterning. AFM

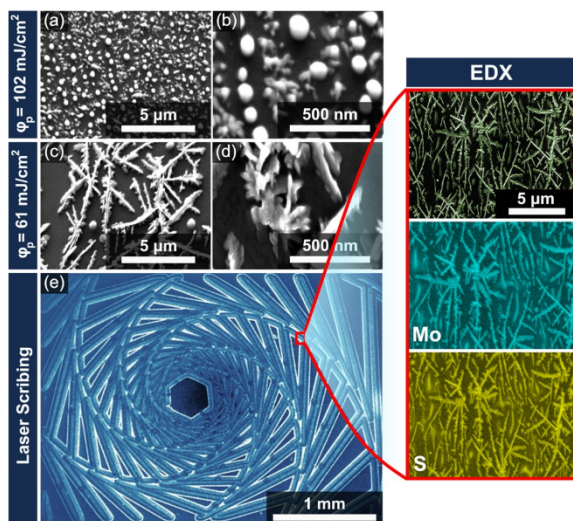


Figure 8. Locally controlled conversion of MoC thin film into MoS₂ nanoparticles. (a–d) SEM images of MoS₂ nanoparticles spherical and dendritic morphologies generated by various laser irradiations (a, b): φ_p : 102 mJ/cm², N : 5244, f : 60 kHz. (c, d): φ_p : 61 mJ/cm², N : 8740, f : 100 kHz. (e) SEM micrograph in false color of a MoS₂ pattern generated by laser-controlled local MoC conversion. To the right, the corresponding EDX element maps for molybdenum and sulfur are shown. No nitrogen is observed (see Supporting Information).

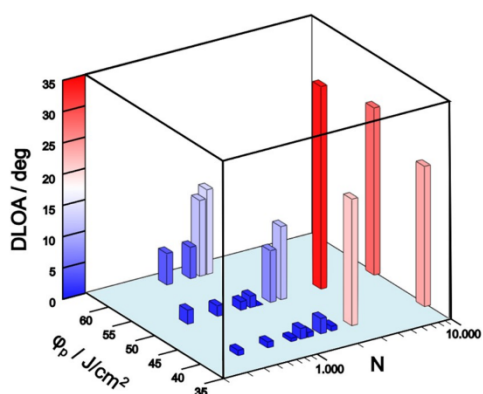


Figure 9. Dispersion of the LIPSS orientation angle (DLOA) of patterned MoC thin films. All MoC LIPSS generated with moderate pulse numbers N show very high regularities with DLOA values as low as 0.98°.

height analysis of the films prior to and after irradiation reveals the material redistributive nature of the patterning process at low energies, with none to the minimal occurrence of photoablation. The structured MoC film was examined by EDX, NMR, and mass spectroscopy further affirming the perseverance of the material's chemical integrity and hinting at low process temperatures not exceeding 254 °C ($T_{\text{dec,TGA}}$) during irradiation. Using higher energy doses, the metal–organic precursor can be converted to MoS₂ in a precise locally controlled manner compared to traditional thermal conversion while still allowing for periodic material distribution. Structure regularity analysis accomplished by calculating the dispersion in the LIPSS orientation angle (DLOA) highlights the extreme

regularity of the achieved MoC patterns, making them suitable as pattern templates in nanotechnological appliances. Nonetheless, it points out that MoC to MoS₂ conversion implies a great loss in pattern regularity. Further development and effort devoted to precursor design and patterning are still needed to achieve simultaneous conversion and high-quality patterning.

METHODS

Preparation of Substrates. The silicon wafers used were mechanically polished boron-doped (100) single crystals with a native oxide layer of 1.5 nm (Siegert Wafer, Germany), phosphor-doped (100) single crystals with an oxide layer of 147 nm (Siltronic AG, Germany), and phosphor-doped (100) single crystals with an oxide layer of 207 nm (Taisil Electronic Materials Crop., Taiwan). As mechanical protection, the wafers were coated with PMMA before being split into 15 × 15 mm fragments, purified in an ultrasonic bath in a mixture of isopropanol and acetone (1:1 V/V, 60 °C, 10 min), rinsed with isopropanol and water, dried in a nitrogen stream, and activated by UV radiation (600 W, 30 min.). The silicon dioxide layers (SiO₂@Si) were thermally grown at 1000 °C in air (L 08/14, Nabatherm, Germany) (Supporting Information). The oxide layer thickness was measured by monochromatic ellipsometry.

MoC Synthesis and Coating. [Mo₂S₄(S₂CNⁿBu₂)₂] (= MoC) was prepared via a two-step synthesis of MoCl₅ with Na₂CNⁿBu₂ in water to the intermediate [Mo₂O₄(S₂CNⁿBu₂)₂].⁴² Metathesis of the oxo by sulfido ligand was accomplished via reaction with P₄S₁₀.⁴³ The precursor MoC was purified by column chromatography (Supporting Information). The MoC precursor was dissolved in 1,2-dichloroethane (DCE) and spin-coated on the activated wafer fragments (100 μL, 2000 rpm/s, 3000 rpm, 30 s; SPIN150 Rev. 3.0, APT GmbH, Germany).

Laser Setup. Laser irradiation was performed with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532-S, Newport, USA) emitting ~8 ns pulses (fwhm) of $\lambda = 532$ nm wavelength in TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode. The nanosecond pulses were focused to a spot radius of 50 μm ($1/e^2$) at normal incidence. The beam was scanned over the substrate by a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Germany). The polarization state of the laser was analyzed by a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with PANS710VIS scan head). Laser power was measured with an LM-80 V detector head (FieldMax II, Coherent USA).

SEM and EDX. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a CrossBeam-Workstation (Gemini 2, Carl Zeiss, Germany) with a silicon-drift EDX-detector (UltimMax, Oxford Instruments, United Kingdom).

AFM. Atomic force microscopy (AFM, Nanoscope IV, Bruker, USA) was conducted in tapping mode using MSNL-10 tips (0.6 N/m).

Image Processing. Gwyddion, an open-source software, was used for the analysis of the local pattern symmetry and, after 2D fast Fourier transformation (FFT) of the SEM images, for the measurement of the spatial frequencies of the patterns. Measurements of regularity were derived from 27.5 × 27.5 μm SEM images employing the freely available OrientationJ plugin⁶³ for the open-source software ImageJ. The SEM images were used without any image correction and processed with the Orientation Distribution module using the Riesz Filter structure tensor. The DLOA value was derived by fitting the angle distributions⁶⁴ with a normal distribution extracting the half-width at half-maximum. All images were taken with 3000-fold magnification to keep comparable conditions for all measurements. An example of the DLOA extraction can be found in Supporting Information, section C.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.2c00671>.

Additional experimental details and methods, including photographs of experimental setup, additional data from AFM analysis, and material characterization (EDX, NMR, mass spectroscopy, DSC, Raman). Details of image processing used to obtain parameters like periodicity and DLOA (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Norbert Hampp – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0003-1614-2698; Email: hampp@uni-marburg.de

Authors

Sebastien Durbach – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Falk T. Krauss – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Marius Hoffmann – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0001-5827-5822

Viktor Lehmann – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Hendrik Reinhardt – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Jörg Sundermeyer – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0001-8244-8201

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acsnano.2c00671>

Funding

Part of the work was cofunded by the German Research Foundation DFG and its priority program SPP 1708: “Material Synthesis near Room Temperature”.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank M. Dasbach for valuable and fruitful discussions and L. Hellweg for his help with Raman measurements.

REFERENCES

- (1) Nayak, B. K.; Iyengar, V. V.; Gupta, M. C. Efficient Light Trapping In Silicon Solar Cells by Ultrafast-Laser-Induced Self-Assembled Micro/Nano Structures. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 631–639.
- (2) Li, G.; Li, J.; Hu, Y.; Zhang, C.; Li, X.; Chu, J.; Huang, W. Femtosecond Laser Color Marking Stainless Steel Surface With Different Wavelengths. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2015**, *118*, 1189–1196.
- (3) Kietziga, A. M.; Mirvakilia, M. N.; Kamal, S.; Englezosa, P.; Hatzikiriakosa, S. G. Nanopatterned Metallic Surfaces: Their Wettability and Impact on Ice Friction. *J. Adhesion Sci. Technol.* **2011**, *25*, 1293–1303.
- (4) Kuznetsov, A. I.; Evlyukhin, A. B.; Gonçalves, M. R.; Reinhardt, C.; Koroleva, A.; Arnedillo, M. L.; Kiyani, R.; Marti, O.; Chichkov, B. N. Laser Fabrication of Large-Scale Nanoparticle Arrays for Sensing Applications. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4843–4849.
- (5) Müller, F. A.; Kunz, C.; Gräf, S. Bio-Inspired Functional Surfaces Based on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Materials* **2016**, *9*, 476.

(6) Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L. Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-Optoelectronics and Nanosensor Arrays. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 423–426.

(7) Wang, T.; Jiao, Z.; Chen, T.; Li, Y.; Ren, W.; Lin, S.; Lu, G.; Ye, J.; Bi, Y. Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays Tip-Grafted with Silver Nanoparticles for Photoelectrochemical Applications. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7552–7557.

(8) Yang, C.; Mu, W.; Ji, C.; Wang, Z.; Yuan, H.; Li, K.; Zheng, X.; Zhang, Y.; Shen, W. Optical Device Based on a Nanopillar Array by the Pattern Transfer of an Anodic Aluminium Oxide Membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 36817–36823.

(9) Zuo, P.; Jiang, L.; Li, X.; Tian, M.; Xu, C.; Yuan, Y.; Ran, P.; Li, B.; Lu, Y. Maskless Micro/Nanopatterning and Bipolar Electrical Rectification of MoS₂ Flakes Through Femtosecond Laser Direct Writing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 39334–39341.

(10) Cho, H.; Lee, H.; Jeong, Y.; Park, Y. M.; Kang, K.; Cho, K. H. Solution and Evaporation Hybrid Approach to Enhance the Stability and Pattern Resolution Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45064–45072.

(11) Zhou, L.; Jiang, X.; Li, Y.; Shi, A.; Chen, J.; Ou, Q.; Liu, H.; Tang, J. Light Extraction of Trapped Optical Modes in Polymer Light-Emitting Diodes with Nanoimprinted Double-Pattern Gratings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18139–18146.

(12) Battaglia, C.; Escarré, J.; Söderström, K.; Charrière, M.; Despeisse, M.; Haug, F.; Ballif, C. Nanomoulding of Transparent Zinc Oxide Electrodes for Efficient Light Trapping in Solar Cells. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 535–538.

(13) Lu, Y.; Lal, A. High-Efficiency Ordered Silicon Nano-Conical-Frustum Array Solar Cells by Self-Powered Parallel Electron Lithography. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4651–4656.

(14) Sreekanth, K. V.; Murukeshan, V. M. Four Beams Surface Plasmon Interference Nanoscale Lithography for Patterning of Two-Dimensional Periodic Features. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, *28*, 128–130.

(15) Zhou, Q.; Yang, W.; He, F.; Stoian, R.; Hui, R.; Cheng, G. Femtosecond Multi-Beam Interference Lithography Based on Dynamic Wavefront Engineering. *Opt. express* **2013**, *21*, 9851–9861.

(16) Nürnberger, P.; Reinhardt, H.; Kim, H.-C.; Yang, F.; Pepler, K.; Janek, J.; Hampp, N. Influence of Substrate Microcrystallinity on the Orientation of Laser-Induced Periodic Surface Structures. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 134306.

(17) Reinhardt, H.; Bücker, K.; Yang, F.; Nürnberger, P.; Hampp, N. A. Highly Dynamic Alloying and Dealloying in the Model System Gold–Silicon (AuSi). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5462–5466.

(18) Nürnberger, P.; Reinhardt, H. M.; Kim, H.-C.; Pfeifer, E.; Kroll, M.; Müller, S.; Yang, F.; Hampp, N. A. Orthogonally Superimposed Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) Upon Nanosecond Laser Pulse Irradiation of SiO₂/Si Layered Systems. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *425*, 682–688.

(19) Varlamova, O.; Costache, F.; Reif, J.; Bestehorn, M. Self-organized Pattern Formation upon Femtosecond Laser Ablation by Circularly Polarized Light. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 4702–4706.

(20) Derrien, T. J.-Y.; Itina, T. E.; Torres, R.; Sarnet, T.; Sentis, M. Possible Surface Plasmon Polariton Excitation under Femtosecond Laser Irradiation of Silicon. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 083104.

(21) Dostovalov, A. V.; Derrien, T. J.-Y.; Lizunov, S. A.; Přeučil, F.; Okotrub, K. A.; Mocek, T.; Korolkov, V. P.; Babin, S. A.; Bulgakova, N. M. LIPSS on Thin Metallic Films: New Insights from Multiplicity of Laser-Excited Electromagnetic Modes and Efficiency of Metal Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *491*, 650–658.

(22) Tsidis, G. D.; Fotakis, C.; Stratakis, E. From Ripples to Spikes: A Hydrodynamical Mechanism to Interpret femtosecond Laser-Induced Self-Assembled Structures. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 041405.

(23) Skoński, J. Z. P.; Römer, G. R. B. E.; Obona, J. V.; Ocelik, V.; Huis in 't Veld, A. J.; de Hosson, J. T. M. Laser-Induced Periodic Surface Structures: Fingerprints of Light Localization. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 45.

- (24) Deng, G.; Feng, G.; Zhou, S. Experimental and FDTD Study of Silicon Surface Morphology Induced by Femtosecond Laser Irradiation at a High Substrate Temperature. *Opt. express* **2017**, *25*, 7818–7827.
- (25) Fraggelakis, F.; Mincuzzi, G.; Lopez, J.; Manek-Hönninger, I.; Kling, R. Controlling 2D Laser Nano Structuring over Large Area With Double Femtosecond Pulses. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 677–686.
- (26) Giannuzzi, G.; Gaudioso, C.; Di Mundo, R.; Mirengi, L.; Fraggelakis, F.; Kling, R.; Lugarà, P. M.; Ancona, A. Short and Long Term Surface Chemistry and Wetting Behaviour of Stainless Steel With 1D and 2D Periodic Structures Induced by Bursts of Femtosecond Laser Pulses. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *494*, 1055–1065.
- (27) Liu, Q.; Zhang, N.; Yang, J.; Qiao, H.; Guo, C. Direct Fabricating Large-Area Nanotriangle Structure Arrays on Tungsten Surface by Nonlinear Lithography of Two Femtosecond Laser Beams. *Opt. express* **2018**, *26*, 11718–11727.
- (28) About Saleh, A.; Rudenko, A.; Reynaud, S.; Pigeon, F.; Garrelie, F.; Colombier, J.-P. Sub-100 nm 2D Nanopatterning on a Large Scale by Ultrafast Laser Energy Regulation. *Nanoscale* **2020**, *12*, 6609–6616.
- (29) van der Poel, S.; Mezera, M.; Römer, G.-w.; de Vries, E.; Matthews, D. Fabricating Laser-Induced Periodic Surface Structures on Medical Grade Cobalt–Chrome–Molybdenum: Tribological, Wetting and Leaching Properties. *Lubricants* **2019**, *7*, 70.
- (30) Romano, J.-M.; Garcia-Giron, A.; Penchev, P.; Dimov, S. Triangular Laser-Induced Submicron Textures for Functionalising Stainless Steel Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 162–169.
- (31) Dasbach, M.; Reinhardt, H. M.; Hampp, N. A. Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1031.
- (32) Rebolgar, E.; Castillejo, M.; Ezquerro, T. A. Laser Induced Periodic Surface Structures on Polymer Films: From Fundamentals to Applications. *Eur. Polym. J.* **2015**, *73*, 162–174.
- (33) Rebolgar, E.; Pérez, S.; Hernández, J. J.; Martín-Fabiani, I.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Castillejo, M. Assessment and Formation Mechanism of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymer Spin-Coated Films in Real and Reciprocal Space. *Langmuir* **2011**, *27*, 5596–5606.
- (34) Cui, J.; Nogales, A.; Ezquerro, T. A.; Rebolgar, E. Influence of Substrate and Film Thickness on Polymer LIPSS Formation. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *394*, 125–131.
- (35) Cui, J.; Rodriguez-Rodriguez, A.; Hernandez, M.; Garcia-Gutierrez, M.-C.; Nogales, A.; Castillejo, M.; Mosegui Gonzalez, D.; Muller-Buschbaum, P.; Ezquerro, T. A.; Rebolgar, E. Laser-Induced Periodic Surface Structures on P3HT and on Its Photovoltaic Blend with PC71BM. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31894–31901.
- (36) Deng, H.; Zhang, C.; Xie, Y.; Tumlin, T.; Giri, L.; Karna, S. P.; Lin, J. Laser induced MoS₂/carbon Hybrids for Hydrogen Evolution Reaction Catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6824–6830.
- (37) Liu, Y.-H.; Yeh, S.-C.; Cheng, C.-W. Two-Dimensional Periodic Nanostructure Fabricated on Titanium by Femtosecond Green Laser. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1820.
- (38) Khan, B.; Raziq, F.; Faheem, M. B.; Farooq, M. U.; Hussain, S.; Ali, F.; Ullah, A.; Mavlonov, A.; Zhao, Y.; Liu, Z.; Tian, H.; Shen, H.; Zu, X.; Li, S.; Xiao, H.; Xiang, X.; Qiao, L. Electronic and Nanostructure Engineering of Bifunctional MoS₂ Towards Exceptional Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction and Pollutant Degradation. *J. Hazard. Mater. Adv.* **2020**, *381*, 120972.
- (39) Zhang, L.; Sun, D.; Kang, J.; Feng, J.; Bechtel, H. A.; Wang, L.-W.; Cairns, E. J.; Guo, J. Electrochemical Reaction Mechanism of the MoS₂ Electrode in a Lithium-Ion Cell Revealed by in Situ and Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1466–1475.
- (40) Pan, Q.; Zhang, Q.; Zheng, F.; Liu, Y.; Li, Y.; Ou, X.; Xiong, X.; Yang, C.; Liu, M. Construction of MoS₂/C Hierarchical Tubular Heterostructures for High-Performance Sodium Ion Batteries. *ACS Nano* **2018**, *12*, 12578–12586.
- (41) Geng, X.; Zhang, Y.; Han, Y.; Li, J.; Yang, L.; Benamara, M.; Chen, L.; Zhu, H. Two-Dimensional Water-Coupled Metallic MoS₂ with Nanochannels for Ultrafast Supercapacitors. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1825–1832.
- (42) Newton, W. E.; Corbin, J. L.; Bravard, D. C.; Searles, J. E.; McDonald, J. W. Preparation and Characterization of Two Series of Dimeric Molybdenum(V) N,N-Dialkylthiocarbamates. Their Interrelationship and Chemistry as a Model for the Active Site of Nitrogenase. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1100–1104.
- (43) Malik, M. A.; O'Brien, P.; Adeogun, A.; Helliwell, M.; Raftery, J. Synthesis and X-ray Single Crystal Structures of [Mo(S₂CNnBu₂)₄] and [Mo₂S₄(S₂CNnBu₂)₂] 1/2H₂O. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 79–84.
- (44) Bolle, M.; Lazare, S. Characterization of Submicrometer Periodic Structures Produced on Polymer Surfaces With Low-Fluence Ultraviolet Laser Radiation. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 3516–3524.
- (45) Sipe, J. E.; Young, J. F.; Preston, J. S.; van Driel, H. M. Laser-Induced Periodic Surface Structure. I. Theory. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 1141–1154.
- (46) Bonse, J.; Gräf, S. Maxwell Meets Marangoni - A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Laser Photonics Rev.* **2020**, *14*, 2000215.
- (47) Sipe, J. E.; van Driel, H. M.; Young, J. F. Surface Electrodynamics: Radiation Fields, Surface Polaritons, and Radiation Remnants. *Ca. J. Phys. (Paris)* **1985**, *63*, 104–113.
- (48) Durbach, S.; Hampp, N. Generation of 2D-arrays of Anisotropically Shaped Nanoparticles by Nanosecond Laser-Induced Periodic Surface Patterning. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149803.
- (49) Öktem, B.; Pavlov, I.; Ilday, S.; Kalaycıoğlu, H.; Rybak, A.; Yavaş, S.; Erdoğan, M.; Ilday, F. O. Nonlinear Laser Lithography for Indefinitely Large-Area Nanostructuring With Femtosecond Pulses. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 897–901.
- (50) Tsutsumi, N.; Fujihara, A. Pulsed Laser Induced Spontaneous Gratings on a Surface of Azobenzene Polymer. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4582–4584.
- (51) van Driel, H. M.; Sipe, J. E.; Young, J. F. Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1955–1958.
- (52) Gurevich, E. L.; Levy, Y.; Bulgakova, M. Three-Step Description of Single-Pulse Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1836.
- (53) Cross, M. C.; Hohenberg, P. C. Pattern Formation Outside of Equilibrium. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 851–1112.
- (54) Kubstrup, C.; Herrero, H.; Pérez-García, C. Fronts between Hexagons and Squares in a Generalized Swift-Hohenberg Equation. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 1560–1565.
- (55) Hilali, M. F.; Metens, S.; Borckmans, P.; Dewel, G. Pattern Selection in the Generalized Swift-Hohenberg Model. *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 2046–2052.
- (56) Nguyen, T. D.; Nagarath, J. M.; Qi, Y.; Nonnenmann, S. S.; Morozov, A. V.; Li, S.; Arnold, C. B.; McAlpine, M. C. Wafer-Scale Nanopatterning and Translation into High-Performance Piezoelectric Nanowires. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4595–4599.
- (57) Shavdina, O.; Rabat, H.; Vayer, M.; Petit, A.; Sinturel, C.; Semmar, N. Polystyrene Thin Films Nanostructuring by UV Femtosecond Laser Beam: From One Spot to Large Surface. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1060.
- (58) Ehrhardt, M.; Han, B.; Frost, F.; Lorenz, P.; Zimmer, K. Generation of Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) in Fused Silica by Single NIR Nanosecond Laser Pulse Irradiation in Confinement. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 56–62.
- (59) Liu, K.-K.; Zhang, W.; Lee, Y.-H.; Lin, Y.-C.; Chang, M.-T.; Su, C.-Y.; Chang, C.-S.; Li, H.; Shi, Y.; Zhang, H.; Lai, C.-S.; Li, L.-J. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1538–1544.
- (60) Gnilytskyi, I.; Derrien, T. J.-Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N. M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-Speed Manufacturing of Highly Regular Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures: Physical Origin of Regularity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8485.

(61) Drogowska-Horna, K. A.; Mirza, I.; Rodriguez, A.; Kovaříček, P.; Sládek, J.; Derrien, T. J. Y.; Gedvilas; Račiukaitis, G.; Frank, O.; Bulgakova, N. M.; Kalbáč, M. Periodic Surface Functional Group Density on Graphene via Laser-Induced Substrate Patterning at Si/SiO₂ Interface. *Nano Res.* **2020**, *13*, 2332–2339.

(62) Subramanian, A.; Tiwale, N.; Lee, W.; Nam, C. Templating Functional Materials Using Self-Assembled Block Copolymer Thin-Film for Nanodevices. *Front. Nanotechnol.* **2021**, *3*, 766690.

(63) Püspöki, Z.; Storath, M.; Sage, D.; Unser, M.; Transforms and Operators for Directional Bioimage Analysis: A Survey. In *Focus on Bio-Image Informatics. Advances in Anatomy, Embryology and Cell Biology*; De Vos, W.; Munck, S.; Timmermans, J. P.; Springer International Publishing: Switzerland, 2016; pp 69–93.

(64) Rezakhanliha, R.; Agianniotis, A.; Schrauwen, J. T. C.; Griffo, A.; Sage, D.; Bouten, C. V. C.; van de Vosse, F. N.; Unser, M.; Stergiopoulos, N. Experimental Investigation of Collagen Waviness and Orientation in the Arterial Adventitia Using Confocal Laser Scanning Microscopy. *Biomech. Model. Mechanobiol.* **2012**, *11*, 461–473.

Recommended by ACS

Etching-Free Transfer and Nanoimaging of CVD-Grown MoS₂ Monolayers

Syed Hamza Safeer, Victor Carozo, *et al.*

SEPTEMBER 16, 2021
THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

READ 

Minimizing the Water Effect in Synthesis of High-Quality Monolayer MoS₂ Nanosheets: Implications for Electronic and Optoelectronic Devices

Jiangtan Yuan, Jun Lou, *et al.*

AUGUST 06, 2021
ACS APPLIED NANO MATERIALS

READ 

Controlled Laser-Thinning of MoS₂ Nanolayers and Transformation to Amorphous MoO_x for 2D Monolayer Fabrication

Christian Tessarek, Martin Eickhoff, *et al.*

JULY 20, 2020
ACS APPLIED NANO MATERIALS

READ 

Controlled Plasma Thinning of Bulk MoS₂ Flakes for Photodetector Fabrication

Foad Ghasemi, Shams Mohajerzadeh, *et al.*

NOVEMBER 12, 2019
ACS OMEGA

READ 

Get More Suggestions >

Supporting Information

**Laser-Driven 1D and 2D Sub-Wavelength Periodic
Patterning of Thin Films Made of Metal-Organic
MoS₂-Precursor**

Sebastien Durbach¹, Falk T. Krauss¹, Marius Hoffmann¹, Viktor Lehmann¹, Hendrik Reinhardt¹, Jörg Sundermeyer¹, Norbert Hampp^{1}*

¹University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein Str. 4, 35032 Marburg, Germany

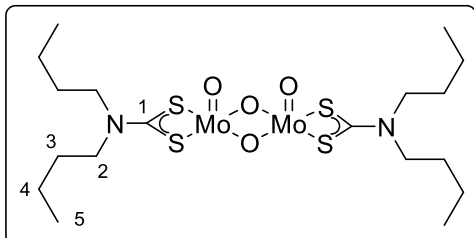
*E-mail: hampp@uni-marburg.de

A. Experimental and technical setup:

MoC synthesis

MoC was obtained following an optimized two-step synthesis by Newton *et al.*^{S1} and Malik *et al.*^{S2}

Scheme A.1. Structure of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$.



1) 15.00 g of MoCl_5 ($M = 273.21$ g/mol, 54.90 mmol, 2.00 *eq.*) were solved in 80 ml of deoxygenated water and a solution of 12.70 g $\text{NaS}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2$ ($M = 227.36$ g/mol, 55.85 mmol, 2.03 *eq.*) in 90 ml methanol added, whereupon a dark solid precipitated. The mixture was heated for 4 h under reflux conditions. The green solid was filtrated and washed with H_2O , $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:2), and ether. After drying in a fine vacuum 11.72 g of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ ($M = 664.66$ g/mol, 17.63 mmol, 64%) were obtained as a green powder.

- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.98$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H5, 12H), 1.42 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H4, 8H), 1.71-1.81 (m, H3, 8H), 3.85-3.91 (m, H2, 8H).

- elemental analysis: found. (calc) /%

C: 31.36 (32.53), H:5.256 (5.46), N:4.06 (4.21), S: 18.61 (19.29).

- APCI(+)-HRMS (MeCN): m/z found. (calc)

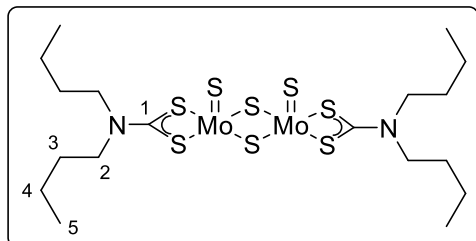
688.9564 (688.9558, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Na}_1 = [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2] + \text{Na}^+$)

666.9745 (666.9738, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4 = [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2] + \text{H}^+$),

538.0531 (538.0527, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{S}_5 = [\text{MoS}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)]^+$).

- IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2961 m, 2930 m, 2869 m, 1531 vs, 1465 m, 1454 m, 1436 m, 1368 m, 1294 m, 1264 m, 1246 w, 1229 m, 1183 m, 1155 m, 1115 m, 1091 vs, 971 vs, 956 s, 795 m, 731 s, 710 m, 629 w, 518 w, 471 m.

Scheme A.2. Structure of $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$.



2) 10.80 g $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ ($M = 664.66 \text{ g/mol}$, 16.25 mmol, 1.00 *eq.*) and 3.86 g P_4S_{10} ($M = 444.50 \text{ g/mol}$, 8.68 mmol, 0.54 *eq.*) were heated for 3 h in 200 ml toluene under reflux conditions. The mixture changed its color from green to orange. The toluene was evaporated off in vacuo and the crude product was extracted from aqueous suspension with dichloromethane (DCM). The product was purified by column chromatography (DCM:pentane = 1:1). After drying the product in a fine vacuum 2.88 g of MoC were obtained as an orange powder ($M = 728.90 \text{ g/mol}$, 3.95 mmol, 24%).

- R_f (DCM: pentane = 1:1): 0.7

- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, H5, 12H), 1.45 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, H4, 8H), 1.74-1.87 (m, H3, 8H), 3.83-4.03 (m, H2, 8H).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 13.8 (s, C5), 20.2 (s, C4), 29.8 (s, C3), 51.7 (s, C2), 207.6 (s, C1).

- APCI(+)-HRMS (MeCN): m/z found (calc.):

730.8837 (730.8817, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{S}_8 = [\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2] + \text{H}^+$).

- Elemental analysis: found (calc.) /%

C: 29.80 (29.66), H: 4.99 (4.98), N: 3.78 (3.84), S: 36.67 (35.19).

- IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2951 m, 2925 m, 2865 m, 1520 vs, 1451 s, 1434 s, 1369 s, 1298 s, 1260 w, 1245 s, 1226 w, 1180 w, 1147 m, 1110 m, 1089 w, 954 w, 930 w, 909 w, 882 w, 794 w, 748 w, 731 m, 623 w, 577 w, 542 vs, 533 vs, 467 m.

- TGA: (T_s : 25 °C, T_E : 700 °C, 10 K/min): 2 steps, 3%-mass loss: 254 °C, 1. step: T_{MA} : 332 °C, mass loss: 47%, 2. step: T_{MA} : 591 °C, mass loss: 7%, total mass loss: 54%.

- SDTA: $T_D(\text{Onset})$: 247 °C, $T_D(\text{Max})$: 335 °C

Substrate preparation

Silicon dioxide layers on silicon wafers ($\text{SiO}_2@\text{Si}$) ranging from 27 nm to 114 nm thickness were lab-grown in a muffle furnace in ambient air starting from (100) single crystals with a native oxide layer of 1.5 nm (Siegert Wafer, Germany). Table A.1 shows the relation between the reaction time at 1000 °C and the obtained SiO_2 layer thickness. The reaction time of 1 min includes ramping up the temperature from room temperature to 1000 °C and already results in an oxide layer height of 27 nm.

Table A.1: Reaction time at 1000 °C and obtained SiO_2 -thin film thickness. (heating rate: 30.6 °C/min)

t / min	0	1	15	30	60
dSiO₂ / nm	1.5 (native)	27	35	49	114

Laser setup

The laser setup is shown in Figure A.1a and consists of a $\lambda/2$ plate and a beam splitter for power control, a $\lambda/4$ plate for polarization control, and a galvanometer scan head for laser scribing. The scan pattern for standard samples is shown schematically in Figure A.1b and consists of a meandering scan path.

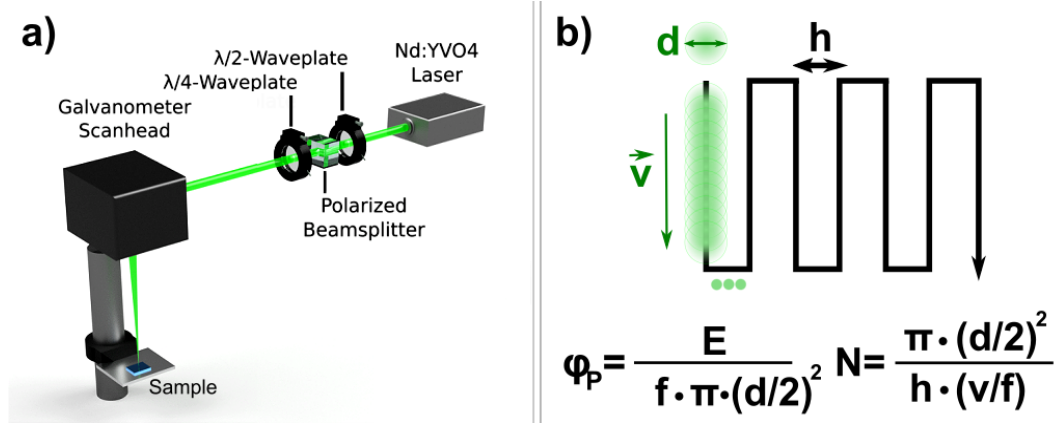


Figure A.1. Laser setup (a) and scheme of the scanning procedure (b). Scan path and calculation of the irradiation parameters

Parameters in this work are mostly addressed in terms of pulse frequency f , pulse fluency φ_P , calculated by equation (A.1), and effective pulse number N , calculated by equation (A.2)

$$\varphi_P = \frac{E}{f \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

with E = laser energy, f = pulse frequency, and d = laser spot diameter ($1/e^2$).

$$N = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}{h \cdot \left(\frac{v}{f}\right)} \quad (\text{A.2})$$

with d = laser spot diameter ($1/e^2$), f = pulse frequency, h = hatch (meander scanning), v = scan velocity.

All irradiation experiments were carried out in a sample chamber in an Ar atmosphere to prevent oxidation of the molybdenum compounds.

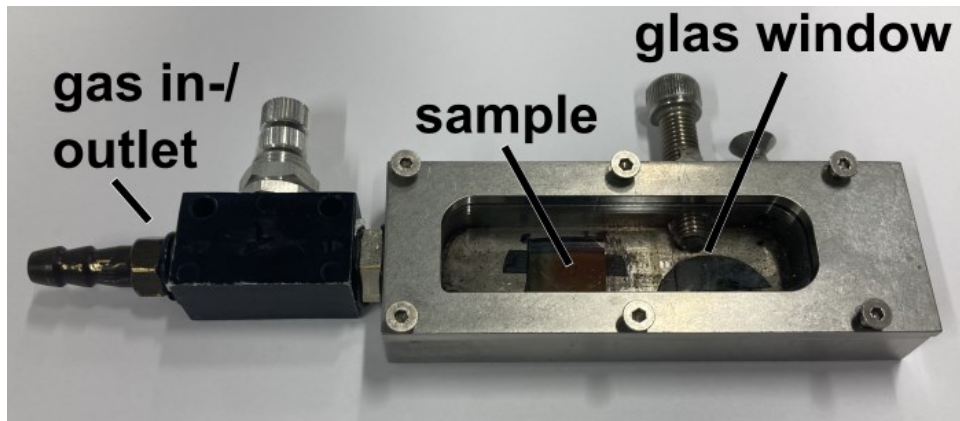


Figure A.2. Sample chamber. Photograph of the sample chamber containing a valve as gas in- and outlet and a window allowing laser irradiation.

Effect of film thickness on pattern formation

We measured the MoC film thickness d_{MoC} , the LIPSS peak-to-valley height, and the height of the unmodulated thin film remaining beneath the LIPSS by atomic force spectroscopy (AFM), as described in the main manuscript and illustrated in Figure 2. The RMS value ($Sq.$) of the films was measured on the unirradiated, unscratched part of the MoC film as seen in Figure 2b and derived by the tool “statistical quantities” in the open source software *gwyddion*. The trenches were created by scratching the MoC film with a scalpel, while applying only minimal force and ensuring the substrat’s intactness. Table A.2 summarizes this data for MoC films of three different layer thickness produced by solutions of three different concentrations. The data are in agreement with each other, suggesting no material ablation or loss during pattern formation. The data taken from the films prepared from a 25 mM solution, having a thickness of 70.4 nm, were taken from 1D-LIPSS patterns created by irradiation with a comparably low effective pulse number $N = 760$, to exclude the probability, that the measured values match a redistribution process not only for one effective pulse number. This gives evidence, that the patterning mechanism is based on material redistribution independently of the structure height or energy dose.

Table A.2: Film thickness d_{film} , LIPSS height h_{LIPSS} , and height of the underlying remaining film d_{rem} , and respective mean deviation of MoC thin-films prepared from different solutions. ($\varphi_p = 30 \text{ mJ/cm}^2$, 12 mM: N = 1340, 25 mM N = 760, 37,5 mM: N = 1340).

Solution / mM	d_{film} / nm	h_{LIPSS} / nm	$d_{rem.} / \text{nm}$
12.0 mM	38.4 ± 2.7	50.1 ± 4.5	6.8 ± 1.8
25.0 mM	70.4 ± 3.4	54.6 ± 6.5	49.8 ± 3.8
37.5 mM	84.8 ± 2.9	100.6 ± 9.1	35.0 ± 6.0

Figure A.3 shows white light photos of MoC thin films of different thicknesses. The lively colors from blue to purple to orange (highest to lowest MoC layer thickness) are caused by white light interference.

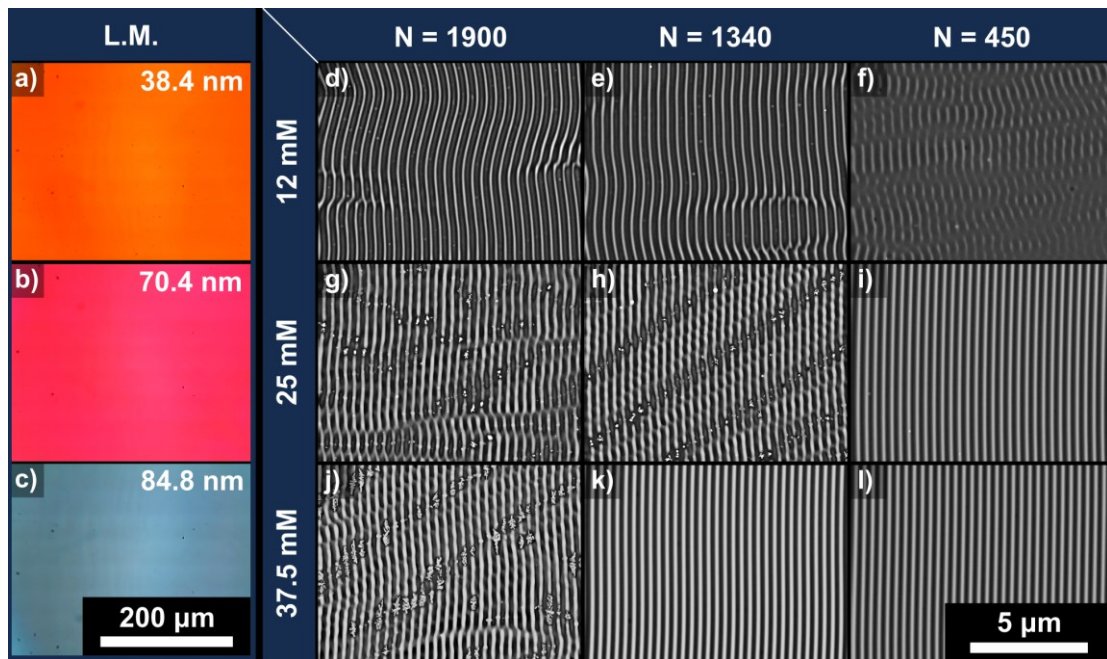


Figure A.3. Influence of the film thickness on the quality of the pattern formation. (a-c) Light microscope images of MoC thin films on $\text{SiO}_2@\text{Si}$ ($d_{\text{SiO}_2} \approx 207 \text{ nm}$), produced from solutions with different concentrations. (a) 12 mM = $38.4 \pm 2.7 \text{ nm}$., (b) 25.0 mM = $70.4 \pm 3.4 \text{ nm}$, (c) 37.5 mM = $84.8 \pm 2.9 \text{ nm}$. (d-l), SEM images of LIPSS generated with equal pulse fluence ($\varphi_p = 30 \text{ mJ/cm}^2$) for different effective pulse counts (d,g,j) N = 1900, (e,h,k) N = 1340, (f,i,l) N = 450.

With the same irradiation conditions, the quality of the LIPSS formation depends on the initial film thickness. When laser irradiated with different laser fluxes, the films made from the highest concentrated solution (37.5 mM) form the most uniform LIPSS over a fairly wide range of laser fluxes. This applies to different effective pulse numbers with an optimum at $N = 1340$ pulses.

As the initial layer thickness decreases, the laser-induced LIPSS structures become increasingly susceptible to ramifications, distortions, and gaps, and the irradiation range for high-quality structures narrows. Since the film thickness affects not only optical properties but also thermal properties such as heat dissipation and heat capacity, it is reasonable that the initial film thickness has a decisive influence on the LIPSS quality.^{S3,S4} Thinner films require irradiation with higher energy doses to reach temperatures compared to those in thicker films.^{S3,S4} An increased film thickness is associated with a higher light absorption as well as a higher heat capacity. Therefore, higher energies are required to reach the temperatures required for the thermal decomposition of the thin film. We also suggest that since the height of the linear instabilities exceeds the film thickness, the minimization of the excess surface energy must be induced by line separation. This can be described by the Raleigh – Taylor instability and provides an additional explanation why higher film thicknesses favor the LIPSS quality since they are less prone to linear dewetting.^{S5}

The measured layer thickness of the MoC film, as well as the thickness of the silicon oxide layer were double-checked with cross-sectional SEM images. The samples were prepared by pre-cutting the bottom of the silicon substrate to generate a clean break line. As seen in Fig. 2 in the main manuscript this method provided clean contours of both the substrate and the MoC thin film.

B. Analytical measurements

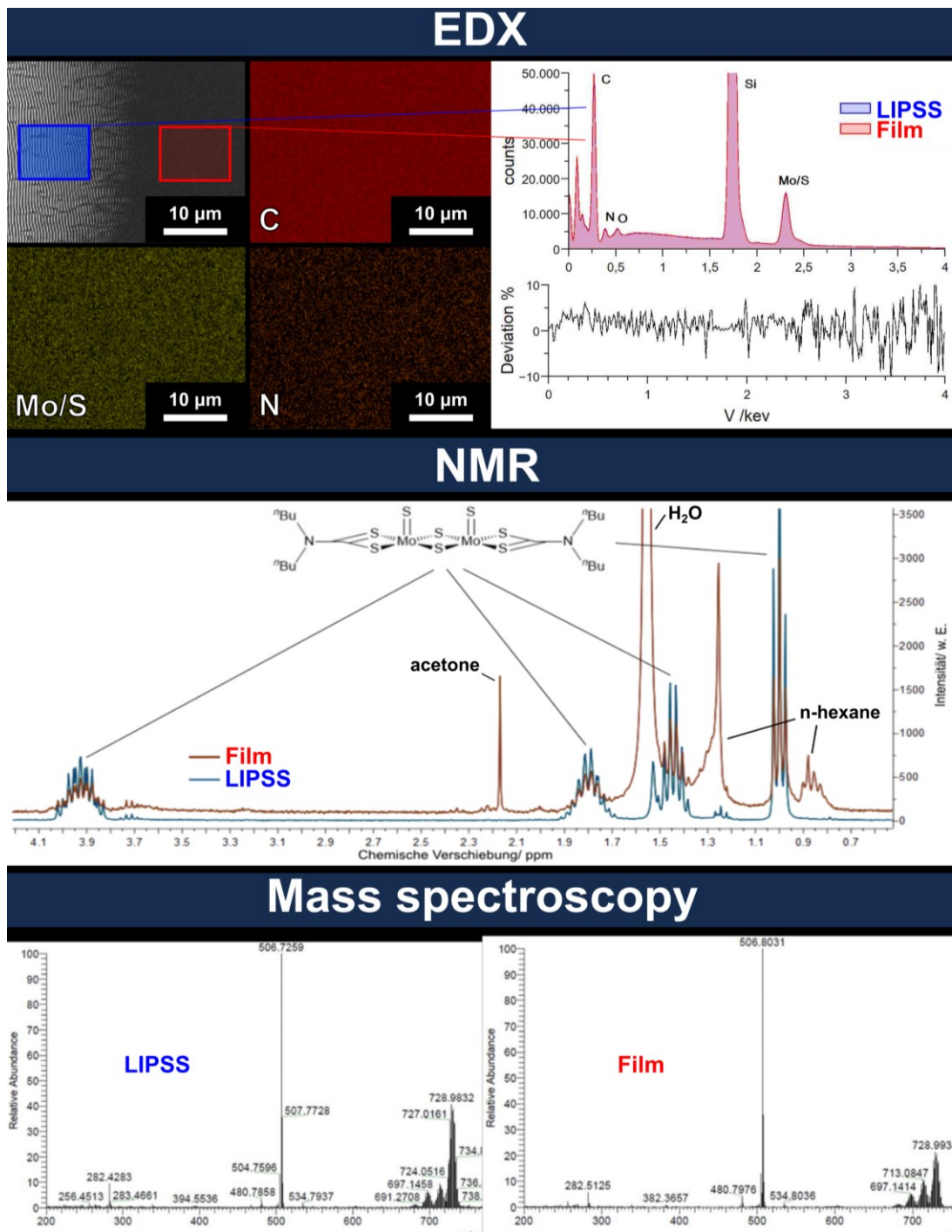


Figure B.1. Spectroscopic analysis of MoC pre- and post-patterning. (top) EDX element maps and corresponding spectra at the edge of an unirradiated MoC- and LIPSS-thin film. (middle) NMR-spectra of both an unirradiated MoC- and LIPSS-thin film. (bottom) Mass spectra (APCI+) of both an unirradiated MoC- and LIPSS-thin film.

EDX, NMR, and mass spectroscopy confirmed the LIPSS to be chemically identical to the non-irradiated LIPSS-thin film. Figure B.1 Shows EDX, NMR, and mass spectroscopy analysis of the MoC thin film before and after patterning. To obtain sufficient amounts of irradiated MoC for NMR and mass spectroscopy analyses, multiple samples of MoC-LIPSS (each having an area of about 1 cm²) were fabricated, dissolved in chloroform and combined.

TG/DSC measurements were performed to illustrate the decomposition temperature of MoC (Figure B.2).

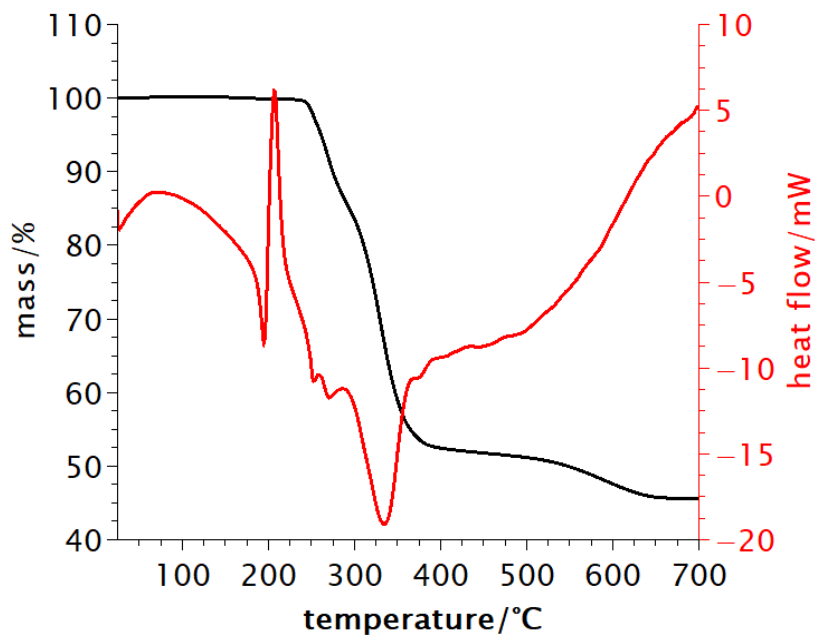


Figure B.2. Thermal decomposition of MoC. TG- (black) and DSC (red)-signal of $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$.^{S6}

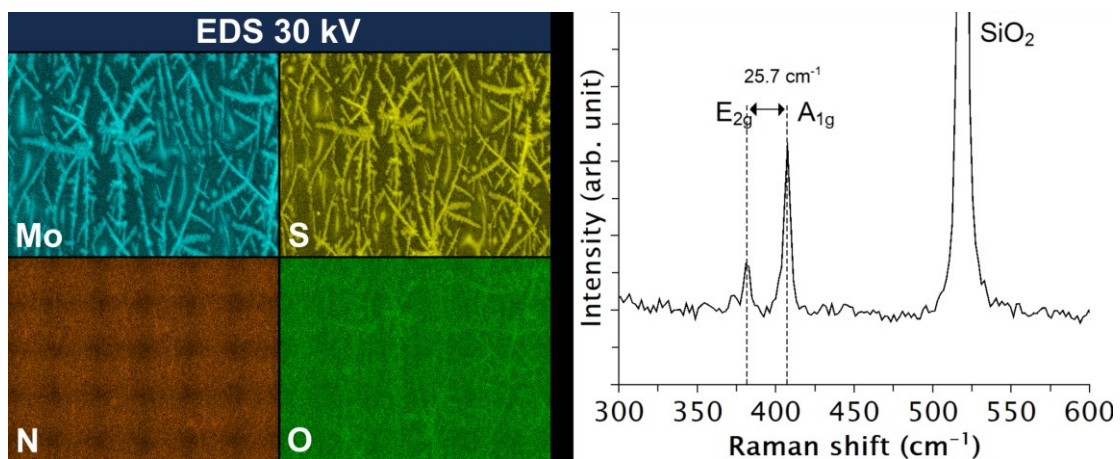


Figure B.3. Spectroscopic analysis of laser converted MoC to MoS₂. EDX (left, 30kV) and Raman (right) measurement of the MoS₂ crystals obtained by MoC laser conversion.

C. Image analysis

Graphical analysis deducing structure periods Λ from SEM micrographs (magnification: 3000x) was performed with the open-source software Gwyddion (Version 2.53). Two dimensional Fast Fourier Transformation (FFT) was performed to acquire 2D-FFT images (Figure C.1a,b) from which a line profile (Figure C.1c), containing the center and both first-order intensity maxima, were taken. The positions and width of the peaks were determined with the integrated method “Find Peaks” using “Bilateral minimum” as background type. From the relative peak positions, the spatial frequency k and therefore Λ can be deduced by equation (C.1)

$$\Lambda = \frac{1}{k} = \frac{2}{x_2 - x_1} \quad (\text{C.1})$$

For hexagonal 2D-LIPSS the spatial frequency was averaged from each of the three main axes. The error was determined from the width of the peak w as described by equation (C.2).

$$Error_{\Lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{(k \pm w_i)} \mp \Lambda \right) \quad (\text{C.2})$$

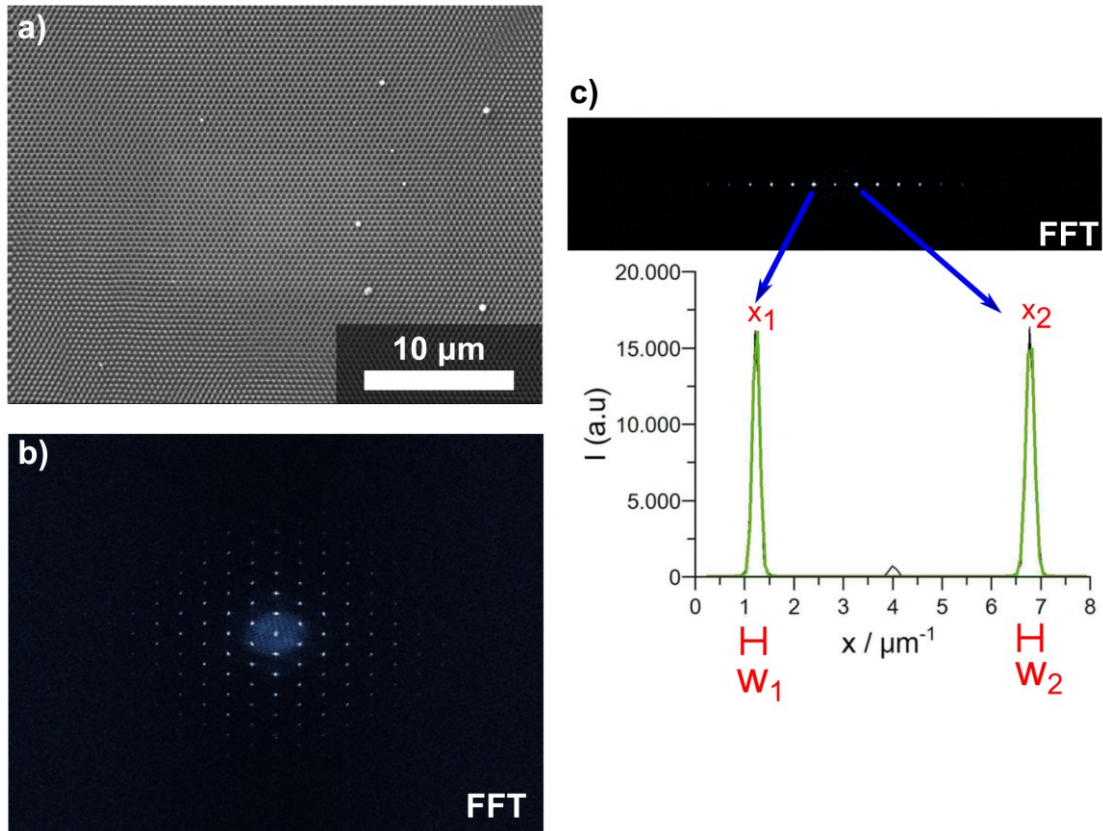


Figure C.1. 2D-FFT analysis to deduce periodicities. (a) SEM micrograph of 2D-LIPSS. (3000x). (b) Corresponding power spectra (FFT) of MoC-2D-LIPSS. (c), 2D-Fourier spectra of 1D-LIPSS and corresponding line profile containing both first-order intensity maxima.

The DLOA value was extracted as described by Gnilitzky *et al.*^{S7} and described in the materials and methods section in the manuscript. Figure C.2 shows an example of the method of MoC (a) and a MoS₂ (b) LIPSS with their respective 2D FFT.

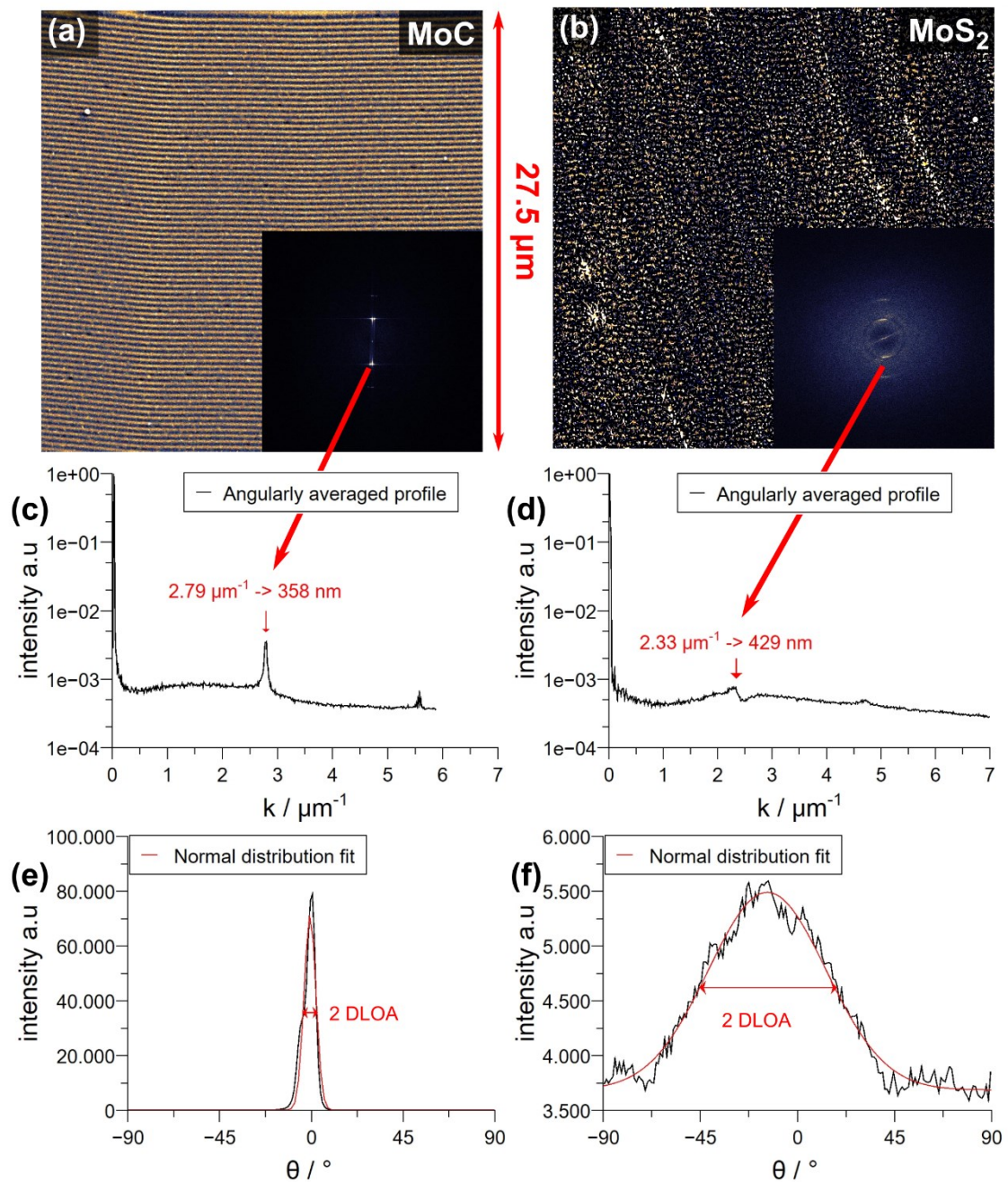


Figure C.2. DLOA values and 2D-FFT extracted from SEM images using the *ImageJ* module *OrientationJ*. SEM micrograph of MoC-LIPSS (a) and MoS₂-LIPSS (b) (3000x) and corresponding 2D angularly averaged 2D-FFT profile of MoC-LIPSS (c) and MoS₂-LIPSS (d). Angle distribution of MoC-LIPSS (e) and MoS₂-LIPSS (f) and corresponding DLOA deduced from the HWHM.

Figure C.2 c,d shows the angular averaged profile of the 2D-FFT a much sharper and higher (respectively to the baseline) frequency peak for the MoC-LIPSS as compared to the MoS₂-LIPSS. The angular distribution deduced by the DLOA is in good agreement with the FFT information where higher structure regularity corresponds to much sharper peaks and therefore DLOA (HWHM) values.

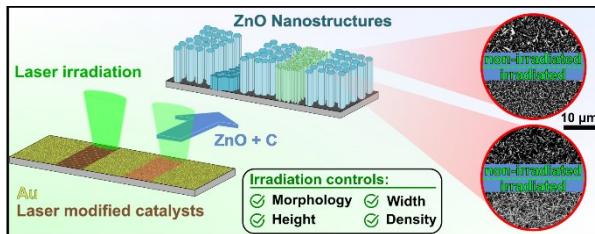
References

- (S1) Newton, W.E.; Corbin, J.L.; Bravard, D.C.; Searles, J.E.; McDonald, J.W. Preparation and Characterization of Two Series of Dimeric Molybdenum(V) N,N-Dialkyldithiocarbamates. Their Interrelationship and Chemistry as a Model for the Active Site of Nitrogenase. *Inorg. Chem.* 1974, *13*, 1100-1104.
- (S2) Malik, M. A.; O'Brien, P.; Adeogun, A.; Helliwell, M.; Raftery, J. Synthesis and X-ray Single Crystal Structures of [Mo(S₂CNnBu₂)₄] and [Mo₂S₄(S₂CNnBu₂)₂] · 1/2 H₂O. *J. Coord. Chem.* 2008, *61*, 79–84.
- (S3) Cui, J.; Nogales, A.; Ezquerro, T. A.; Rebollar, E. Influence of Substrate and Film Thickness on Polymer LIPSS Formation. *Appl. Surf. Sci.* 2017, *394*, 125–131.
- (S4) Cui, J.; Rodriguez-Rodriguez, Á.; Hernández, M.; García-Gutiérrez, M.C.; Nogales, A.; Castillejo, M.; González, D.M.; Müller-Buschbaum, P.; Ezquerro, T. A.; Rebollar, E. Laser-Induced Periodic Surface Structures on P3HT and on Its Photovoltaic Blend with PC71BM. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, *8*, 31894–31901.
- (S5) Shavdina, O.; Rabat, H.; Vayer, M.; Petit, A.; Sinturel, C.; Semmar, N. Polystyrene Thin Films Nanostructuring by UV Femtosecond Laser Beam: From One Spot to Large Surface. *Nanomaterials* 2021, *11*, 1060.
- (S6) Hoffmann, M (2020) "Dithiocarbamate/Trithiocarbonate: Von ionischen Flüssigkeiten über Metall-Komplexe zu Halbleitermaterialien". [PHD thesis, Philipps-Universität Marburg]. Retrieved from: <https://archiv.ub.uni-marburg.de/ubfind/Record/urn:nbn:de:hebis:04-z2020-0658>.
- (S7) Gnilitzky, I.; Derrien, T. J.-Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N. M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-Speed Manufacturing of Highly Regular Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures: Physical Origin of Regularity. *Sci. rep.* 2017, *7*, 8485.

5.5 Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth

Sebastien Durbach, Lars Schniedermeyer, Anna Marx, Norbert Hampp

Nanomaterials, **13**, (2023), 1258. (IF: 5.72) DOI: 10.3390/nano13071258





5.5.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

In dieser Publikation wurde das carbothermische Wachstum von Zinkoxid (ZnO) Nanostrukturen untersucht. Obwohl das Wachstum dieser stark anisotropen Halbleiterstrukturen seit Jahren angewandt wird, ermöglichen Masken oder Lithographie-Verfahren lediglich eine binäre Wachstumskontrolle. Um ein graduelles und ortselektives Wachstum der ZnO-Nanostrukturen zu ermöglichen wurden die als Katalysator verwendeten Gold-Dünnschichten auf Si(100)-Trägern mit Hilfe eines ns-Lasers strukturiert. Durch Elektronenmikroskopie und Rasterkraft-Messungen konnten die dabei entstehenden Katalysatorfelder auf Eigenschaften wie Partikelgröße, -dichte und Rauigkeit untersucht werden. Durch eine gezielte Steuerung der Bestrahlungsparameter konnte die Breite, Höhe, Dichte und die Morphologie der ZnO-Strukturen kontrolliert werden. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode erlaubt folglich das maskenlose Erzeugen verschiedener ZnO-Nanostrukturen auf ein und demselben Substrat.

Die Planung der Arbeit wurde von mir erarbeitet. Der Aufbau des zum ZnO-Wachstum benötigten Ofensystems und das Eingrenzen der dafür nötigen Prozessparameter erfolgten durch die Hilfe von Lars Schniedermeyer. Die Durchführung der Strukturierung, des ZnO Wachstums und der Analysen wurden von mir, in Unterstützung durch Anna Marx, durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskripts wurde von mir angefertigt. Die Betreuung der Studie so wie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp.

Article

Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth

 Sebastien Durbach , Lars Schniedermeyer, Anna Marx and Norbert Hampp * 

Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein Str. 4, 35032 Marburg, Germany

* Correspondence: hampp@uni-marburg.de

Abstract: ZnO nanostructures, semiconductors with attractive optical properties, are typically grown by thermal chemical vapor deposition for optimal growth control. Their growth is well investigated, but commonly results in the entire substrate being covered with identical ZnO nanostructures. At best a limited, binary growth control is achieved with masks or lithographic processes. We demonstrate nanosecond laser-induced Au catalyst generation on Si(100) wafers, resulting in controlled ZnO nanostructure growth. Scanning electron and atomic force microscopy measurements reveal the laser pulse's influence on the substrate's and catalyst's properties, e.g., nanoparticle size and distribution. The laser-induced formation of a thin SiO₂-layer on the catalysts plays a key role in the subsequent ZnO growth mechanism. By tuning the irradiation parameters, the width, density, and morphology of ZnO nanostructures, i.e., nanorods, nanowires, and nanobelts, were controlled. Our method allows for maskless ZnO nanostructure designs locally controlled on Si-wafers.

Keywords: ZnO-nanostructures; gradual ZnO growth manipulation; spatial-selective ZnO growth; laser-induced catalyst generation; thermal chemical vapor deposition



Citation: Durbach, S.; Schniedermeyer, L.; Marx, A.; Hampp, N. Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1258. <https://doi.org/10.3390/nano13071258>

Academic Editor: Vincent Consonni

Received: 7 March 2023

Revised: 30 March 2023

Accepted: 31 March 2023

Published: 2 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Regarding the ever-growing demand for new functional materials, semiconductor structures in the micro- and nanoscale remain of high interest in the research community. Due to their physical properties e.g., wide band gap [1] (~3.4 eV) and large exciton binding energy [2] of 60 meV, ZnO nanostructures are promising candidates for future electronic [3] or optoelectronic [4] devices as in UV-lasers [5], solar cells [6] or sensoric [7,8] applications. The generation of diverse ZnO nano-morphologies may be achieved by both wet [9,10] and dry [11–13] methods. In general dry approaches, e.g., thermal chemical vapor deposition (t-CVD), are more abundant and controllable. For ZnO nanostructure growth the vapor-solid-(VS) and the vapor-liquid-solid- (VLS) reactions are of relevance [11]. Control of which mechanism is dominating the growth process and hence guides the morphology expression is commonly controllable by adjusting the process variables, e.g., temperature [8,14] and reaction gas composition [15,16]. Most commonly a noble metal layer, e.g., gold, is applied before the growth process. Heating the thin film leads to thermal dewetting and nanoparticle formation. Upon introducing a semiconductor vapor source, e.g., through a carbothermal reaction [17], the nanoparticles act as catalysts (VLS) or nucleation points (VS) inducing the ZnO nanostructure growth. Spatial-selective control of the semiconductor growth is essential for the design of functional devices. The catalyst may be patterned by using a mask [18], by direct laser writing [19], or by lithographic methods [20], leading to binary growth regulation. Nanostructure growth is either fully suppressed or enabled.

In this work, we first analyze the ZnO morphology occurrence in dependence on underlying growth parameters and thus mechanisms. This allows the differentiation between ZnO modifications mediated by the growth parameters and the pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of the catalyst layer (Au thin film). Particle analysis was conducted by electron microscopy images to investigate the type, size, and density of laser-generated

catalysts. The growth of ZnO nanostructures can consequently be adjusted by the spatial-selective laser-induced catalyst generation, leading to the manifestation of various ZnO morphologies and sizes on a single substrate. Finally, the laser-induced formation of a passivating SiO₂ layer and its effect on the ZnO growth was investigated.

2. Materials and Methods

The silicon samples used in this study were mechano-chemically polished boron-doped (100) (Siegert Wafer, Aachen, Germany) single crystals with a native oxide layer of ca. 1.5 nm. The wafer fragments (ca. 1 × 1 cm) were coated with gold (0.6–5.4 nm) using a 108auto vacuum coater system (Cressington, Watford, UK). The thickness of thin films was measured with single-wavelength (633 nm) ellipsometry. ZnO growth was performed in a horizontal tube furnace inside of a quartz glass tube with an inner diameter of 40 mm and a length of 650 mm. The source material consisted of a mixture of ZnO (abcr, 99.99%) and graphite powder (99.9%) with a weight ratio of 1:1. The mixture (~1 g) was placed in an alumina boat at the center of the tube (Figure 1, $x = 0$ cm). The wafer fragments were placed on a quartz glass slab at a distance of 7 cm, 8 cm, and 9.5 cm downstream and at 2 cm upstream (edge of alumina boat). The sample placement and furnace setup are depicted in Figure 1a. Figure 1b shows the temperature gradient inside the tube furnace. The sample placements are mapped to their respective temperatures with colored indicators. The setup's heating curve is displayed in the supporting information (SI, Figure S1). The source was heated to a temperature of 1020 °C, initiating the generation of Zn-vapor according to the carbothermal reaction (1) and/or (2):

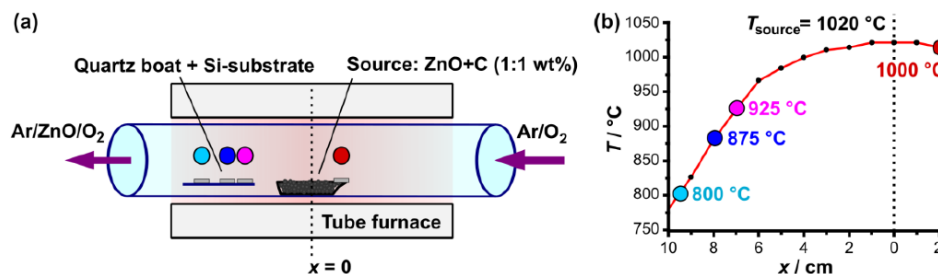
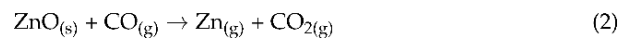
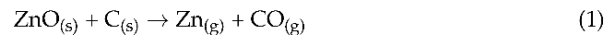


Figure 1. Schematic representation of the tube furnace system (a) and the corresponding temperature profile during the ZnO growth (b). The sample positions are mapped to their respective process temperatures by the colored indicators. The source is located at $x = 0$ cm and consists of a 1:1 mixture (weight) of ZnO and graphite powder.

Before each growth process, the tube was evacuated to a pressure of 2 mbar for several minutes. During the growth process, the pressure was kept at 10–15 mbar. As carrier gas pure argon (Nippon gases, Madrid, Spain, 99.999%, 1–1.5 bar) was optionally mixed with a mixture of argon and oxygen (Sanarc, 8% O₂). All experiments were conducted with a steady Ar (+O₂) gas flow of 30 sccm. Note that minimal leakage in the system has to be assumed, allowing the entry of O₂ in the ppm range, needed to initiate ZnO formation [16]. The quartz glass tube was cleaned with concentrated hydrochloric acid (HCl, 37%) before every growth process to ensure uniform growth parameters. This prevents a shift in the ratio of VS to VLS growth mediated by a variation of the carbon concentration [11].

Laser irradiation was performed with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532-5, Newport Corporation, Irvine, CA, USA) emitting ≈ 8 ns pulses (FWHM) of $\lambda_0 = 532$ nm wavelength in TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode. The

nanosecond-laser pulses were focused to a spot radius of 50 μm ($1/e^2$) at normal incidence to the substrate surface. The spot size was measured by fitting data from the knife-edge method at multiple z-heights. The beam was scanned over the substrate by a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Puchheim, Germany). More details on the laser setup used for irradiation are found in the SI (Figure S2). The laser power was measured with an LM-80V detector head (FieldMax II, Coherent, Santa Clara, CA, USA). The polarization state of the laser was measured with a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with the PAN5710VIS scan head). Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a CrossBeam-Workstation (Gemini 2, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) with a silicon-drift EDX-detector (Ultim[®]Max, Oxford Instruments, Abingdon, UK). Cross-sections of the samples were achieved by splitting the substrates after ZnO growth. Atomic force microscopy (AFM, Nanoscope IV, Bruker, Billerica, MA, USA) was conducted in contact mode using sharp nitride layer (SNL) tips ($f = 56$ kHz, $k = 0.24$ N/m). Gwyddion, an open-source software, was used for the analysis of the particle's size and density, as well as for AFM image processing.

3. Results and Discussion

3.1. ZnO Growth Mechanism and Morphologies

As the ZnO-growth process is highly dependent on the complex combination of process parameters, e.g., system geometry (tube diameter) [21], temperature (T) [14], gas composition [15], and flow [15,22], pressure [21], type of substrate [23] and catalyst [12], the morphology expressions depend on the growth-setup. To differentiate between effects concerning the ZnO growth induced by the process parameters and those from laser irradiation of the catalytic gold thin film, ZnO-nanostructures were generated on unirradiated Au thin films with different layer heights (0.6–5.4 nm). Details about the thermal chemical vapor deposition (t-CVD) process are explained in detail in the Section 2. Figure 2a shows ZnO-nanostructures generated in a pure Ar-atmosphere ($p = 12$ mbar) at different temperatures T (hence different distances to the Zn-source, growth time $t = 10$ min). ZnO growth in pure Ar-atmosphere results in ZnO-nanorods (NRs) for all examined temperatures and gold layer heights. Analogue SEM micrographs for $T = 1000$ °C (upstream) are illustrated in the SI (Figure S3). The width and length of the NRs are dependent on the growth temperature. Lower temperatures lead to thicker, but shorter, NRs. Upon introducing 1% O_2 to the carrier gas, a mixture of different morphologies consisting of thin nanowires (NWs) and narrow nanobelts (NBs) are obtained at $T = 800$ °C (Figure 2b). The colors in Figure 2 match the temperatures and sample positions illustrated in Figure 1.

The vapor-liquid-solid (VLS) growth process is characterized by gold nanoparticles [12] forming liquid Au-Zn catalyst droplets, resulting in tip growth of nanostructures from precipitated ZnO [11]. For the liquid-solid (VS) mechanism, the Zn directly reacts to ZnO at the surface, resulting in ZnO bases (root growth). Although the presence of a noble metal catalyst is not inherently necessary, the metallic nanoparticles act as energetically favored nucleation sites for the Zn-vapor [24]. Both growth mechanisms are explained in detail in the SI (Section S2). In Figure 3 the three main types of ZnO-nanostructure morphologies grown in our setup, i.e., nanorods (NRs, 1D), nanowires (NWs, 1D) and nanobelts (NBs, 2D), are exemplarily displayed. ZnO-NRs (Figure 3a–c) grow from a ZnO base layer formed by the VS mechanism, as schematically illustrated in Figure 3g. As a consequence, the NRs tip consists of {0001}-facets (Figure 3c), typical for the preferential c-plane growth ([0001]-direction) of the strongly anisotropic wurtzite crystal structure of ZnO [11]. NWs (Figure 3d–f) grow by the VLS mechanism, thus a gold particle is observed at their tip, as highlighted in Figure 3f and schematically represented in Figure 3h. NBs (Figure 3d–f) represent a two-dimensional ZnO growth, induced by excess Zn atoms, not dissolved in gold nanoparticles, leading to a growth of the sides of NWs. This growth is often initiated at the junction of two NWs as illustrated in Figure 3i [14].

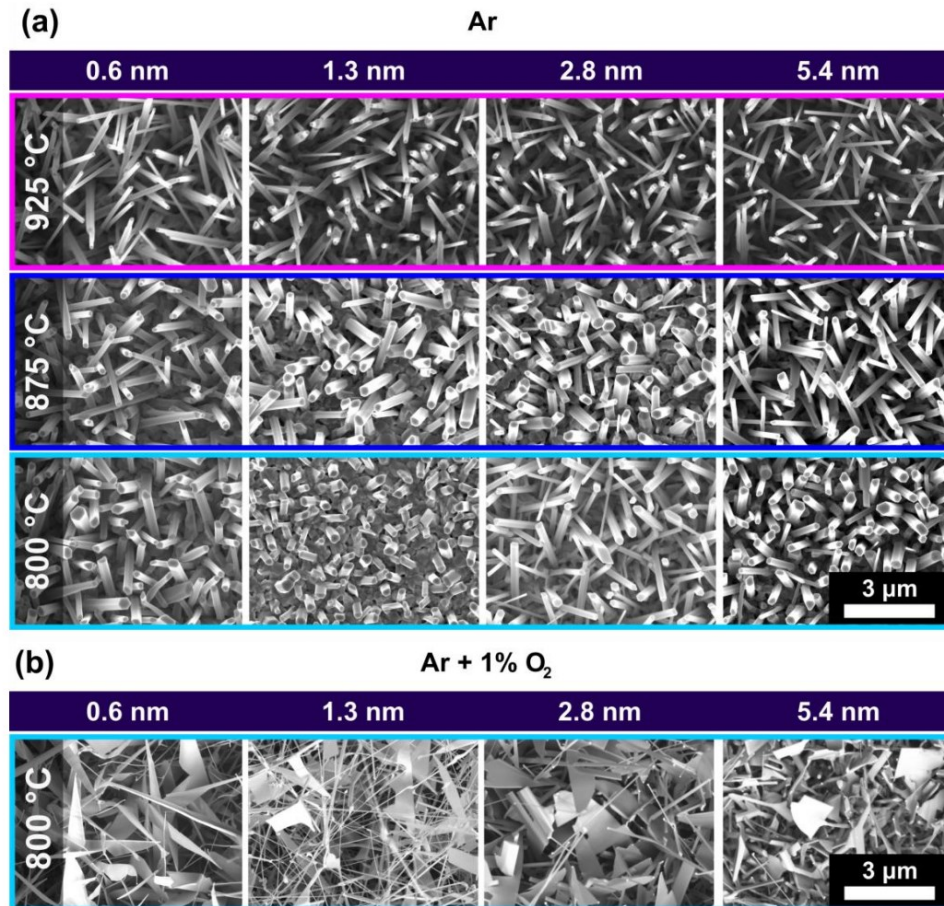


Figure 2. (a) Typical ZnO-nanostructures generated in a pure Ar-atmosphere at different temperatures and gold thin film layer thicknesses (0.6–5.4 nm) ($p = 12$ mbar, $t = 10$ min, $T_{source} = 1020$ °C). (b) Typical ZnO-nanostructures generated under the same conditions as (a) but in an Ar + O₂(1%)–atmosphere. The colors match the temperatures and sample positions illustrated in Figure 1.

We want to emphasize that although we designated the term NRs to VS-grown nanostructures and NWs to VLS-grown nanostructures to match the occurring morphologies for our growth conditions, in general, both mechanisms can lead to very thin (wire-like) and broad, faceted (rod-like) nanostructures. Comparing the morphology occurrence shown in Figure 2 with the growth mechanism assignments illustrated in Figure 3, it is obvious that a pure Ar-atmosphere leads to complete dominance of the VS mechanism, while the addition of O₂ leads to a concurrent VS and VLS ZnO growth. This finding needs to be considered while investigating the growth of ZnO nanostructures on laser-generated catalysts. For further nanostructure characterization, Figure S4 (SI) shows an exemplary EDX measurement of ZnO nanostructures. All experiments compromising laser irradiation shown in the following part of the work were conducted on samples with a gold film thickness of 2.8 nm, representing a medium value of the explored thin film thickness range (Figure 2).

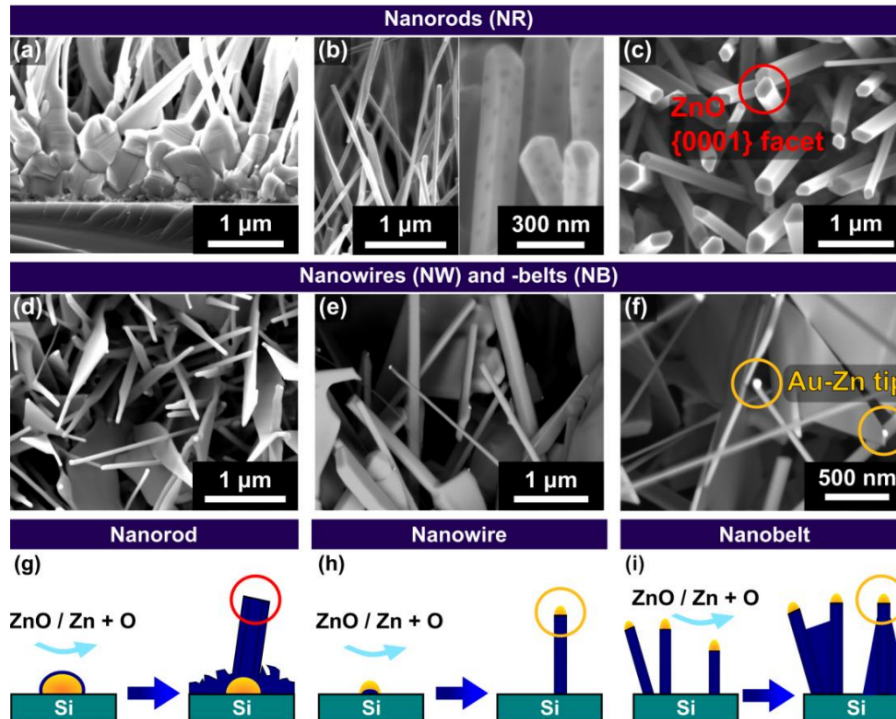


Figure 3. SEM micrographs (a,b: cross-sections) of ZnO-nanorods (NRs, a–c), -nanowires (NWs, d–f) and -nanobelts (NBs, d–f). High magnification images of NRs (c) show the flat ZnO {0001}-facets of VS-grown nanostructures, whereas the different VLS growth mechanism for NWs and NBs (f) is seen by the bright Au-Zn alloy particle at their tip. (g–i) Schematic representation of the growth mechanisms of NRs (g), NWs (h), and NBs (i). (dark blue: ZnO, cyan: Zn vapor, orange: Au, turquoise: Si-substrate).

3.2. Au Catalyst Generation by Laser Irradiation

ZnO nanostructures grown on unirradiated samples, as discussed in the previous Section 3.1, display a shortcoming of the common (t-CVD) induced semiconductor growth. The substrate is homogeneously covered with similar noble metal catalysts, thus not allowing the growth of different ZnO nanostructure types on a single substrate. In literature, the spatial-selective generation of semiconductor growth is demonstrated, but again only by binary growth control [19,20,25,26]. To address this limitation we used pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of the gold thin films before the thermally induced dewetting and ripening occurring in the ZnO growth process. Dewetting fragmentizes existing nanoparticles or -structures and ripening leads to the growth of one particle at the expense of others (by material transfer), all affecting the Au catalyst sizes. The scan strategy for areal-irradiation of the Au@Si-systems consists of a meandering scan path as explained in detail alongside the laser setup in the SI (Figure S2).

Upon laser irradiation, multiple effects generating or modifying gold nanoparticles occur. At the lowest laser energies, the initial thin film layer is dewetted by (PLiD). Striving for the lowest surface energy, the film fragmentizes into smaller gold patches and nanoparticles. This matter reorganization is mediated through thin film and filament instabilities and results in the formation of increasingly smaller Au nanoparticles. To ensure the nanoparticle formation to be as homogenous as possible, we conducted all experiments using circularly polarized laser pulses. As a consequence, the formation of one-dimensional laser-induced periodic surface structures (1D-LIPSS) is suppressed. Nevertheless, 2D-LIPSS consisting of

periodic arrays of relatively large, periodically arranged Au nanoparticles are formed at higher energy doses [27]. 2D-LIPSS nanoparticles are fully covered with a thin SiO₂ layer and partly sunken in the silicon. Before the formation of the highly arranged 2D-LIPSS, their predecessor structures are formed. These Au nanostructures are not periodically arranged but are covered with a thin SiO₂ passivation layer and are partly sunken into the silicon wafer too. At high laser energy doses, laser ablation of Au leads to the formation of a plasma. During the thermal relaxation following laser irradiation, the condensation of the aforementioned Au plasma leads to the formation of small nanoparticles. Unlike most other gold particles in this laser energy regime, these nanoparticles are not passivated by a SiO₂ layer and are located on the sample's surface. For all mentioned effects, the Au catalyst generation is schematically represented in Figure 4. PLiD, 2D-LIPSS generation, and the formation of small Au nanoparticles by condensation are extensively described in Durbach et al. [27]. The referenced work additionally illustrates the embedment of the various nanoparticles types in the substrate. Further explanations on the formation and properties of the passivating SiO₂ layer are presented in Section 3.4.

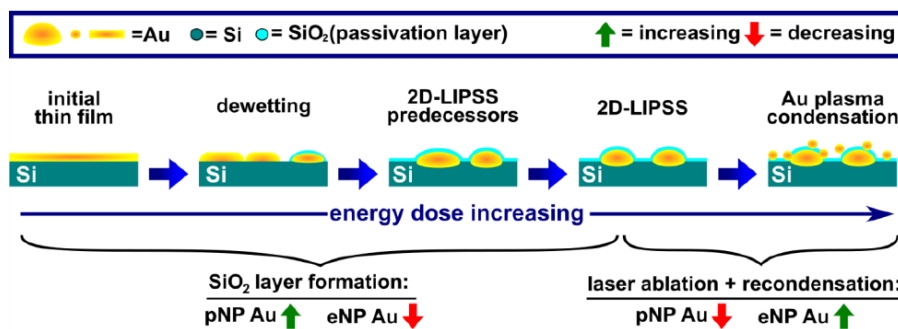


Figure 4. Schematic representation of the most important effects responsible for Au catalyst generation upon nanosecond laser irradiation. Displayed in order of their occurrence upon increased energy dose. Note that several effects may occur at the same time. Au nanoparticles (yellow) covered with a SiO₂-layer (cyan) are designated to be passivated hence called passivated nanoparticles (pNPs), in contrast to exposed nanoparticles (eNPs) as known from traditional thermal dewetting.

As the passivation of the Au nanostructures has significant implications on the ZnO growth, we classified the laser-generated nanoparticles into two categories. The first category consists of passivated nanoparticles, covered with a thin SiO₂ layer and partly sunken in the Si-wafer, e.g., 2D-LIPSS and their predecessor structures. They are further referred to as pNPs (passivated nanoparticles). The second category of nanoparticles consists of exposed nanoparticles (eNPs) and includes particles generated by PLiD, as well as particles formed by Au plasma condensation. The sum of all presented laser-induced effects results in an initially increasing proportion of passivated Au. Due to laser ablation and recondensation of Au nanoparticles, this trend is reversed for the highest laser energy doses, e.g., effective pulse number N , as illustrated in Figure 4.

The size and area density of both particle types were extracted from SEM images obtained by different detectors, as described in detail in the SI (Figure S5). To ensure comparability for uneven Au nanostructure shapes, the sizes are indicated by an equivalent to the radius of perfectly round particles possessing the same area. In Figure 5 the equivalent radius $r(eq.)$ (black) and the area particle density ρ (particle count per area, red) are shown for particles generated by areal-irradiation using different effective pulse numbers N , a line-to-line distance (hatch) of $h = 3.3 \mu\text{m}$, a pulse fluence of $\phi_p = 127 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ and a pulse frequency of $f = 100 \text{ kHz}$. As ZnO-growth takes place at high temperatures, we examined the nanoparticle's ripening and dewetting mediated by the temperatures present during the heating phase of the ZnO-growth process. A blank growth cycle, analog to the regular ZnO growth process, but using only trace amounts of ZnO/C, was conducted. As such the

process conditions relevant to dewetting and ripening of the nanoparticles were controlled. The ZnO nanostructure growth was consequently inhibited, while still allowing preliminary ZnO-nucleation and Au-Zn alloying. This method enables a detailed study of the active catalyst particles and the temperature-mediated changes to $r(eq.)$ and the area density ρ are observed by comparing Figure 5a/b to Figure 5c/d. The dashed lines in Figure 5d represent the values concerning Au particles generated only by heat-induced dewetting (unirradiated: $N = 0$).

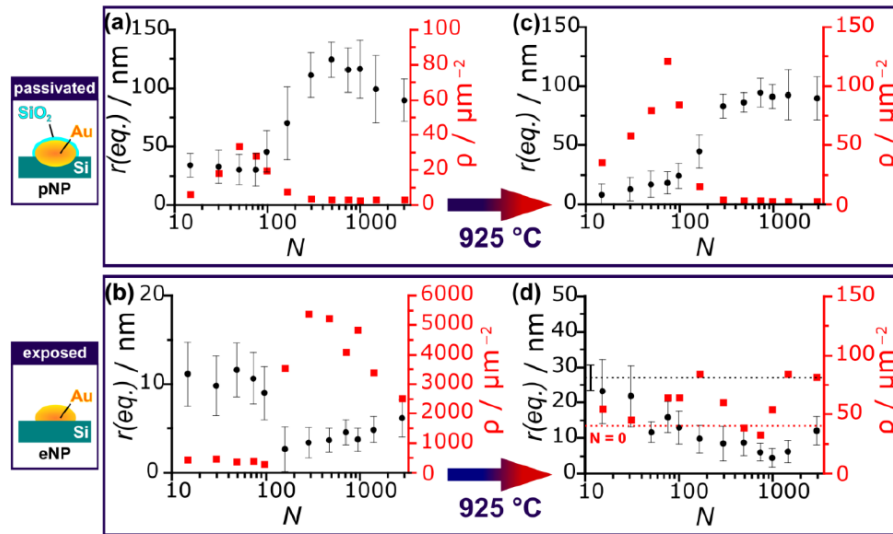


Figure 5. Equivalent radius $r(eq.)$ (black) and area particle density ρ (red) of gold nanoparticles after laser irradiation (a,b) and after a subsequent heating process at a substrate temperature $T = 925\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c,d) for both, passivated (pNPs, a,c) and exposed (eNPs, b,d) gold nanoparticles. The dashed lines represent the value for Au particles generated by the heating induced dewetting on unirradiated samples ($N = 0$).

Passivated nanoparticles (pNPs, Figure 5a) show a particle density peaking at about $N = 50$ ($\varphi_p = 127\text{ mJ}/\text{cm}^2$). For higher N the particle density converges to a value of about 3 particles/ μm^2 as a result of the self-regulated 2D-LIPSS formation. Upon increasing N the size of 2D-LIPSS nanoparticles increases to a maximum of $\sim 124\text{ nm}$ ($N = 498$) before slightly diminishing, as expected for LIPSS generation [28]. This decrease in the pNPs' size is explained by the partly ablation of the gold layer upon high energy doses, leading to the formation of small re-condensed Au-NP. At temperatures of $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ the pNPs undergo thermal dewetting, resulting in an increased count of smaller pNPs. Particles generated in the 2D-LIPSS generation parameter range, e.g., greater than $N = 100$ for $\varphi_p = 127\text{ mJ}/\text{cm}^2$, are relatively unaffected by the heating process, as they are well separated by the prior self-organization process. Exposed nanoparticles (eNPs, Figure 5b) show fairly constant particle sizes and densities for N smaller than 100, with an increase in the particle density by an order of magnitude and initial size drop for effective pulse numbers N greater than 100. This binary particle formation results from the aforementioned Au condensation from ns-laser laser ablation-generated plasma. Upon increasing N , the particle sizes ($r(eq.)$) decline constantly starting from a value of 27.1 nm for unirradiated samples. For the highest pulse numbers, a slight increase of $r(eq.)$ is observed. After heating, the areal density ρ (eNPs) initially increases upon increasing N due to a dewetting process. After this initial increase, a dip in the particle density is observed. This laser parameter regime is optimal for 2D-LIPSS formation, resulting in an overall maximal proportion of Au residing in pNPs. Additionally, ρ (eNPs) the high particle density allows for additional particle fusing/ripening.

In conclusion, progressively more Au is allocated to pNPs upon increasing N , leading to an increase in their size. As pNPs generated with higher N are already in a favorable energetic state, they are relatively unaffected by the heating process. The interplay of the dewetting of the initial thin film, emerging nanoparticles from laser ablation and thermal ripening, results in the density of eNPs fluctuating in a range of 40–80 particles/ μm^2 , while their size shrinks. Only for the highest energy doses, a slight increase of $r(eq., eNPs)$ is observed. Overall the size and area density of pNPs and eNPs are consistent with expectations concerning all laser irradiation effects summarized in Figure 4 and the subsequent thermal treatment.

Atomic force microscopy (AFM) measurements were performed to acquire topographical images, as well as surface roughness information (RMS (sq.)), of the laser-modified catalysts for selected effective pulse numbers N . (Figure 6). The colored markers help to associate the data across several figures (Figures 6–9). Note that for $N = 745$ and $N = 2983$ the roughness calculation was performed in the interstitial space between 2D-LIPSS to omit the relatively long-ranged surface modulation induced by the 2D-LIPSS formation (periodicity of ca. 510 nm), which is not assumed to have any notable effect on the ZnO nucleation. As for the reduction of the RMS values upon increasing N , less favorable nucleation for the Zn vapor on irradiated surfaces is expected. As a consequence, VS growth is inhibited.

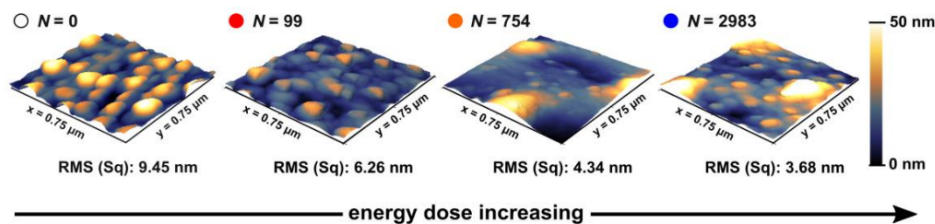


Figure 6. AFM measurements of gold-coated Si-wafer, irradiated with different effective pulse numbers N ($\varphi_p = 127 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) and subsequently heating to $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$. The RMS (Sq.) value indicates the surface roughness. For $N = 2983$ and $N = 745$ the roughness calculation was performed in the interstitial space between 2D-LIPSS. The color code for different pulse numbers corresponds to all images from Sections 3.2 and 3.3, i.e. Figures 6–9.

3.3. ZnO Growth on Laser-Generated Catalysts

Concerning the root growth (VS) of ZnO nanostructures, Chandrasekaran et al. [29] attributed the diameter of NRs/NWs to be dependent on the temperature T , the ratio of the semiconductor (e.g., Zn) at the interface, and the interfacial energy σ . The surface particle curvature [30], being a function of $r(eq.)$, and the surface roughness (RMS) [31] are both affected by laser irradiation, as investigated in Section 3.2. Consequently, all laser-irradiated catalysts show altered surface energies, i.e., nucleation properties, and are assumed to directly affect ZnO growth. Figure 7a,b shows an optical image and cross-sectional SEM images of ZnO-NRs respectively (Ar, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$). Figure 7c shows analogous cross-section micrographs of shorter, but wider ZnO-NRs grown at a lower temperature $T = 875 \text{ }^\circ\text{C}$. In Figure 7d/e the width (black) and height (orange) of the NRs from Figure 7b/c are shown. While the height (orange) remains relatively constant and similar to those grown on unirradiated samples ($N = 0$), a significant decrease in the NRs' width (black) can be observed upon increasing N . Comparing the NRs' width with the particle analysis data shown in Figure 5, the pNPs seem to have no significant influence on the VS-grown NRs. In contrast, the decrease in the NR's-width (upon increasing N) correlates strongly with the diminishing of $r(eq., eNPs)$. Likewise, the error bars, narrowing for $r(eq., eNPs)$, correlate to more uniformly grown NRs (smaller error bars, Figure 7d,e). Although the VS mechanism responsible for the growth of NRs does not inherently require the presence of a gold catalyst, the exposed Au surface of the eNPs seems to be most influential for the ZnO growth. The Au surface is the energetically favored nucleation

site [24]. An additional growth of a thick ZnO accumulated base layer (marked with blue dashed lines in Figure 7b,c and magnified in Figure 3a) is observed. This layer's height diminishes continuously upon increasing the effective pulse number N , finely being barely visible for $N = 2983$. Consequently, the pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of the Au catalyst layer may not only lead to a gradual control of the NRs' width but also to an improvement of the NRs' homogeneity and reduction of ZnO accumulations at the wafer surface. The effect of the laser irradiation on the NRs' width is most apparent for thicker NRs as depicted in Figure 7c,e.

Figure 8a,b shows $r(eq.)$ and ρ of laser-generated catalysts formed using a higher pulse fluence of $\varphi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$ and after heating ($T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). In Figure 8c the width and height of the corresponding ZnO-NRs are depicted. Similar to the laser irradiation with lower pulse fluences ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, Figure 7), no noticeable effect of the pNPs on the ZnO-NRs' growth or properties is observed, while the NRs' growth is strongly influenced by the size of the eNPs. As aforementioned, the initial decrease of $r(eq.)$ and ρ for eNPs is explained by the PLiD, while the re-increase is mediated by the condensation of Au from an ablation-induced plasma upon high laser energy doses. The higher pulse fluence of $\varphi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$ allows for a significant change in the ZnO-NR density, induced by the significant decline of $\rho(eNPs)$ and thus resulting in a nearly complete suppression of ZnO growth for $N = 298$ (Figure 8d). The suppression of VS-mediated ZnO growth is assumed to be also a consequence of the SiO_2 layer formation.

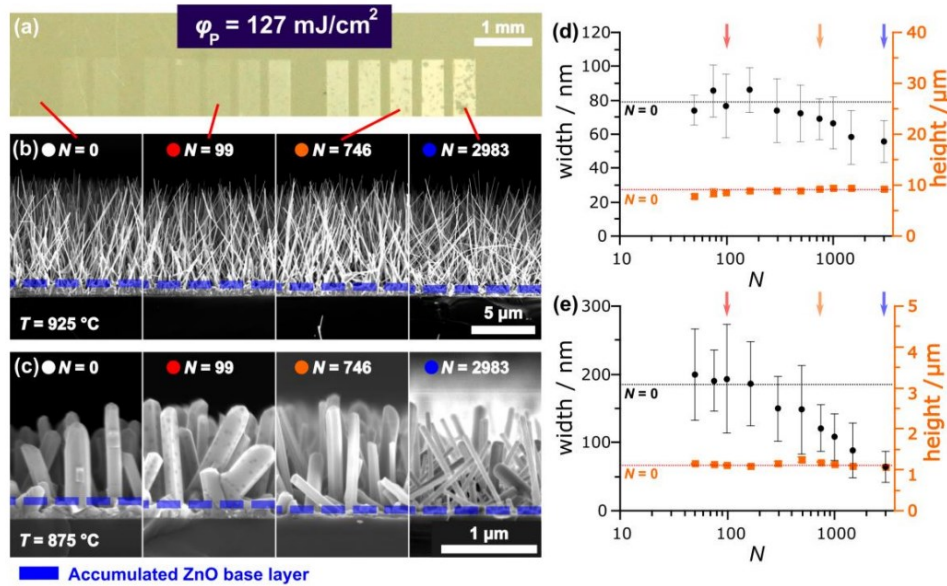


Figure 7. (a) Photography of a ZnO-NR covered Si-wafer comprising irradiated areas ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). (b) Scanning electron microscopy cross-sections of the sample shown in (a). (c) Cross-sections of shorter, wider ZnO-NRs ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 875 \text{ }^\circ\text{C}$) showing the same trend of thinning upon increasing N . (d,e) Width (black) and height (orange) of ZnO-nanorods shown in (b) respectively (c). The dashed lines in (d,e) represent ZnO-NR grown on unirradiated areas ($N = 0$).

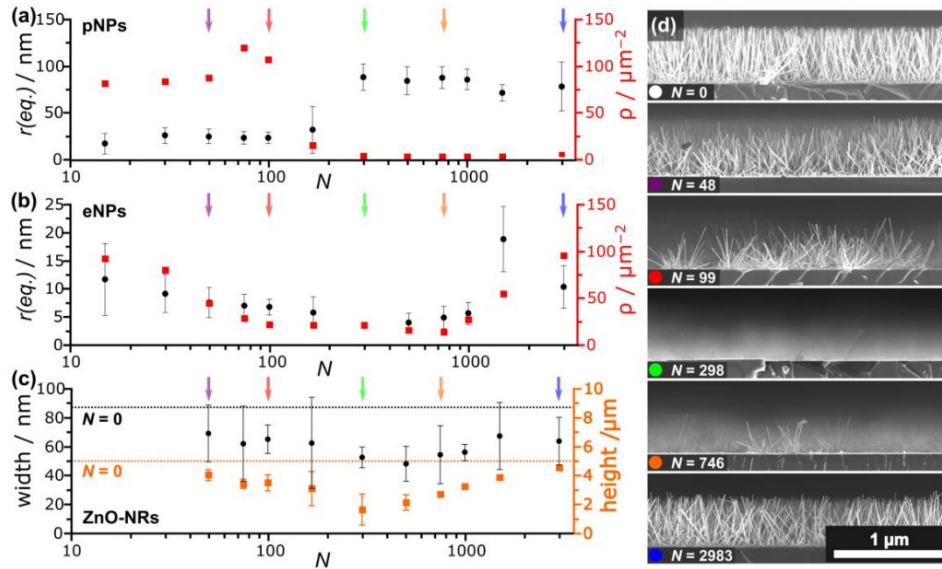


Figure 8. (a,b) Equivalent radius $r(eq.)$ (black) and area particle density ρ (red) of gold nanoparticles ((a) pNPs, (b) eNPs) after laser irradiation and thermal treatment (925 °C). (c) Width (black) and height (orange) of ZnO-NRs. (d) Electron microscopic images (cross-sections) of ZnO-NRs generated with different effective pulse numbers N . ($\phi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ °C}$).

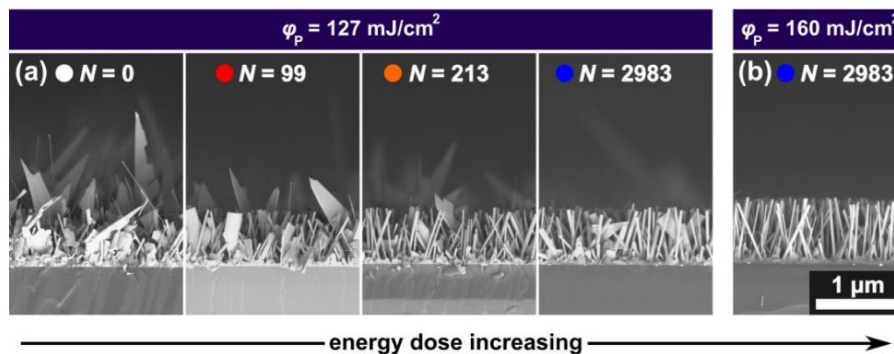


Figure 9. (a,b) SEM cross-sections of ZnO-nanostructures ($\text{Ar} + 1\% \text{ O}_2$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 800 \text{ °C}$, (a) $\phi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, (b) $\phi_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$) showing a decrease of VLS-grown nanostructures (nanowires and -belts) upon increasing energy dose.

The ZnO-NR growth shown above is dominated by the root-growth mechanism (VS), i.e., mediated by the surface's eligibility as a nucleation site (surface energy σ). In contrast, the VLS process is mediated by a gold catalyst, alloying Zn from the environment and forming a ZnO-NW at its bottom (tip growth). As a consequence, the temperatures and the partial gas pressures at the substrate need to be in the correct range to allow Zn supersaturation and Au-Zn alloy formation. As discussed in Section 3.1, VLS-mediated ZnO growth was achieved by changing the partial gas pressures upon adding 1% of O_2 to the Ar carrier gas. To obtain the nanostructures shown in Figure 9, samples were prepared and irradiated analogously as those shown in Figures 7 and 8 and placed in the furnace using growth parameters favoring the VLS-growth mechanism ($\text{Ar} + 1\% \text{ O}_2$, $T = 800 \text{ °C}$, $t = 10 \text{ min}$). Upon increasing the laser energy dose, a steep decline in the occurrence of

VLS-grown ZnO nanostructures (NWs, NBs) is observed in the cross-sectional SEM images shown in Figure 9.

The VLS growth is suppressed by two distinct laser-induced mechanisms. First of all the passivated 2D-LIPSS and their predecessors (pNPs) are partly sunken in the silicon wafer [27] and therefore bound to the substrate, impeding the ability of the catalyst to lift-off away from the surface and consequently inhibiting tip growth (VLS). Although not covered by a SiO₂-layer, Au nanoparticles generated by laser ablation and recondensation are slightly embedded in the underlying SiO₂ layer, also inhibiting a lift-off. For thermally dewetted metals, this interaction of the metallic nanoparticles with the substrate is commonly assigned to the contact angle [13]. Furthermore, laser irradiation leads to the formation of small Au nanoparticles (Figures 5 and 7). For VLS growth the precursor activity needed to fulfill the necessary chemical potential is hardly ever reached for nanoparticles with a diameter smaller than 10 nm [32]. This critical particle diameter matches the smallest laser-generated particles in this work. Appropriate to both assumed VLS impeding mechanisms, Figure 9 shows the decrease in VLS-grown structures, i.e., the occurrence of NWs and NBs, upon higher laser energy doses. Incidentally, this also leads to a decrease in the overall ZnO nanostructure height, as VLS-grown nanostructures overgrow ZnO-NR as seen in Figure 9 for $N = 0$.

3.4. Effects of the Laser-Induced SiO₂ Layer

Additionally to the well-examined nanosecond (ns)-laser-induced changes for the Au catalysts, a change in the Si-surface through amorphization and oxidation, occurring during the 2D-LIPSS generation (ca. $N > 100$), may further influence the interfacial energy σ [27,28]. The laser-induced formation of a passivating SiO₂ layer, well-known in ns-laser LIPSS formation literature [27,33,34], plays a significant role in the laser pulse-modified growth of ZnO nanostructures. A detailed description of the SiO₂-layer and corresponding EDX analysis can be found in Reinhardt et al. [34]. The SiO₂ layer existing on pNPs inhibits Au-Zn alloy formation and thus prevents the growth of VLS-induced ZnO-nanostructures. Simultaneously the roughness and surface energy are altered, consequently affecting the ZnO nucleation (VS). In Figure 10a a photograph of a Si-wafer, irradiated with different laser parameters, is displayed after ZnO-growth. Figure 10b shows an identically prepared Si-wafer, immersed in freshly prepared aqua regia (nitro-hydrochloric acid: 1:3 HNO₃:HCl, 30 s) and subsequently immersed in hydrofluoric acid (HF, 1M, 60 s), before the ZnO growth process. The etching-process results in the removal of eNPs in the first and the removal of the SiO₂ layer in the second step, laying bare the pNPs, e.g., 2D-LIPSS. The effects of both consecutive etching steps are schematically illustrated in Figure 10c. Contrarily to the untreated wafer seen in Figure 10a, the etched sample shows hardly any growth of ZnO nanostructures at unirradiated areas, as the gold thin film, acting as a catalyst, is completely removed. ZnO-nanostructures, seen as bright areas in Figure 10b, grow on the laid bare gold particles (formerly pNPs) situated at irradiated areas. Therefore ZnO growth is seen even for the lowest energy dose used in this work (top right corner of the substrate, $\varphi_p = 112 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 15$). The same etching technique allows for a spatially controlled growth of ZnO-nanostructures, as it removes the Au catalysts in all unirradiated areas, while the formerly passivated nanoparticles (pNPs) reside and are now exposed. This oppositional ZnO growth behavior can be further observed in a video of the growth process of untreated (left) and etched (right) samples at different temperatures (SI, Video S1). It should be noted, that the bonding of these exposed, formerly passivated nanoparticles to the substrate, only allow for VS-growth for the growth setup used in this work.

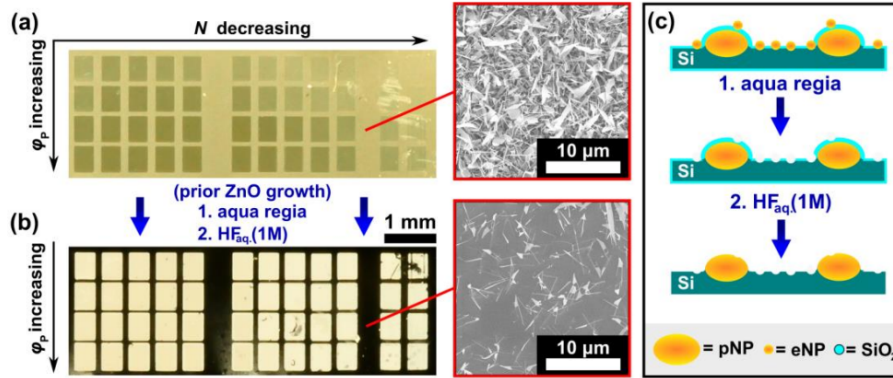


Figure 10. (a,b) Photography of an irradiated, initially gold-coated silicon wafer, overgrown with ZnO nanostructures. The wafer in (a) remained untreated after laser irradiation, whereas the wafer in (b) was consecutively treated with aqua regia and hydrofluoric acid before the ZnO growth. The visibly modified regions were irradiated with decreasing N (2984 to 15) from left to right and increasing pulse fluence φ_p (112 to 160 mJ/cm²) from top to bottom ($t = 10$ min, $T = 800$ °C). (c) Schematic representation of the etching process including aqua regia and hydrofluoric acid, illustrating its effects on the gold nanoparticles and the silicon dioxide layer.

3.5. Overview of Laser-Irradiation's Effects on ZnO Growth

As both, the laser-induced generation of gold catalysts and the subsequent ZnO growth comprise a plethora of different effects, the laser irradiation's ability to affect ZnO growth should be recapitulated by highlighting the most important contributory factors. In general, the growth setup and the growth conditions determine the partial gas pressures of the reactive species in the vicinity of the substrate. Growth conditions are thus set for the entirety of the substrate, leading to predetermined ZnO nanostructure properties, e.g., morphology, height, width, and density. Laser irradiation of the Au surface before ZnO growth allows the generation of different Au catalysts. Depending on the laser parameters, e.g., pulse number N and pulse fluence φ_p , the size, density, and type of the laser-generated catalysts can be spatial-selectively controlled. For the system of Au@Si used in this work, two distinct types of Au-catalysts are generated. A part of the Au nanostructures is passivated with a thin SiO₂ layer and/or partly embedded in the substrate. As a consequence, the surface energy σ and predisposition for Au-Zn alloy formation, and therefore the VS and VLs growth mechanisms, are altered locally (Figure 9). Likewise, the density and size of the catalyst (Figures 4 and 5) have similar influences on the ZnO nanostructures' width or density (Figures 7 and 8). These parameters are a function of the applied laser energy dose. In Figure 11 the key aspects of the aforementioned interplay of ZnO growth conditions and the laser irradiation's effects are schematically summarized.

The spatial-selective and gradual change of the irradiated areas is evident by observing the different shades, corresponding to macroscopic optical properties, shown for a ZnO-covered Si-wafer in Figure 12. Complementary, Figure S6 (SI) shows an overview of the boundary of an irradiated and unirradiated ZnO-overgrown area, illustrating the effect of the irradiation on the ZnO-NRs' width and ZnO morphology-occurrence. The nanosecond laser-induced generation of Au catalysts shown in this work establishes a proof of principle for a maskless, controllable manipulation of ZnO nanostructures. By adjusting the irradiation conditions the presented principles are expected to be expandable to a variety of substrate materials. Likewise, a variation in the thickness of the underlying SiO₂-layer could lead to additional growth control. By allowing better control of the growth mechanism, e.g., by changing to a pure Zn-source, the laser-induced changes to the VLS growth should become even more apparent. The control of ZnO properties achieved in this work may be explored for complex ZnO nanostructure designs for opto-electrical devices.

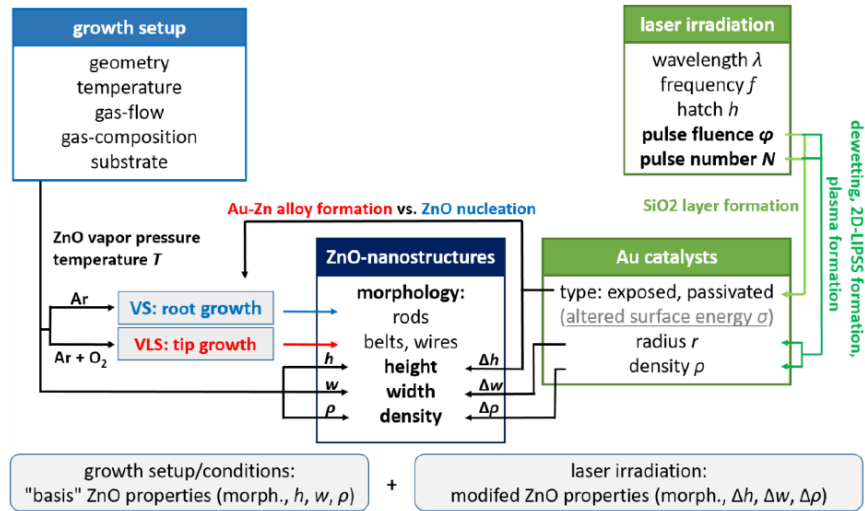


Figure 11. Schematic representation of the spatial-selective laser irradiation's effect on ZnO nanostructure growth as compared to the growth setup and conditions. Note that additional cross-relations, which are of less importance and thus not illustrated, may occur.

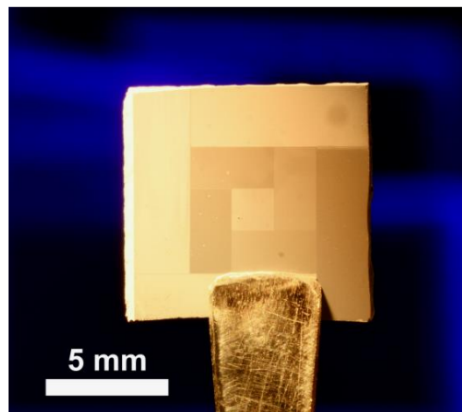


Figure 12. Photograph of a ZnO-nanostructure overgrown Si-wafer. The various shades correspond to different ZnO nanostructures grown on different laser-generated Au-catalysts.

4. Conclusions

While the current state-of-the-art ZnO growth mostly relies on binary growth control, we successfully demonstrated ZnO structures grown on ns-laser-modified gold catalysts, resulting in a plethora of different ZnO-nanostructures on a single Si-substrate in a maskless process. The catalyst modification involves pulsed laser-induced dewetting (PLiD) and 2D-LIPSS (and predecessor structures) formation, leading to two distinct gold particle types. Passivated gold nanoparticles (pNPs) are partly sunken into the wafer and covered by a thin SiO₂ layer leading to an active reduction in participating Au in the growth process. Exposed nanoparticles (eNPs) are playing a more active role in the ZnO growth process. Although their size and density ultimately change during the heating process through thermal dewetting and ripening, laser irradiation determines their final density and size. AFM measurements show additional modifications to the surface's RMS value upon laser irradiation. Concerning ZnO nanostructures grown by a VS mechanism, we demonstrated the laser-induced alteration of the density and width of ZnO nanorods, as

well as the height of an underlying accumulated ZnO layer. In the process-parameters regime favoring VLS growth, we demonstrated the laser-induced control of the morphology occurrence by gradually suppressing the growth of ZnO-nanowires and -belts. This spatial-selective control of ZnO nanostructures may allow the development of new optoelectronic nanodevices, with ZnO being a relevant but affordable semiconductor.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano13071258/s1>, Supplementary information on the experimental setup (Figures S1 and S2), ZnO growth and characterizations (Figures S3 and S4), the particle analysis (Figure S5), the influence of the laser irradiation on ZnO growth (Figure S6), and a video of the growth-process (Video S1) are available in the supporting information [11,12,14,15,21–24,27,35].

Author Contributions: All authors contributed to the discussion and preparation of the manuscript. Conceptualization, S.D.; Methodology, S.D.; Validation, S.D. and N.H.; Formal Analysis, S.D. and L.S.; Investigation, S.D., A.M. and L.S.; Resources, N.H.; Data Curation, S.D.; Writing—Original Draft Preparation, S.D.; Writing—Review and Editing, N.H.; Visualization, S.D.; Supervision, N.H.; Project Administration, N.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: I updated the data availability statement. The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, N.H., upon reasonable request.

Acknowledgments: We thank Björn-Niclas Koch for his aid with temperature profile measurements.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Wang, T.; Jiao, Z.; Chen, T.; Li, Y.; Ren, W.; Lin, S.; Lu, G.; Ye, J.; Bi, Y. Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7552–7557. [CrossRef]
2. Klingshirn, C.; Hauschild, R.; Fallert, J.; Kalt, H. Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 601. [CrossRef]
3. Kumar, A.; Navan, R.R.; Kushwaha, A.; Aslam, M.; Rao, V.R. Performance Enhancement of p-Type Organic Thin Film Transistors Using Zinc Oxide Nanostructures. *Int. J. Nanosci.* **2012**, *10*, 761–764. [CrossRef]
4. Galdámez-Martínez, A.; Santana, G.; Güell, F.; Martínez-Alanis, P.R.; Dutt, A. Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 857. [CrossRef]
5. Tong, C.; Jagadish, C. *Nanoscale Semiconductor Lasers*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; Cambridge, MA, USA, 2019; ISBN 9780128141625.
6. Wibowo, A.; Marsudi, M.A.; Amal, M.I.; Ananda, M.B.; Stephanie, R.; Ardy, H.; Diguna, L.J. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42838–42859. [CrossRef] [PubMed]
7. Nahhas, A.M. Review of Recent Advances of ZnO Nanowires Based Sensors. *AJN* **2020**, *8*, 18–32. [CrossRef]
8. Zhao, L.; Gao, Z.; Zhang, J.; Lu, L.; Li, H. Effect of fabrication temperature on the manufacturability of lateral ZnO nanowire array UV sensor. *Sci. China Technol. Sci.* **2020**, *63*, 668–674. [CrossRef]
9. Fra, V.; Beccaria, M.; Milano, G.; Guastella, S.; Bianco, S.; Porro, S.; Laurenti, M.; Stassi, S.; Ricciardi, C. Hydrothermally grown ZnO nanowire array as an oxygen vacancies reservoir for improved resistive switching. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 374001. [CrossRef]
10. Sakai, D.; Nagashima, K.; Yoshida, H.; Kanai, M.; He, Y.; Zhang, G.; Zhao, X.; Takahashi, T.; Yasui, T.; Hosomi, T.; et al. Substantial Narrowing on the Width of „Concentration Window“ of Hydrothermal ZnO Nanowires via Ammonia Addition. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 14160. [CrossRef]
11. Rangir, N.S.; Subannajui, K.; Yang, Y.; Grimm, R.; Michiels, R.; Zacharias, M. Reactive VLS and the Reversible Switching between VS and VLS Growth Modes for ZnO Nanowire Growth. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10323–10329. [CrossRef]
12. Zhang, Z.; Wang, S.J.; Yu, T.; Wu, T. Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17500–17505. [CrossRef]
13. McIntyre, P.C.; Fontcuberta i Morral, A. Semiconductor nanowires: To grow or not to grow? *Mater. Today Nano* **2020**, *9*, 100058. [CrossRef]
14. Cheng, Q.; Ostrikov, K. Temperature-dependent growth mechanisms of low-dimensional ZnO nanostructures. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3455. [CrossRef]
15. Burshtein, G.; Lumelsky, V.; Lifshitz, Y. The Role of Reactive Gases in ZnO Nanowires Growth via the Carbothermal Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15424–15435. [CrossRef]
16. Park, J.-H.; Choi, Y.-J.; Park, J.-G. Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O₂-assisted carbothermal reduction process. *J. Cryst. Growth* **2005**, *280*, 161–167. [CrossRef]

17. Shen, Y. Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13114–13188. [[CrossRef](#)]
18. Huang, M.H.; Wu, Y.; Feick, H.; Tran, N.; Weber, E.; Yang, P. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 113–116. [[CrossRef](#)]
19. Sotillo, B.; Ariza, R.; Siegel, J.; Solis, J.; Fernández, P. Preferential Growth of ZnO Micro- and Nanostructure Assemblies on Fs-Laser-Induced Periodic Structures. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 731. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Zacharias, M.; Subannajui, K.; Menzel, A.; Yang, Y. ZnO nanowire arrays—Pattern generation, growth and applications. *Phys. Stat. Sol. B* **2010**, *247*, 2305–2314. [[CrossRef](#)]
21. Zhao, Y.; Li, C.; Chen, M.; Yu, X.; Chang, Y.; Chen, A.; Zhu, H.; Tang, Z. Growth of aligned ZnO nanowires via modified atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Phys. Lett. A* **2016**, *380*, 3993–3997. [[CrossRef](#)]
22. Menzcl, A.; Goldberg, R.; Burshtein, G.; Lumelsky, V.; Subannajui, K.; Zacharias, M.; Lifshitz, Y. Role of Carrier Gas Flow and Species Diffusion in Nanowire Growth from Thermal CVD. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5524–5530. [[CrossRef](#)]
23. Murillo, G.C.; Bojorge, C.D.; Heredia, E.A.; Reza, N.W.d. Study of the Substrate Influence in ZnO Nanowires Oriented Growth. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *8*, 630–634. [[CrossRef](#)]
24. Morris, R.J.H.; Dowsett, M.G.; Dalal, S.H.; Baptista, D.L.; Teo, K.B.K.; Milne, W.I. Spatial determination of gold catalyst residue used in the production of ZnO nanowires by SIMS depth profiling analysis. *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 898–901. [[CrossRef](#)]
25. Zhao, C.; Chen, A.; Ji, X.; Zhu, Y.; Gui, X.; Huang, F.; Tang, Z. Growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on ZnO single crystals. *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 40–43. [[CrossRef](#)]
26. Fan, H.J.; Lee, W.; Scholz, R.; Dadgar, A.; Krost, A.; Nielsch, K.; Zacharias, M. Arrays of vertically aligned and hexagonally arranged ZnO nanowires: A new template-directed approach. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 913–917. [[CrossRef](#)]
27. Durbach, S.; Hampp, N. Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149803. [[CrossRef](#)]
28. Dasbach, M.; Reinhardt, H.M.; Hampp, N.A. Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1031. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Chandrasekaran, H.; Sumanasekara, G.U.; Sunkara, M.K. Rationalization of nanowire synthesis using low-melting point metals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18351–18357. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Kolasinski, W.K. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *10*, 182–191. [[CrossRef](#)]
31. Ho, S.-T.; Chen, K.-C.; Chen, H.-A.; Lin, H.-Y.; Cheng, C.-Y.; Lin, H.-N. Catalyst-Free Surface-Roughness-Assisted Growth of Large-Scale Vertically Aligned Zinc Oxide Nanowires by Thermal Evaporation. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4083–4086. [[CrossRef](#)]
32. Dubrovskii, V.G.; Bol’shakov, A.D. Surface energy and modes of catalytic growth of semiconductor nanowhiskers. *Tech. Phys. Lett.* **2012**, *38*, 311–315. [[CrossRef](#)]
33. Nürnberger, P.; Reinhardt, H.M.; Rhinow, D.; Riedel, R.; Werner, S.; Hampp, N.A. Controlled growth of periodically aligned copper-silicide nanocrystal arrays on silicon directed by laser-induced periodic surface structures (LIPSS). *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 70–76. [[CrossRef](#)]
34. Reinhardt, H.; Bücker, K.; Yang, F.; Nürnberger, P.; Hampp, N.A. Highly Dynamic Alloying and Dealloying in the Model System Gold–Silicon (AuSi). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5462–5466. [[CrossRef](#)]
35. Nguyen, P.; Ng, H.T.; Yamada, T.; Smith, M.K.; Li, J.; Han, J.; Meyyappan, M. Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 651–657. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supporting Information

Laser-Induced Au Catalyst Generation for Tailored ZnO Nanostructure Growth

Sebastien Durbach,¹ Lars Schniedermeyer,² Anna Marx,³ Norbert Hampp^{4*}

1. Experimental Setup

The heating rate of the furnace tube system shown in the main manuscript is shown in Figure 1a. This information is relevant as the ZnO growth may already start during the heating period of the system influencing the ZnO-growth independently of the final substrate temperature.

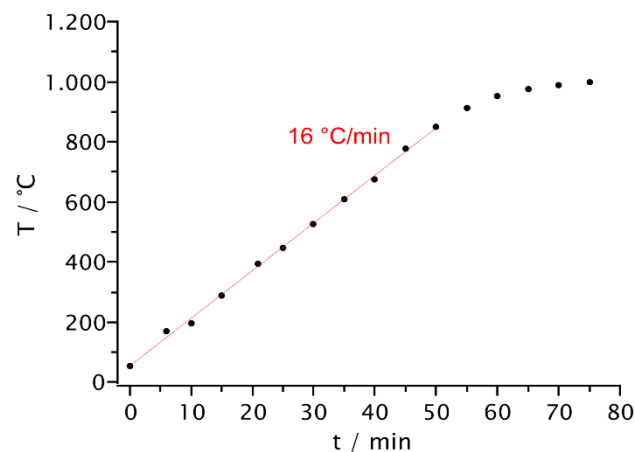


Figure S1: Temperature rise of the furnace system during the heating period ($t = 60$ min, ca. 16 °C/min).

In Figure S2 the experimental setup and scan strategy (inset) used for areal laser irradiation is shown. Power attenuation is achieved by a combination of a half-wave plate and a polarizing beam splitter. Circular polarization is obtained using a quarter wave plate. The laser beam is scanned on the surface using a meandering scan-path. The total energy applied is dependent on the laser pulse fluence φ_p (energy per area), the number of overlapping pulses in a single line N , the hatch h (line distance), and laser frequency f .

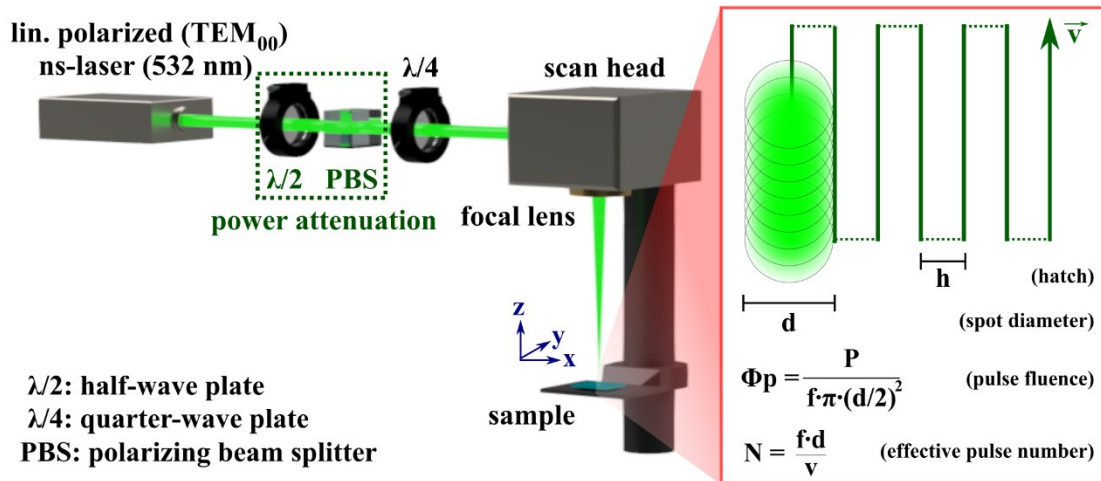


Figure S2: (left) Schematic representation of the laser setup consisting of a half-wave plate and a beam polarizer for power control and a quarter wave-plate for polarization control. (right) Scanning strategy used for irradiation of extended areas.

2. ZnO Growth

ZnO nanostructures shown in this work are grown by the vapor-liquid-solid-(VLS) or vapor-solid-(VS) process. In the following section, additional information concerning both growth-types is provided. The process names indicate the phase transitions the Zn species undergo during nanostructure formation. The VLS growth-process is characterized by the presence of a noble metal particle[1] for example Au, forming a liquid Au-Zn catalyst droplet by dissolving Zn in the initially pure metal catalyst. Upon supersaturation, Zn precipitates at the bottom of the alloy-droplet, where it reacts in the presence of oxygen forming ZnO nanowires.[2] During this process the catalyst droplet remains situated at the top of the nanowires (tip-growth), further driving the nanowire growth until the catalyst is fully depleted or the growth conditions aren't met anymore. For the VS mechanism, the Zn directly reacts to ZnO at the surface, resulting in typically broad ZnO bases (root growth). For this process the presence of a noble metal catalyst is not inherently necessary, though the gold nanoparticles acts as energetically favored nucleation sites for the Zn-vapor.[3] The formed ZnO prevents further VLS growth but may act as a nucleation site for several nanowires. The often found pseudo-hexagonal shape of thicker nanorods indicates their main axis of preferential growth to be orientated along the [0001]-direction (c-plane growth), as typical for the strongly anisotropic wurtzite crystal structure of ZnO.[2] Generally, the VS growth is slower (10 to 100 times) than the VLS growth.[2,4] Both growth mechanisms often occur simultaneously, making the characterization of the ZnO-nanostructure multifaceted and leading to discrepancies in the literature.[4,5,6] As the ZnO-growth process is highly dependable on the complex combination of process parameters, e.g.

system geometry (tube diameter)[4], temperature (T)[5], gas composition[7] and flow[7,8], pressure[4], type of substrate[9] and catalyst[1], the individually obtained morphologies depend on the growth-setup. Overall, the Zn vapor supersaturation and the oxygen concentration are accepted to be the main critical factors determining the VLS- or VS-process to dominate the nanostructure growth.[5,7,8]

Figure 2 in the main manuscript shows the growth of several ZnO nanostructures generated at different temperatures T and gas-compositions. Figure S3 shows analog micrographs of ZnO nanostructures grown in an upstream position at 1000 °C.

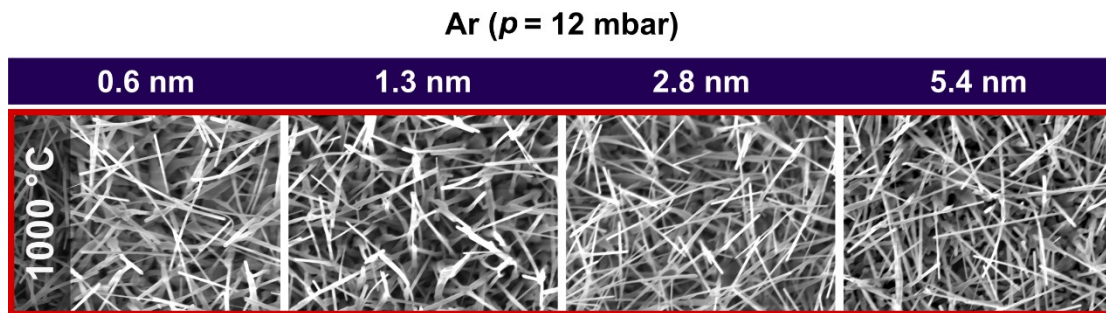


Figure S3: Typical ZnO-nanostructures generated in a pure Ar-atmosphere at $T = 1000$ °C (upstream) and gold thin film layer heights (0.6 – 5.4 nm) ($p = 12$ mbar, $t = 10$ min, $T_{source} = 1020$ °C). The color matches the temperature and sample position illustrated in Figure 1 in the main manuscript.

Figure S4 shows an EDX elemental map of a cross-section of ZnO- nanorods (NRs), with the centered ZnO accumulation layer at the bottom of the NRs. The blur at the Si-ZnO interface is explained by a slight deviation of the measurement's angle from 90°. By comparing the elemental map of oxygen (green) and Zn (cyan), it is seen that the ZnO accumulation layer and the Zn-NRs show the same elemental composition, *i.e.* both consist of ZnO. The elemental map of gold shows the remainder of gold nanoparticles at the nanostructures root, indicating the NRs to be grown by the VS mechanism.

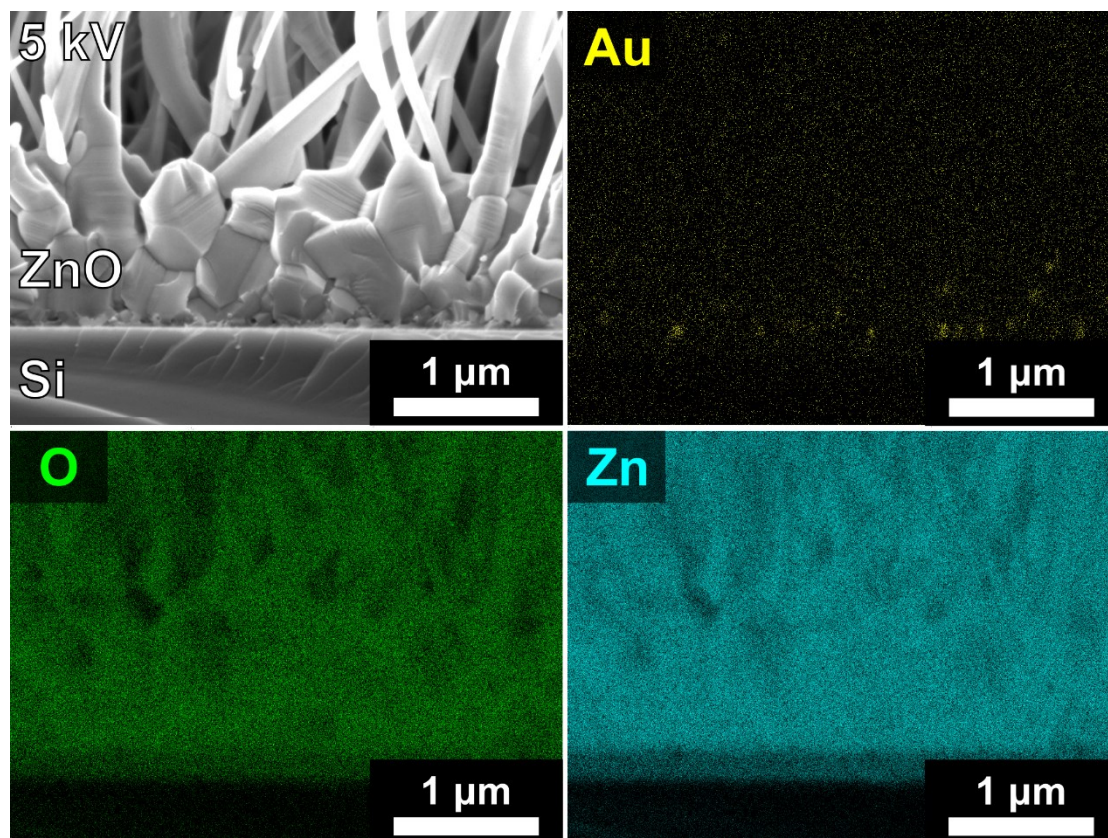


Figure S4: SEM image and corresponding elemental maps from EDX measurements of a ZnO-accumulation layer and ZnO-nanorods (yellow: Au, green: O, cyan = Zn). ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 2984$, $p = 12 \text{ mbar (Ar)}$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$)

3. Particle Analysis

The particle equivalent radius $r(eq.)$ represents the radius of a perfect circle with the same area as the particle. This allows us to account for uniform particle shapes. To extract $r(eq.)$ of the two different particle categories, *e.g.* pNPs (passivated) and eNPs (exposed), masks representing the surface of the respective nanoparticles were created from SEM images. This process is shown in Figure S5a,b for pNPs and Figure S5c,d for eNPs. As the pNPs are covered with a thin SiO_2 layer and are partly sunken in the Si-wafer, different contrasts are obtained in SEM images using different detector systems. Figure S5e,f show SEM-micrographs of the same particle-covered Si-surface, taken with an “SE”(e) and “InLens”(f) detector. Both detectors are detecting secondary electrons, but are mounted at different positions. One detector is mounted in the beam-line itself, the other at the side of the sample stage respectively. While eNPs do not show significant differences comparing both images, pNPs show a clear contrast difference by appearing brighter in the SE-detector. This difference allows us to distinguish both particle types and extract the mask (g) for pNPs and the mask (h) for pNPs. Additional details of the

pNPs properties, mainly consisting of 2D-LIPSS and predecessors, can be found in the work of Durbach et al.[10] The validity of this method was confirmed by additional EDX measurements of both nanoparticle types.

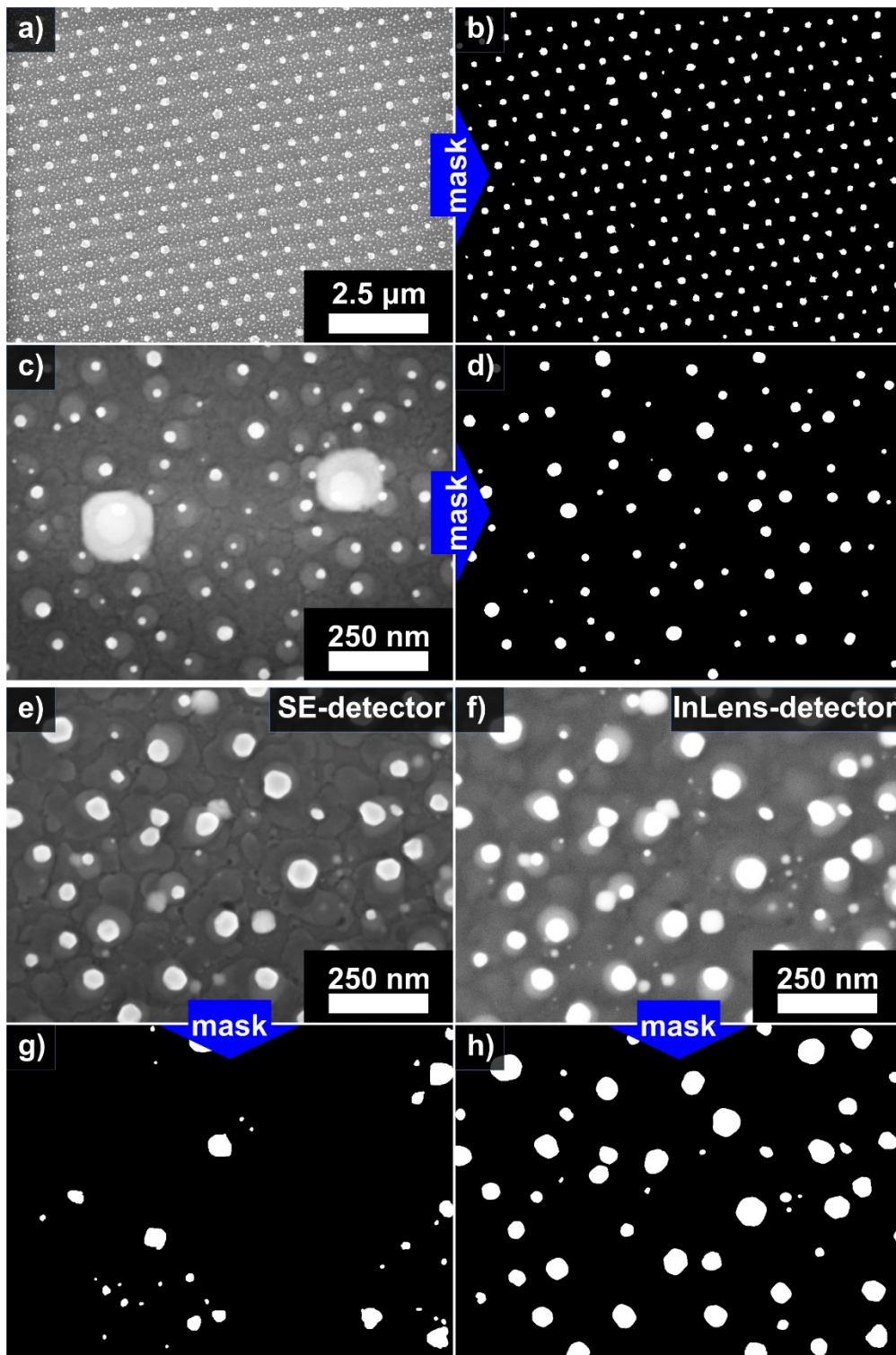


Figure S5: Examples of the particle analysis. (a,b) SEM image (a) and corresponding mask for pNPs (b). (c,d) SEM image (c) and corresponding mask for eNPs (d). (e,f,g,h) For more complex samples, the distinction between pNPs (g) and eNPs (h) can be made by the difference of the lateral SE- (e) and the InLens- (f) detector, their shape and brightness.

4. Effects of Laser Irradiation on ZnO Growth

Figure S6 shows the edge between ZnO-nanostructures grown at an unirradiated (top) and a laser-modified gold catalyst layer (bottom). The left image shows an example of a reduction in the ZnO-NR's width ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 2984$, $p = 12 \text{ mbar (Ar)}$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). The right image shows an example of morphology suppression/selection through laser irradiation ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 2984$, $p = 12 \text{ mbar (Ar + 1\%O}_2)$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

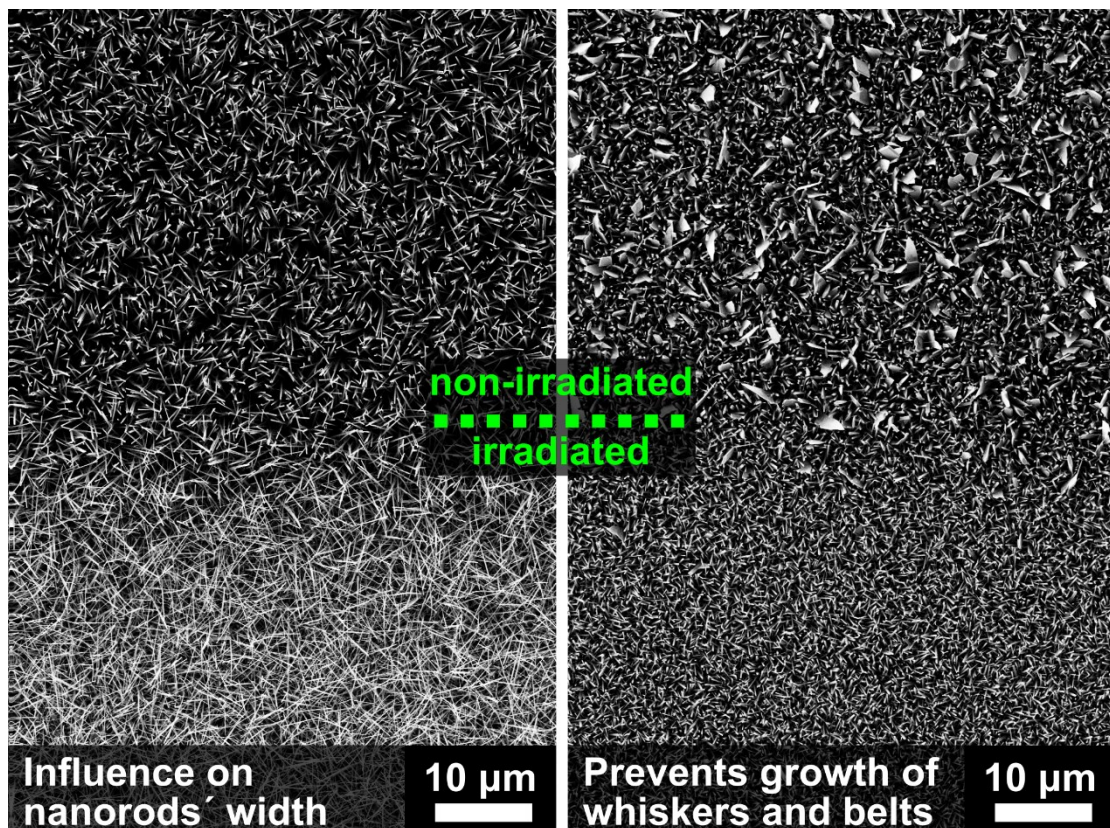


Figure S6: Border between an unirradiated (top) and irradiated (bottom) ZnO-overgrown area. (Left) Reduction of the ZnO-NR width upon laser irradiation ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 2984$, $p = 12 \text{ mbar (Ar)}$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$). (Right) Reduction of the occurrence of ZnO-NW and -NB upon laser irradiation ($\varphi_p = 127 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 2984$, $p = 12 \text{ mbar (Ar + 1\%O}_2)$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

A clear difference in the growth process of irradiated and unirradiated areas at different temperature zones can be observed macroscopically. We present a time-lapse video (actual time is displayed at the bottom left) of the growth process on silicon wafers coated with a gold thin film and irradiated with different laser parameters. The video shows the growth to start before reaching the final process temperature as well as the growth rate to be dependent on the laser

parameters (different rectangles). The wafers on the right are treated with hydrofluoric acid (1M) and aqua regia, as described in the main manuscript (Figure 10). The time is displayed at the bottom left and the temperature at the bottom right of the video.

References

1. Zhang, Z.; Wang, S.J.; Yu, T.; Wu, T. Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17500–17505, doi:10.1021/jp075296a.
2. Ramgir, N.S.; Subannajui, K.; Yang, Y.; Grimm, R.; Michiels, R.; Zacharias, M. Reactive VLS and the Reversible Switching between VS and VLS Growth Modes for ZnO Nanowire Growth. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10323–10329, doi:10.1021/jp909377b.
3. Morris, R.J.H.; Dowsett, M.G.; Dalal, S.H.; Baptista, D.L.; Teo, K.B.K.; Milne, W.I. Spatial determination of gold catalyst residue used in the production of ZnO nanowires by SIMS depth profiling analysis. *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 898–901, doi:10.1002/sia.2610.
4. Zhao, Y.; Li, C.; Chen, M.; Yu, X.; Chang, Y.; Chen, A.; Zhu, H.; Tang, Z. Growth of aligned ZnO nanowires via modified atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Physics Letters A* **2016**, *380*, 3993–3997, doi:10.1016/j.physleta.2016.06.030.
5. Cheng, Q.; Ostrikov, K. Temperature-dependent growth mechanisms of low-dimensional ZnO nanostructures. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3455, doi:10.1039/c0ce00972e.
6. Nguyen, P.; Ng, H.T.; Yamada, T.; Smith, M.K.; Li, J.; Han, J.; Meyyappan, M. Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 651–657, doi:10.1021/nl0498536.
7. Burshtein, G.; Lumelsky, V.; Lifshitz, Y. The Role of Reactive Gases in ZnO Nanowires Growth via the Carbothermal Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15424–15435, doi:10.1021/acs.jpcc.6b03334.
8. Menzel, A.; Goldberg, R.; Burshtein, G.; Lumelsky, V.; Subannajui, K.; Zacharias, M.; Lifshitz, Y. Role of Carrier Gas Flow and Species Diffusion in Nanowire Growth from Thermal CVD. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5524–5530, doi:10.1021/jp212635w.
9. Murillo, G.C.; Bojorge, C.D.; Heredia, E.A.; Reza, N.W.d. Study of the Substrate Influence in ZnO Nanowires Oriented Growth. *Procedia Materials Science* **2015**, *8*, 630–634, doi:10.1016/j.mspro.2015.04.118.
10. Durbach, S.; Hampp, N. Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning. *Applied Surface Science* **2021**, *556*, 149803, doi:10.1016/j.apusc.2021.149803.

5.6 Simultaneous 2D sub-wavelength patterning and alloying of bimetal systems on silicon

Sebastien Durbach, Norbert A. Hampp

Proc. SPIE, **12436**, (2023), 124360M. (IF: 0.38)

DOI: 10.1117/12.2656304

5.6.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

In dieser Konferenzschrift wurden unter anderem Eisen-Dünnschichten auf Siliziumwafer mit zirkular polarisierten ns-Laserpulsen bestrahlt. Dabei konnten 1D-LIPSS, periodische 2D Gittermuster (hc-2D-LIPSS) und periodische 2D Nanopartikelfelder (na-2D-LIPSS) erzeugt werden. Für das Strukturvorkommen wurden Abhängigkeiten mit der Schichtdicke und der Bestrahlungsparameter festgestellt. Die Siliziumwafer wurden mithilfe des PLD-Verfahrens mit unterschiedlichen Schichten bestehend aus zwei übereinanderliegenden Metallschichten beschichtet. Bei der Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht konnten für Metallkombinationen kleiner Schmelztemperaturdifferenz, wie Zink und Kupfer, eine gleichzeitige Strukturierung und Legierung beider Metalle erreicht werden. Bei Kombinationen höherer Schmelzpunktdifferenzen, wie Zink und Eisen, wurde jeweils nur eines der Elemente strukturiert.

Sämtliche Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt. Eine erste Fassung des Manuskripts wurde ebenfalls von mir angefertigt. Die Leitung und Betreuung der Studie sowie die Überarbeitung des Manuskriptes erfolgte durch Prof. Dr. Hampp.

Simultaneous 2D sub-wavelength patterning and alloying of bimetal systems on silicon

S. Durbach, N. A. Hampp*

Philipps-University Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, Marburg, Hessen, Germany 35032

ABSTRACT

Laser-induced surface modifications self-organization are alternatives to lithographic techniques for the functionalizing of surfaces on the micro- and nanoscale. Recently the fabrication of LIPSS with circularly polarized light gained increased attention. 2D patterning may be achieved on a variety of surfaces. We demonstrate the structuring of thin metal films on silicon, obtaining stripe, honeycomb, and hexagonal nanoparticle array patterns through laser-driven self-organization. Patterning is demonstrated on different metals, all showing individual pattern preferences and pattern developments dependent on the energy dose. The metal thin film thicknesses, the free energy of oxide formation and alloying, and the individual irradiation parameters affect the pattern formation and can be tuned to obtain the desired metal patterns.

Keywords: 2D-LIPSS, self-organization, metal thin-films, nanosecond laser, nano-patterning

1. INTRODUCTION

Modifying interface properties present an effective route to introduce physical properties to a material, independent or in addition to its bulk composition. Surface functionalization on the nano- and microscale is found in nature to generate a variety of interesting hydrophobic¹ or optical properties.^{2,3} Likewise these principles are applicable in optical devices,⁴⁻⁶ for generating hydrophobicity^{7,8} or in bio-sensing.⁹ Laser-induced machining and surface modifications are often fast and cheap processes leading to micro- and nano-patterning. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) represent a sub-domain of the field of laser-induced surface modifications and can be used to generate sub-wavelength features on various materials.¹⁰⁻¹⁴ From irradiation with linear polarized light, stripe patterns emerge, further referred to as 1D-LIPSS. Recent studies demonstrated the generation of 2D-LIPSS consisting of periodic, honeycomb, triangle, or nanoparticle array arrangements, upon irradiation with circularly polarized^{15,16} or cross-polarized^{17,18} pulse trains. The exact pattern formation mechanism is of high academic interest and is still debated. As hydrodynamic and electromagnetic effects both play a vital role in the laser-induced self-organization process, the proportional contribution of each effect needs to be evaluated for different material systems.¹⁹ In this work we show the simultaneous 2D-LIPSS formation and alloying of metal thin films, presenting a simple process e.g., the generation of periodic arrays of nanoparticles featuring different elemental compositions.

2. METHODOLOGY

2.1 Experimental

The (100)-silicon substrates were mechano-chemically polished boron-doped single crystals (Siegert Wafer, Germany). Using pulsed laser deposition (PLD), a metallic thin film of 0.3-4.5 nm was coated on silicon fragments. Pattern formation was achieved by a nanosecond pulse laser ($\lambda = 532$ nm) using a meandering scan path. The line distance (hatch), laser pulse frequency, and length were kept constant at 3.3 μm , 100 kHz, and 8 ns, respectively. The laser beam was focused to a spot radius of 50 μm ($1/\text{cm}^2$) at normal incidence to the substrate's surface. The effective pulse number N is defined by the average number of pulses per spot in a single line. The pulse fluence Φ_p is given as the energy per pulse per unit surface (J/cm^2).

Complex Light and Optical Forces XVII, edited by David L. Andrews, Enrique J. Galvez, Halina Rubinsztein-Dunlop,
Proc. of SPIE Vol. 12436, 124360M · © 2023 SPIE
0277-786X · doi: 10.1117/12.2656304

Proc. of SPIE Vol. 12436 124360M-1

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 16 Mar 2023
Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

2.2 Instrumentation

Pulsed laser deposition (PLD) was achieved by a frequency-doubled Nd:YAG laser (infinity 40-100, Coherent, USA) emitting ≈ 3 ns pulses ($\lambda = 532$ nm), focused on a spot-diameter of 1.5 mm. Patterning was performed with a frequency-doubled Nd:YVO₄ diode-pumped solid-state (DPSS) laser (explorer XP 532-5, Newport, USA) emitting ≈ 8 ns pulses (FWHM, $\lambda = 532$ nm, TEM₀₀ ($M^2 < 1.1$) mode). The beam was scanned over the substrate by a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Germany). The polarization state of the laser was measured with a polarimeter (Thorlabs TXP 5004 with the PAN5710VIS scan head). The laser power was measured with an LM-80V detector head (FieldMax II, Coherent USA). Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a CrossBeam-Workstation (Gemini 2, Carl Zeiss, Germany) equipped with a silicon-drift EDX-detector (UltimMax, Oxford Instruments, United Kingdom).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Silicon wafer fragments coated with a thin film of a single metal are known to be submitted to laser-induced self-organization upon irradiation with nanosecond laser pulses. For linearly polarized laser pulses the thin film undergoes a dewetting process before developing a stripe pattern referred to as laser-induced surface structures (1D-LIPSS) when the energy dose approaches the system's damage threshold.²⁰ For a system consisting of a metal thin film on a silicon surface the patterning process is explained by the generation of scattered electromagnetic waves, e.g., surface plasmon polaritons, leading to a periodic energy modulation. Matter reorganization driven by surface energy minimization along the energy/thermal gradient leads to the formation of a stripe-like pattern with a periodicity close to, but less than, the laser wavelength.¹⁹ Upon using circularly polarized light, the inherent directional bias of the laser polarization is missing and the formation of a two-dimensional pattern is observed.¹⁵ In Figure 1 several LIPSS generated from Fe thin films are exemplarily shown, giving a brief overview of all obtained pattern morphologies. The silicon wafer fragments were coated with Fe via pulsed laser deposition (PLD) yielding metal thin films with a thickness of 0.6 – 2 nm. All patterns shown in Figure 1 were produced with circularly polarized laser light.

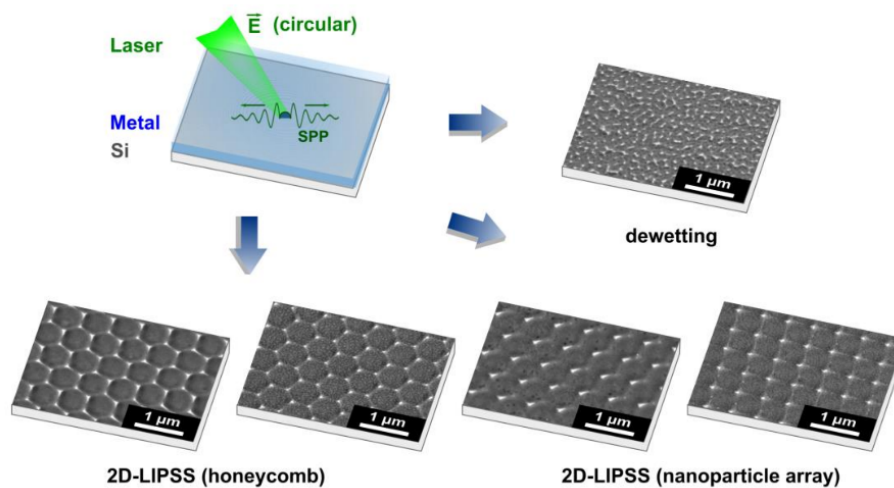


Figure 1. An exemplary overview of all main structure types obtained by patterning Fe thin films with circularly polarized laser light of $\Phi_p = 112$ mJ/cm² on silicon. (dewetting: $d_{Fe} = 2.0$ nm, $N = 30$; 2D-LIPSS (honeycomb): $d_{Fe} = 1.0$ nm, $N = 165$ (left); $d_{Fe} = 0.6$ nm, $N = 213$ (right); 2D-LIPSS (nanoparticle array) $d_{Fe} = 1.0$ nm, $N = 298$ (left); $d_{Fe} = 0.6$ nm, $N = 166$ (right).

For film thicknesses of a few nanometers, metal thin films undergo a pulsed laser-induced dewetting (PLiD) process for low pulse numbers N and 2D-LIPSS for higher N . This self-organization development is reported for gold thin films in literature¹⁵. In addition to the irradiation parameters, the obtained morphology is a function of the elemental composition, as well as the thin film thickness. This is exemplarily seen by comparing the Fe-2D-LIPSS from Figure 1 with the aforementioned Au-2D-LIPSS from the literature. Thinner films and materials possessing a high enthalpy of oxide formation ΔH_{ox} , e.g., Fe exhibits a strong interaction with the substrate,^{22,23} and thus shows an increased influence of the film thickness on pattern formation. Likewise, absorption and thermal distribution are also dependent on both, the elemental composition and film thickness.

Subsequently, to the structuration of a simple metallic thin film we created bimetal systems on silicon by stacking two PLD-generated thin films of different metals. The samples were analyzed by energy-dispersive-X-ray (EDX) measurements after laser irradiation, as shown in Figure 2. Depending on the combination of metals we observed alloy formation as expected from classical metallurgy, i.e., existing phase diagrams. Thus metals with similar melting points (and atomic radii) are expected to form alloys, while other mixtures lead to the occurrence of multiple phases or segregation. The irradiation of a system of zinc ($d_{zn} = 1.8$ nm) on copper ($d_{cu} = 2.0$ nm) on silicon with $N = 995$ at a pulse fluence of $\Phi_p = 127$ mJ/cm², leads to simultaneous alloying and patterning (2D-LIPSS formation) of both materials. All copper is compiled in the nanoparticles, while zinc partly remains in the interstitial space of the 2D-LIPSS. To analyze a system with a higher melting temperature difference ($\Delta T_m = 1115$ °C) we generated stacks of Zn on Fe on Si ($d_{Fe} = 1.7$ nm, $d_{zn} = 1.8$ nm). As compared to the Cu-Zn-system, patterning occurred at different irradiation parameters ($\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 166$ respectively), i.e. at a higher energy dose. No alloying is observed during the laser patterning, as an exclusive patterning of the Fe thin film occurs. From EDX measurements barely any measurable Zn resides on the patterned surface as shown in Figure 2b. This is not unexpected, as the melting temperature of Fe is significantly higher compared to Zn and surpasses the zinc's boiling temperature, leading to the zinc's evaporation during the laser irradiation. As a result, co-patterning of Fe and Zn is not possible, exposing the limitations for the presented simultaneous patterning and alloying process presented.

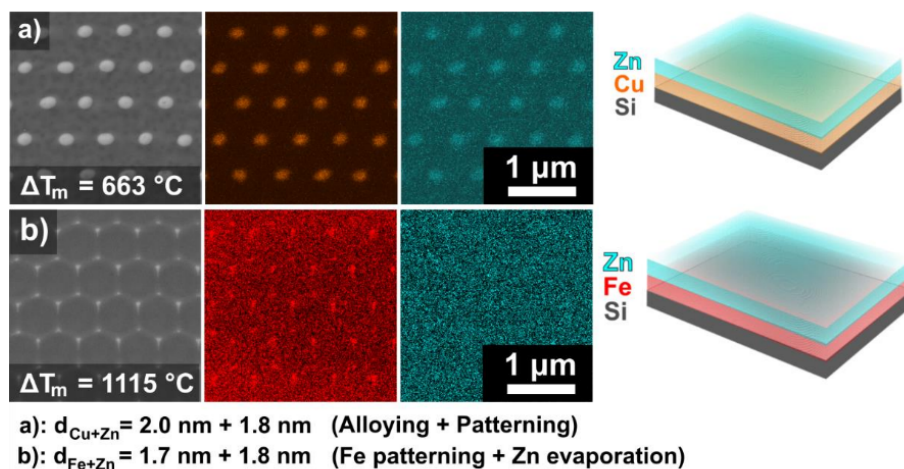


Figure 2. Elemental maps from EDX measurements of laser patterned Cu-Zn- (a) and Fe-Zn (b) thin film stacks on silicon. a) $d_{Cu+Zn} = 2.0$ nm + 1.8 nm, $\Phi_p = 127$ mJ/cm², $N = 995$. b) $d_{Fe} - d_{zn} = 1.7$ nm + 1.8 nm, $\Phi_p = 112$ mJ/cm², $N = 166$. The first systems show simultaneous pattern formation and alloying, while the second system only results in patterned Fe.

All findings of the examined layer systems suggest that the laser induced alloying during 2D-LIPSS formation to be subjected to the same principles as traditional pattern formation.²⁴⁻²⁶ The melting and boiling temperatures of all metals as

well as the silicon substrate used in this study are listed in Table 1. The possible co-alloying of silicon could not be investigated in the presented systems and further research on this matter is required.

Table 1. Melting- (T_m) and boiling points (T_b) of the elements used in this work.²⁷

element	Cu	Fe	Zn
$T_m / ^\circ\text{C}$	1083	1535	420
$T_b / ^\circ\text{C}$	2567	2750	907

4. CONCLUSION

By using circularly polarized laser pulses, a plethora of different 2D-LIPSS can be generated. The systems' optical properties, as well as film thickness and free enthalpy of oxide formation, present themselves as possible key parameters for pattern selection. Nanostructures generated from plasmonic materials, e.g. patterned metal thin films, on semiconductors or dielectrics represent an interesting material class with potential technical applications. We demonstrated the possibility of simultaneous pattern formation, as well as alloying two stacked metal thin films, allowing for periodically patterned alloy structure formation in a single step. For the tested systems the alloying process followed expectations from traditional alloy formation.

REFERENCES

- [1] Darmanin, T. and Guittard, F., "Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature," *Materials Today* 18(5), 273–285 (2015).
- [2] Prum, R. O. and Torres, R., "Structural colouration of avian skin. Convergent evolution of coherently scattering dermal collagen arrays," *The Journal of experimental biology* 206(Pt 14), 2409–2429 (2003).
- [3] Vukusic, P. and Sambles, J. R., "Photonic structures in biology," *Nature* 424(6950), 852–855 (2003).
- [4] Wang, X., Summers, C. J. and Wang, Z. L., "Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays," *Nano letters* 4(3), 423–426 (2004).
- [5] Cho, H., Lee, H.-N., Jeong, Y.-C., Park, Y. M., Kang, K.-T. and Cho, K. H., "Solution and Evaporation Hybrid Approach to Enhance the Stability and Pattern Resolution Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes," *ACS applied materials & interfaces* 12(40), 45064–45072 (2020).
- [6] Battaglia, C., Escarré, J., Söderström, K., Charrière, M., Despeisse, M., Haug, F.-J. and Ballif, C., "Nanomoulding of transparent zinc oxide electrodes for efficient light trapping in solar cells," *Nature Photon* 5(9), 535–538 (2011).
- [7] Kietziga, A.-M., Mirvakilia, M. N., Kamalb, S., Englezosa, P. and Hatzikiriakosa, S. G., "Nanopatterned Metallic Surfaces. Their Wettability and Impact on Ice Friction," *Journal of Adhesion Science and Technology* 25(12), 1293–1303 (2012).
- [8] Zorba, V., Stratakis, E., Barberoglou, M., Spanakis, E., Tzanctakis, P., Anastasiadis, S. H. and Fotakis, C., "Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf," *Adv. Mater.* 20(21), 4049–4054 (2008).
- [9] Kuznetsov, A. I., Evlyukhin, A. B., Gonçalves, M. R., Reinhardt, C., Koroleva, A., Arnedillo, M. L., Kiyani, R., Marti, O. and Chichkov, B. N., "Laser fabrication of large-scale nanoparticle arrays for sensing applications," *ACS nano* 5(6), 4843–4849 (2011).
- [10] Nürnberger, P., Reinhardt, H., Kim, H.-C., Yang, F., Peppler, K., Janek, J. and Hampp, N., "Influence of substrate microcrystallinity on the orientation of laser-induced periodic surface structures," *Journal of Applied Physics* 118(13), 134306 (2015).
- [11] Reinhardt, H., Bucker, K., Yang, F., Nürnberger, P. and Hampp, N. A., "Highly Dynamic Alloying and Dealloying in the Model System Gold–Silicon (AuSi)," *J. Phys. Chem. C* 119(10), 5462–5466 (2015).

- [12] Durbach, S., Krauss, F. T., Hoffmann, M., Lehmann, V., Reinhardt, H., Sundermeyer, J. and Hampp, N., "Laser-Driven One- and Two-Dimensional Subwavelength Periodic Patterning of Thin Films Made of a Metal-Organic MoS₂ Precursor," *ACS nano* (2022).
- [13] Cui, J., Nogales, A., Ezquerro, T. A. and Rebolgar, E., "Influence of substrate and film thickness on polymer LIPSS formation," *Applied Surface Science* 394, 125–131 (2017).
- [14] Gräf, S., Kunz, C. and Müller, F. A., "Formation and Properties of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Different Glasses," *Materials (Basel, Switzerland)* 10(8) (2017).
- [15] Durbach, S. and Hampp, N., "Generation of 2D-arrays of anisotropically shaped nanoparticles by nanosecond laser-induced periodic surface patterning," *Applied Surface Science* 556, 149803 (2021).
- [16] van der Poel, S., Mezera, M., Römer, G.-w., Vries, E. de and Matthews, D., "Fabricating Laser-Induced Periodic Surface Structures on Medical Grade Cobalt–Chromium–Molybdenum. Tribological, Wetting and Leaching Properties," *Lubricants* 7(8), 70 (2019).
- [17] Fraggelakis, F., Mincuzzi, G., Lopez, J., Manck-Hönninger, I. and Kling, R., "Controlling 2D laser nano structuring over large area with double femtosecond pulses," *Applied Surface Science* 470, 677–686 (2019).
- [18] Giannuzzi, G., Gaudioso, C., Di Mundo, R., Mirengi, L., Fraggelakis, F., Kling, R., Lugarà, P. M. and Ancona, A., "Short and long term surface chemistry and wetting behaviour of stainless steel with 1D and 2D periodic structures induced by bursts of femtosecond laser pulses," *Applied Surface Science* 494, 1055–1065 (2019).
- [19] Bonse, J. and Gräf, S., "Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures," *Laser & Photonics Reviews* 14(10), 2000215 (2020).
- [20] Reinhardt, H. M., Bucker, K. and Hampp, N. A., "Directed assembly of gold nanowires on silicon via reorganization and simultaneous fusion of randomly distributed gold nanoparticles," *Optics express* 23(9), 11965–11974 (2015).
- [21] Durbach, S. and Hampp, N., "Scan direction of circularly polarized laser beam determines the orientation of laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) on silicon," *Appl. Phys. Lett.* 121(25), 251601 (2022).
- [22] Ruffino, F. and Grimaldi, M. G., "Nanostructuring of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations. A Review," *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 9(8) (2019).
- [23] Henley, S. J., Carey, J. D. and Silva, S. R. P., "Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-oxide films," *Phys. Rev. B* 72(19), 277 (2005).
- [24] Subramanian, P. R. and Perepezko, J. H., "The Ag-Cu (silver-copper) system," *JPE* 14(1), 62–75 (1993).
- [25] Gierlotka, W. and Chen, S.-w., "Thermodynamic descriptions of the Cu–Zn system," *J. Mater. Res.* 23(1), 258–263 (2008).
- [26] Miettinen, J., "Thermodynamic description of the Cu–Fe–Zn system," *Calphad* 32(3), 514–519 (2008).
- [27] Weast, R. C. (ed.), [CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. Electrochemical Series], CRC Pr, Boca Raton (1986).

6. Anhang

6.1 Erklärung zur vorliegenden Dissertation

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Laserstimulierte Selbstorganisation in einfachen und komplexen Dünnschichtsystemen

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Ort/Datum

Unterschrift (Vor- und Nachname)

6.2 Erklärung zur kumulativen Dissertation

Ich versichere, dass die im kumulativen Teil der Dissertation mit dem Titel:

Laserstimulierte Selbstorganisation in einfachen und komplexen Dünnschichtsystemen

aufgeführten Anteile der Autoren an den verfassten Publikationen und Manuskripten korrekt und vollständig dargelegt sind.

Der kumulative Teil umfasst die Kapitel: **3 & 5**

Marburg den _____

Unterschrift Doktorand/in

Name: Sebastien Durbach

Unterschrift Betreuer/in

Name: Prof. Dr. Norbert Hampp

6.3 Wissenschaftlicher Werdegang

- 06/2019 - 06/2023 Promotionsstudium am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg bei Herrn Prof. Dr. Norbert Hampf
Titel der Dissertation:
„Laserstimulierte Selbstorganisation in einfachen und komplexen Dünnschichtsystemen“
Abschluss: **Doctor rerum naturalium**
Abschlussnote: 1,0 (Summa cum laude)
- 10/2016 - 04/2019 Masterstudiengang Chemie an der Philipps-Universität Marburg
Titel der Masterthesis:
„LIPSS-Erzeugung unter zirkularer Polarisation“
Abschluss: **Master of Science**
Abschlussnote: 1,1
- 10/2013 - 09/2016 Bachelorstudiengang Chemie an der Philipps-Universität Marburg
Titel der Bachelorthesis:
„Größenselektive Darstellung von *nc*-NiCo₂O₄ mittels Top-Down- und Bottom-Up-Ansatz zur systematischen Untersuchung struktureller Kenngrößen“
Abschluss: **Bachelor of Science**
Abschlussnote: 2,1

6.4 Danksagungen

Prof. Dr. Hampp. Danke für das Ermöglichen dieser Arbeit. Dazu gehören die konstruktiven Diskussionen, die Unterstützung beim Lösen wissenschaftlicher Fragestellungen und alles was ich darüber hinaus von Ihnen lernen durfte. Ich bedanke mich insbesondere für Ihr Vertrauen und Ihre gute Zusammenarbeit, welche mir eine möglichst eigenständige Bearbeitung meiner Projekte ermöglichte, ohne dass es mir dabei an Betreuung gemangelt hat.

Prof. Dr. Koch. Danke für das Erstellen des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Tallarek. Danke für den Beisitz in der Prüfungskommission.

Dr. habil. Hendrik Reinhardt. Danke für dein prägendes Mentoring am Anfang meiner Arbeit. Dies gilt nicht nur für den wissenschaftlichen Bereich, sondern auch für alle weiteren Lebensweisheiten.

Dr. Michael Dasbach. Danke dafür, dass du sowohl Kollege als auch Freund für mich warst. Danke weiterhin für die hilfreichen Diskussionen und die gelassene Atmosphäre im Büro.

Dr. Frank Noll. Danke für die Zusammenarbeit und Hilfe bei allen Mikroskopie Arten.

Nima Heidary. Danke für die nie endende persönliche Unterstützung und Motivation.

Sebastian Inacker. Danke für das Teilen der wissenschaftlichen Höhen und Tiefen bei den gemeinsamen Mittagessen. Und das Teilen einiger Getränke nach getaner Arbeit.

Philipp Kahler. Danke für die Unterstützung inner- und außerhalb des Labors.

Falk Krauß, Mehran Amanpur, Viktor Lehmann, Ziria Herdegen, Hendrik Kilian, Lars Schniedermeyer und Anna Marx. Danke für die in euren Praktika generierten Ergebnisse und die heitere Stimmung im Büro.

Der gesamten Arbeitsgruppe Hampp. Danke für die ausgelassene Atmosphäre und die tollen Jahre.

Meiner Familie. Danke für alle Unterstützung die mir von euch zu Teil wurde.

Dr. Janika Hochstraßer. Danke für die unerschöpfliche Quelle der Unterstützung. Trotz meiner teils sturen Verbissenheit an den einen und dem Verdruss an anderen Tagen, welche diese Arbeit so mit sich gebracht haben. Vielen Dank für das Zuhause, welches du für mich in unserer Wohnung geschaffen hast. (Trotz der ganzen Ratten)

6.5 Abkürzungsverzeichnis

0D	Nulldimensional
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Abb.	Abbildung
AFM	<i>Atomic force microscope</i>
cw	<i>Continuous wave</i>
DLOA	<i>Dispersion of LIPSS orientation angle</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray</i>
eNP	<i>Exposed nanoparticle</i>
FDTD	<i>Finite difference time domain</i>
FFT	<i>Fast fourier transformation</i>
FIB	<i>Focused ion beam</i>
fs	Femtosekunden
hc-2D-LIPSS	<i>Honeycomblike 2D-LIPSS</i>
HSFL	<i>High spatial frequency LIPSS</i>
lin.	<i>Linear</i>
LIPSS	<i>Laser-induced periodic surface structures</i>
LSFL	<i>Low spatial frequency LIPSS</i>
MoC	[Mo ₂ S ₄ (S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₂]
MOVCD	<i>Metal organic chemical vapor deposition</i>
na-2D-LIPSS	<i>Nanoarray 2D-LIPSS</i>
NB	<i>Nanobelt</i>
NR	<i>Nanorod</i>
ns	Nanosekunden
NW	<i>Nanowire</i>
PBS	<i>Polarized beam splitter</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>
PLiD	<i>Pulsed laser-induced dewetting</i>
pNP	<i>Passivated nanoparticle</i>
ps	Pikosekunden
RR	<i>Radiation remnants</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
SEW	<i>Surface electromagnetic waves</i>
SPP	<i>Surface plasmon polariton</i>
t-CVD	<i>Thermal chemical vapor deposition</i>
TM	Transversal-magnetisch
VLS	<i>Vapour liquid solid</i>
VS	<i>Vapour solid</i>
μs	Mikrosekunden

6.6 Literaturverzeichnis

- [1] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, New York, NY **2007**.
- [2] L. Pedrotti *et al.*, *Optik: Eine Einführung*, Prentice Hall, München, London, Mexiko, New York, Singapur, Sydney, Toronto **1996**.
- [3] D. Halliday *et al.*, *Halliday Physik*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [4] G. K. P. Ramanandan *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 374003.
- [5] M. V. Shugaev, *et al.*, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 960.
- [6] S. K. Sundaram, E. Mazur, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 217.
- [7] E. Kaselouris *et al.*, *J. Multiscale Modelling* **2013**, *05*, 1330001.
- [8] X. Li, Y. Guan, *Nanotechnology and Precision Engineering* **2020**, *3*, 105.
- [9] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *Nanomaterials* **2019**, *9*.
- [10] F. Ruffino *et al.*, *Mater. Lett.* **2012**, *84*, 27.
- [11] Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *s1-10*, 4.
- [12] J. Trice *et al.*, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*.
- [13] S. J. Henley *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4035.
- [14] S. J. Henley, J. D. Carey, S. R. P. Silva, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*.
- [15] F. A. Müller *et al.*, *Materials* **2016**, *9*.
- [16] J. Bonse *et al.*, *Materials* **2018**, *11*.
- [17] H. Liu *et al.*, *APL Photonics* **2019**, *4*, 51101.
- [18] J. Bonse, S. Gräf, *Laser & Photonics Rev.* **2020**, *14*, 2000215.
- [19] J. E. Sipe *et al.*, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 1141.
- [20] H. M. van Driel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1955.
- [21] J. E. Sipe *et al.*, *Can. J. Phys.* **1985**, *63*, 104.
- [22] J. Bonse *et al.*, *J. Laser Appl.* **2012**, *24*, 42006.
- [23] S. Baudach *et al.*, *App. Phys. A* **1999**, *69*, S395-S398.
- [24] J. Reif *et al.*, *Appl. Phys. A* **2008**, *92*, 1019.
- [25] M. Zhou *et al.*, *Appl. Phys. A* **2009**, *94*, 571.
- [26] J. Bonse, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 104910.
- [27] S. Höhm *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 14901.
- [28] C. Florian *et al.*, *J. Laser Appl.* **2020**, *32*, 22063.
- [29] F. Garrelie *et al.*, *Opt. express* **2011**, *19*, 9035.
- [30] S. A. Akhmanov *et al.*, *Sov. Phys. Usp.* **1985**, *28*, 1084.
- [31] K. Yee, *IEEE Trans. Antennas Propagat.* **1966**, *14*, 302.

- [32] C. Florian *et al.*, *Nanomaterials* **2020**, *10*.
- [33] J. Z. P. Skolski *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 103102.
- [34] J.-L. Déziel *et al.*, *Phys. Status Solidi C* **2016**, *13*, 121.
- [35] H. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 245430.
- [36] A. Rudenko *et al.*, *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 235412.
- [37] A. Rudenko *et al.*, *Acta Materialia* **2020**, *194*, 93.
- [38] S. Gräf *et al.*, *Materials* **2018**, *11*, 1340.
- [39] G. D. Tsibidis *et al.*, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 081305(R).
- [40] Q. Liu *et al.*, *Opt. express* **2018**, *26*, 11718.
- [41] G. Giannuzzi *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *494*, 1055.
- [42] F. Fraggelakis *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 677.
- [43] S. Durbach, N. Hampp, *App. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149803.
- [44] S. van der Poel *et al.*, *Lubricants* **2019**, *7*, 70.
- [45] J.-M. Romano *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 162.
- [46] S. Durbach, N. Hampp, *Appl. Phys. Lett.* **2022**, *121*, 251601.
- [47] A. Thess, M. Bestehorn, *Phys. Rev. E.* **1995**, *52*, 6358.
- [48] Z. A. Lewicka *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *263*, 24.
- [49] R. Georgekutty *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13563.
- [50] S. V. Gudkov *et al.*, *Front. Phys.* **2021**, *9*.
- [51] T. Wang *et al.*, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7552.
- [52] C. Klingshirn *et al.*, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 115203.
- [53] Z. L. Wang, J. Song, *Science* **2006**, *312*, 242.
- [54] D. K. Sharma *et al.*, *Materials Today: Proceedings* **2022**, *49*, 3028.
- [55] P. X. Gao *et al.*, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 67.
- [56] Z. L. Wang, *Materials Today* **2004**, *7*, 26.
- [57] V. A. Fonoberov, A. A. Balandin, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2006**, *1*, 19.
- [58] Y. J. Lu *et al.*, in *Nanoscale Semiconductor Lasers*, Elsevier **2019**, p. 75.
- [59] A. Kumar *et al.*, *Int. J. Nanosci.* **2011**, *10*, 761.
- [60] A. Z. Sadek *et al.*, *IEEE Sensors J.* **2007**, *7*, 919.
- [61] L. Qin *et al.*, *Materials* **2021**, *14*, 4083.
- [62] Q. Cheng, K. Ostrikov, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3455.
- [63] G. Burshtein *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15424.
- [64] A. Galdámez-Martinez *et al.*, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 857.
- [65] J.-H. Park *et al.*, *J. Cryst. Growth* **2005**, *280*, 161.

- [66] Y. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13114.
- [67] G. Perillat-Merceroz *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *209*, 12034.
- [68] T. Cunzhu, C. Jagadish (Ed.), *Nanoscale Semiconductor Lasers*, Elsevier **2019**.
- [69] A. Wibowo *et al.*, *RSC advances* **2020**, *10*, 42838.
- [70] L. Zhao *et al.*, *Sci. China Technol. Sci.* **2020**, *63*, 668.
- [71] V. Fra *et al.*, *Nanotechnology* **2020**, *31*, 374001.
- [72] R. J. H. Morris *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 898.
- [73] N. S. Ramgir *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10323.
- [74] Y. Zhao *et al.*, *Phys Lett. A* **2016**, *380*, 3993.
- [75] P. Nguyen *et al.*, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 651.
- [76] S. Durbach *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *622*, 156927.
- [77] R. Sreedharan *et al.*, *ACS omega* **2021**, *6*, 23826.
- [78] R. C. Weast (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data: Electrochemical Series*, CRC Pr, Boca Raton **1986**.
- [79] S. Durbach *et al.*, *ACS nano* **2022**, *16*, 10412-10421.
- [80] S. Durbach *et al.*, *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1258.
- [81] S. Durbach, N. A. Hampp, *Proc. SPIE* **2023**, *12436*, 124360M.