Universität Rostock

Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Lehrstuhl für Mikrofluidik

Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr.-Ing. Hermann Seitz

# Einfluss der Femtosekundenlaserbearbeitung auf die physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von TiAl6V4

Publikationsbasierte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Georg Schnell M.Sc. aus Rostock

geb. am 17.06.1989 in Ueckermünde

Rostock, den 29.06.2021

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00003449

Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

Gutachter:
Prof. Seitz, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
Prof. Henkel, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Jahr der Einreichung:
2021
Jahr der Verteidigung:
2021

# ABSTRACT

Title: Effect of femtosecond laser processing on the physical and chemical surface properties of Ti6Al4V

The field of ultra-short pulse laser processing has received a lot of research attention in recent years. Due to the ability to realize self-organized nano- and microstructures and highly precise laser-inscribed microstructures it is possible to initiate desired surface properties in a fast processing time, which can be used in design for biomimetic surfaces and secondary surface effects. But fundamental studies on the effect of femtosecond laser processing on the physical and chemical properties of the near-surface layers of Ti6Al4V are still rare. Moreover, it is particularly striking that investigations with non-stationary laser irradiation are limited. In contrast, non-stationary experiments and an effective scanning strategy are increasingly important in developing even faster-scanning systems, high laser pulse repetition rates, and the desire to transfer small-scale laboratory experiments to large areas.

The present thesis investigates the effect of femtosecond laser processing on the physical and chemical surface properties of Ti6Al4V. Emphasis was placed on the effect of scanning strategies to produce self-organized nano- and microstructures in addition to the realization of laser-inscribed microstructures. The investigations analyze the characteristics of the near-surface layers and the interface of the material as a function of the laser processing strategies and the energy input. The effect of cleaning and storage on the chemical and physical properties of the laser structured surfaces were analyzed since both postprocessing methods are crucial for secondary effects but insufficiently considered in the literature. In addition, biological correlation (cell reactions) to the physical and chemical properties of the laser-structured surfaces were investigated. The surface topographies were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). The chemical composition of the interface and near-surface layers after laser processing was determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). X-ray diffraction (XRD) studies further enable the determination of the phase composition of the near-surface layers of the material after femtosecond laser processing. Static contact angle (SCA) analyses were used to characterize the wetting behavior of the laser-structured surfaces. Furthermore, in vitro experiments with human MG-63 cells were performed to investigate correlations between cell responses, surface topography, and wetting on laser structured surfaces.

It has been found that suitable laser scanning strategies allow tailoring physical and chemical features of laser-inscribed microstructures and self-organized nano- and microstructures. It could be demonstrated that the settings for the pulse and line overlap are of essential importance for the formation, morphology and chemistry of self-organized structures on the Ti6Al4V alloy. The results show that a small spatial distance between successive pulses with high repetition rates leads to pronounced heat accumulation during laser irradiation and to considerable microstructural changes and melt formation. Therefore, the growth mechanism of microstructures is dominated by heat-driven phenomena depending on the fluence. Whereas a high scanning line overlap leads primally to preferential valley ablation in sense of a “cold ablation”. Furthermore,

it could be demonstrated that the cleaning with solvents has a significant effect on the wetting properties of a laser-structured Ti6Al4V surface and the adsorption of organic groups. The findings reveal that cleaning with different solvents of laser structured surfaces must be considered for all correlations between chemical and physical properties of laser structured surfaces and secondary effects. With this knowledge, an essential contribution is given to the scientific community using laser structured surfaces in technical applications since misleading correlations between surface properties and secondary surface effects can be avoided. As part of the investigations into the change of surface wetting by laser structuring, anisotropic effects were also analyzed. The results revealed that the fs-laserprocessing can be used to initiate a strong directional wetting behavior on Ti6Al4V surfaces. Such structures are particularly interesting for biomimetic surfaces, which in this way could regulate fluid transport. For the translation into a concrete application example, final investigations were carried out regarding the adhesion of MG-63 cells on micro- and nanostructured surfaces. In this context, the investigations indicate a significant correlation between topographic surface features and adhesion of MG-63 cell, in contrary no correlation could be demonstrated between the cell adhesion and the wetting state of a surface. However, the investigations demonstrate the significance of nano- and microstructured Ti6Al4V surfaces for the use on implants.

In summary, this thesis serves to improve the understanding of the effect of different scanning strategies on the physical and chemical properties of Ti6Al4V and to successfully utilize femtosecond laser processing for tailoring surfaces with unique physical and chemical properties. The findings help to transfer small-scale laboratory experiments to large-scale surfaces in the course of the current development of more powerful systems, thus improving femtosecond laser technology's status.

# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Ich versichere, dass die vorgelegte Dissertation noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorlag.

Rostock, den 29.06.2021

Georg Schnell

# DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation habe ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Mikrofluidik der Universität Rostock verfasst. Ganz besonderer Dank gilt daher dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Seitz, der mich von der Einstellung bis hin zur fertigen Promotionsarbeit mit voller Unterstützung, wissenschaftlichem Know-how und Ehrgeiz begleitete.

Die Veröffentlichungen wurden in Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock, durchgeführt, wodurch ich besonders Herrn Dr. Stephan Bartling und Herrn Dr. Henrik Lund für die sehr konstruktive Zusammenarbeit danken möchte. Für die chemischen Analysen und die methodische Unterstützung möchte ich mich weiterhin bei Herrn Dr. Armin Springer vom Elektronmikroskopischen Zentrum und Herrn Volkmar Senz vom Institut für Biomedizinische Technik der Universitätsmedizin Rostock bedanken. Ebenfalls gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Barbara Nebe und Frau Dr. Susanne Stählke für die durchgeführten zellbiologischen Untersuchungen.

Vom Team des Lehrstuhls Mikrofluidik möchte ich besonders meinem Kollegen und Freund Christian Polley danken, der auch in scheinbar aussichtslosen Fragestellungen und komplizierten Zusammenhängen Motivation und Anregungen schaffte.

Meinen Eltern Beate und Dieter Schnell danke ich für die großartige Leistung, so gute Eltern und Großeltern zu sein.

Abschließend möchte ich mich bei meiner geliebten Freundin Marie bedanken, die mir stets ein offenes Ohr schenkte und mir in jedem Lebensschritt zur Seite steht.

´N beten Grütz ünner de Mütz is veel nütz,
aver ´n groot Hard ünner de West, dat is best!
(Plattdeutsche Weisheit)

## Inhaltsverzeichnis

**Abstract** ..... **3**

**Eidesstattliche Erklärung** ..... **5**

**Danksagung** ..... **6**

**Inhaltsverzeichnis** ..... **I**

**Abbildungsverzeichnis** ..... **III**

**Tabellenverzeichnis** ..... **VII**

**Abkürzungen** ..... **VIII**

**1. Einleitung** ..... **1**

**1.1. Hintergrund** ..... **1**

**1.2. Motivation und Zielstellung der Studien** ..... **2**

**2. Theoretische Grundlagen** ..... **6**

**2.1. Werkstoffkunde: Titan und die Titanlegierung TiAl6V4** ..... **6**

2.1.1. Metallurgie und Metallografie ..... 6

2.1.2. Rolle von Legierungs-, Begleitelementen und Wärmebehandlung auf die Phasenformation ..... 8

2.1.3. Klassifizierung von Titanlegierungen ..... 10

2.1.4. Bildung der Passivierungsschicht ..... 11

2.1.5. Physikalische Eigenschaften und Applikationen ..... 12

**2.2. Verfahren zur Oberflächenmodifikation und -funktionalisierung von Titan und TiAl6V4** ..... **13**

2.2.1. Konventionelle Verfahren ..... 13

2.2.2. Laserbearbeitung mit kurzen und ultrakurzen Pulsen ..... 14

**2.3. Wechselwirkung fs-Laserlicht-Material** ..... **15**

2.3.1. Ablationsprozess ..... 15

2.3.2. Entstehung selbstorganisierter Nano- und Mikrostrukturen ..... 20

**2.4. Benetzungsverhalten** ..... **27**

2.4.1. Benetzung in der Natur und Bionik ..... 27

2.4.2. Oberflächenspannung und Kontaktwinkel ..... 28

2.4.3. Benetzungsmodelle und -zustände ..... 32

2.4.4. Kapillareffekt....34
2.4.5. Praktische Ermittlung Kontaktwinkel....35

**2.5. Laserbearbeitung zur Benetzungssteuerung und Surface Ageing....36**

**3. Ergebnisse und Diskussion....41**

**3.1. Studie 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen....41**

**3.2. Studie 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen....43**

**3.3. Studie 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen....45**

**3.4. Studie 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen....47**

**3.5. Studie 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen....49**

**4. Zusammenfassung....52**

**Literaturverzeichnis....IX**

**Publikationen....XXX**

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Ultrakurzpulslaser und Titan bis zum Jahr 2020. Verwendete Suchkriterien „femtosecond“ oder “picosecond“ und “laser” und „titanium” in „Article title, Abstract, Keywords“. Stand 07.06.2021 ..... 2
Abbildung 2: Schliffbilder von nadelförmigem Martensit der Legierung TiAl6V4 nach dem Abschrecken aus der β-Phase. (links) Lichtmikroskop-Aufnahme, (rechts) TEM-Aufnahme. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von Lütjering, G. aus [20], die Erlaubnis wurde über das Copyright Clearance Center, Inc. erteilt. ..... 7
Abbildung 3: Schliffbilder von lamellarer α-β-Phase der Legierung TiAl6V4 nach dem langsamen Abkühlen aus der β-Phase. (links) Lichtmikroskop-Aufnahme, (rechts) TEM-Aufnahme. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von Lütjering, G. aus [20], die Erlaubnis wurde über das Copyright Clearance Center, Inc. erteilt. ..... 8
Abbildung 4: Schematisch dargestellte Auswirkungen von Legierungs- und Begleitelementen auf die Umwandlungstemperatur von verschiedenen Phasen. (a) Auswirkungen von α-Stabilisatoren, (b) Auswirkungen von isomorphen β-Stabilisatoren, (c) Auswirkungen von eutektoiden β-Stabilisatoren (d) Neutrale chemische Elemente. Eigene Darstellung nach [14,20]. ..... 9
Abbildung 5: Mögliche Einteilung von Titan und Titanlegierungen anhand eines Temperatur-%-Stabilisator-Diagramms. Die Kurve $M_S$ bezeichnet die Martensit-Starttemperatur. Eigene Darstellung nach [20,25]. ..... 11
Abbildung 6: Wechselwirkungen Laserlicht-Material und Ablationsprozess bei der Bearbeitung mit Kurz- und Ultrakurzpulslasern von Metallen. (a) Wechselwirkungen zwischen Laserlicht, Elektronen bzw. Atomgitter bei der Bearbeitung mit unterschiedlicher Pulslängen. An die Interaktionen schließen die Ablation bzw. die Formation von Nano- und Mikrostrukturen an. (b) Schematische Darstellung der Ablation bei Multipuls-Anwendungen. Abänderung und deutsche Fassung nach Schnell et al. [109], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2021). Vgl. [104,106]. ..... 16
Abbildung 7: Darstellung zur Erläuterung der Energieerhöhung von Elektronen durch Photoionisation, durch inverse Bremsstrahlung sowie durch Stoßionisation, die zum Avalanche-Prozess führen. Eigene Darstellung nach [115]. ..... 19
Abbildung 8: Darstellung des Laserintensitätsprofils in Abhängigkeit der Fluenz und des Strahlradius. Eigene Darstellung nach [142]. ..... 21
Abbildung 9: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Titanoberflächen mit steigender Anzahl an Pulsen unter stationären Bedingungen. (a-l) 1, 5, 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 500, 750 beziehungsweise 1000 Pulse. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus “Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation”, Oliveira et al. [144], Copyright 2009, mit Genehmigung von Elsevier. ..... 22

Abbildung 10: Schematischer Ablauf der Formation von FLIPSS (links) und REM (Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen von FLIPSS auf Titan bei der Laserbearbeitung in der Luft mit zunehmender Pulsanzahl. (a) Referenzoberfläche, (b,c,d) Oberfläche nach 2, 10 beziehungsweise 40 Pulsen. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus “Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications”, Guo et al. [106], Copyright 2012, mit Genehmigung von WILEY. ..... 23
Abbildung 11: Formation von Mikrostrukturen in Abhängigkeit der Entstehungsphasen. (a) BSG (Below Surface Growth Mounds)- und (b) ASG-(Above Surface Growth Mounds)-Mounds. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von [168]. © The Optical Society. ..... 25
Abbildung 12: Beispiele für biomimetische Anwendungen in der Technik. (a-f) Janus Sheets mit hydrophiler/hydrophoben Eigenschaften, abgeleitet aus dem Blatt der Lotuspflanze. Die technische Anwendung wurde bei einem Schiffchen mit superhydrophiler Unterseite und superhydrophober Oberseite demonstriert mit dem Ergebnis, dass das Schiffchen im Vergleich zur Referenz besser an der Wasseroberfläche haftet und senkrecht einen Wasserfall hinuntergleiten kann (g-l). Membranen zum Wasser-Harvesting, inspiriert durch den Namibischen Wüstenkäfer. (m-r) Anisotroper Flüssigkeitstransport in mikrostrukturierten Spiralen, die Analogien aus der Oberfläche von Kannenpflanzen nutzen. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus “Bioinspired surface with special wettability for liquid transportation and separation.”, Yue et al. [211], Copyright 2020, mit Genehmigung von Elsevier. ..... 28
Abbildung 13: Das wohl gängigste Grenzflächenphänomen: Die Benetzung einer Festkörperoberfläche einer Flüssigkeit in der Gasphase.(**a-c**) Vollständige, partielle beziehungsweise unvollständige Benetzung einer Oberfläche. (**d**) Darstellung der Drei-Phasen-Kontaktlinie (TCL) und des Kontaktwinkels (auch (scheinbarer) Gleichgewichtskontaktwinkel). (**e**) Schematischer Vergleich zwischen dem fortschreitenden (advancing), dem zurückschreitenden (receding) und dem Gleichgewichtskontaktwinkel ..... 30
Abbildung 14: Einteilung des Benetzungsverhaltens anhand des entstehenden Kontaktwinkels $\theta$ im Drei-Phasen-Tripelpunkt. (a-f) Superhydrophile, hydrophobe, neutrale, hydrophobe, ultrahydrophobe und superhydrophobe Benetzung einer Festkörperoberfläche. ..... 31
Abbildung 15: Gängige Benetzungszustände auf Festkörperoberflächen. (a-e) Wenzel, Cassie-Baxter, Hemi-Wicking, Petal-Effekt und Lotus-Effekt ..... 33
Abbildung 16: Pinning-Effekte hervorgerufen durch Inhomogenitäten der Oberfläche. (a-b) Eine Veränderung der Oberflächenenergie kann zur Vergrößerung oder Verkleinerung des Kontaktwinkels führen. (c-d) Ein topografische Effekt oder eine veränderte Rauheit entlang der TCL kann ebenfalls den Kontaktwinkel beeinflussen. ..... 34
Abbildung 17: Darstellung zur Veranschaulichung der Kapillarität. (a) Eine hydrophobe Benetzung führt zu einem nach außen gerichteten Krümmungsradius zwischen

zwei Kapillarbrücken und zu der Ausbildung eines Überdrucks im Tropfen. (b) Eine hydrophile Benetzung führt zu einem nach innen gerichteten Krümmungsradius zwischen zwei Kapillarbrücken und zu der Ausbildung eines Unterdrucks im Tropfen. ....35
Abbildung 18: Beschreibung des Tropfenprofils durch die Young-Laplace-Gleichung in der Software SCA 20_U (Version 2, 2010, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany). Die Krümmung des Tropfenprofils ist vom hydrostatischen Druck abhängig. Der Young-Laplace-Fit ermittelt mittels numerischer Analyse die höhenabhängigen Parameter aus den Datenpunkten der Tropfenkontur und fitted die Form des Tropfens über diese Annäherung. Der Schnittpunkt der Annäherung mit der Basislinie definiert den TCL-Punkt. ....36
Abbildung 19: Anzahl an Veröffentlichungen zum Thema Laser und Benetzung bis zum Jahr 2020. Verwendete Suchkriterien „Laser“ + „Wetting“ in „Article title, Abstract, Keywords“. Stand 07.06.2021.....37
Abbildung 20: Bildung von selbst-organisierten Nano- und Mikrostrukturen bei einem Pulsüberlapp (PO) von 50 % und LO von 80 % mit zunehmender Laserfluenz *F*. Die y-Achse gibt die Scanrichtung für den PO an. Die x-Achse gibt die Richtung an, in die der Bahnüberlapp zugestellt wurde. (a) FLIPSS, $\lambda 1 = 0{,}859 \pm 0{,}056$ µm, Maßstabsbalken 10 µm, im Detail 1 µm. (b) Micrometric Ripple, $\lambda 2 = 5{,}038 \pm 0{,}829$ µm, Maßstabsbalken 10 µm. (c,d) Micro-Crater, Maßstabsbalken 10 µm. (e) Pillared Microstructures, Maßstabsbalken 10 µm. Nach Schnell et al. [283], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020). .....41
Abbildung 21: Grafische Zusammenfassung der Studie 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen. (**a**) Darstellung der Scanstrategie mit Definition des Pulsüberlapps (PO) und des Bahnüberlapps (LO). (**b** + **c**) Exemplarische Höhenprofile in x-Richtung für verschiedene POs und LOs (40%, 70% und 90%). Ein hoher PO führt bei hohen Fluenzen zur effizienten Rauheitsmodifikation. Ein hoher LO bewirkt eine homogene Verteilung von Nanostrukturen mit geringer Welligkeit bei niedrigen Fluenzen. Modifiziert nach Schnell el al. [283], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020). .....42
Abbildung 22: Grafische Zusammenfassung der Studie 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen. Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Wärmeakkumulation bei der Bearbeitung mit hohen Laserrepetitionsraten auf die Ausbildung und Morphologie der selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen in Abhängigkeit von der Scanstrategie. Die Bearbeitung mit unterschiedlichen Scanstrategien führt dabei zu einer unterschiedlichen Dynamik der Wachstumsmechanismen von

selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen. Es ist zu erkennen, dass ein PO von 90 % zum dominierenden Vapour-Liquid-Solid (VLS) Wachstum führt. Hingegen bewirkt ein LO von 90 % bei äquivalenten Energieeintrag zur überwiegenden Bildung von selbstorganisierten Mikrostrukturen durch den Mechanismus der Preferential Valley Ablation (PVA). Nach Schnell el al. [109], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2021). ..... 44

Abbildung 23: Grafische Zusammenfassung der Studie 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen. Eine Reinigung der strukturierten Flächen führt zur Beeinflussung der chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften. Bilder von dispensierten Tropfen auf strukturierten Oberflächen zeigen beispielhaft die Veränderung der Benetzung in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und der Lagerung an Luft auf (oben Reinigung mit Isopropanol, unten Reinigung mit Hexan). Nach Schnell el al. [284], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020). ..... 46

Abbildung 24: Grafische Zusammenfassung der Studie 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen. Die deterministischen Oberflächen weisen ein stark anisotropes Benetzungsverhalten in Abhängigkeit der Stegbreite auf. Alle deterministischen Oberflächen zeigen eine ausgeprägte Kontaktwinkeländerung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer auf. Nach Schnell el al. [285], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019). ..... 48

Abbildung 25: Grafische Zusammenfassung der Studie 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen. Das Wachstum humaner MG-63-Osteoblasten ist abhängig von der Nano-/Mikrostrukturierung auf der Titanlegierung. Mikrostrukturen mit einem ausgeprägten Säulenprofil (Micro) bewirkten eine deutliche Beeinträchtigung der Zelladhäsion und -ausbreitung. Die zelluläre Reaktion korreliert gut mit der Topologie (Größe und Form) der Nano-/Mikrotextur, aber nicht mit der Benetzbarkeit. Nach Schnell el al. [286], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019). ..... 50

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung TiAl6V4. Vgl. DIN 17851 (zurückgezogen) [26] oder DIN EN ISO 5832-3 [27]. ..... 11
Tabelle 2: Vergleichstabelle einiger mechanischer Eigenschaften von Titan und der Titan Legierung TiAl6V4 gegenüber anderen häufig verwendeten Werkstoffen. Vgl. [12–15,20,22,34]..... 12

# ABKÜRZUNGEN

| | |
|---|---|
| ASG | Above Surface Growth |
| BSG | Below Surface Growth |
| CLSM | Confocal Laser Scanning Microscopy |
| CVD | Chemical Vapor Depostion |
| DAFI | Droplet Adhesion Force Instrument |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DLIP | Direct Laser Interference Pattering |
| DNA | Deoxyribonucleic Acid |
| EDX | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| FLIPSS | Femtosecond Induced Laser Periodic Surface Structures |
| HDF | Human Dermal Fibroblast |
| HSFL | High-Spatial Frequency LIPSS |
| LIPSS | Laser Induced Periodic Surface Structures |
| LSFL | Low-Spatial Frequency LIPSS |
| MSC | Mesenchymal Stem Cell |
| PVD | Physical Vapour Depostion |
| RT | Raumtemperatur |
| SCA | Static Contact Angle |
| SEM (REM) | Scanning Electron Microscope (Rasterelektronenmikroskopie) |
| TCL | Triple-Phase Contact Line |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| UKP | Ultrakurzpuls |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |
| XRD | X-Ray-Diffraction |

Die physikalischen Einheiten werden nach dem Internationalen Einheitensystem (SI) abgekürzt.

Die chemischen Elemente werden nach dem Periodensystem der Elemente (PSE) abgekürzt.

# 1. EINLEITUNG

In diesem Kapitel werden die industrielle Bedeutung und die aktuelle wissenschaftliche Entwicklung zum Thema der Femtosekundenlaserbearbeitung auf Titan und Titanlegierungen erläutert. Die Bedeutung dieser Arbeit wird dabei im wissenschaftlichen Gesamtzusammenhang erörtert und die der Arbeit zugrundeliegenden Studien 1-5 werden in den wissenschaftlichen Diskurs eingeordnet.

## 1.1. Hintergrund

Titan und Titanlegierungen haben aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften eine große Bedeutung als Konstruktionsmaterial in verschiedenen Anwendungsbereichen wie der Luft- und Raumfahrt, der Automobiltechnik und der Medizin [1]. Aber nicht nur die mechanischen Eigenschaften haben dazu geführt, dass sich Titan-Werkstoffe in diesen Bereichen etabliert haben. Auch die chemische Eigenschaft des Titans, die zu einer raschen Bildung einer Passivierungsschicht an der Atmosphäre führt, hat eine wichtige Rolle in der Geschichte der Titan-Werkstoffe gespielt [2]. Neben den teilweise einzigartigen mechanischen und besonderen chemischen Eigenschaften der Titan-Werkstoffe gibt es allerdings eine Reihe von Schwachstellen, die insbesondere im Zusammenhang mit den teilweise unzureichenden mechanischen und biologischen Oberflächeneigenschaften des Titans und der Titanlegierungen stehen. Aus mechanischer Sicht sind es insbesondere die geringe Oberflächenhärte, der hohe Reibkoeffizient und das schlechte Abrasivverhalten der Titan-Werkstoffe [3,4]. Zusätzlich kommt es aus biologischer Sicht zu einer nur unzureichenden knöchernen Einheilung bei glatten Titanoberflächen, obwohl Titan unter anderem aufgrund seiner bioinerten Eigenschaft grundsätzliche als Knochenersatzmaterial prädestiniert ist [5]. Im Falle eines Knochenimplantats kann es durch diese technischen und biologischen Schwachstellen zu inflammatorischen Reaktionen aufgrund von Abriebpartikeln und ungenügender Osseointegration kommen. Als Folge treten Mikrobewegungen des Implantates bei Beanspruchungen auf, welche in letzter Konsequenz eine Implantat-Revision erforderlich machen [6].

Weitgehend herrscht hier der Konsens, dass eine hinreichende Optimierung der genannten Schwachstellen des Materials nur über eine Oberflächenfunktionalisierung möglich ist [7,8]. Da den Titan-Werkstoffen sowohl eine besonders hohe Bedeutung als Konstruktionswerkstoff für Biomaterialien als auch für andere Anwendungen zukommt und gleichzeitig hohe physikalische, chemische und biologische Anforderungen an die Oberfläche gestellt werden [9,10], wird ein enormer Forschungsaufwand zur Oberflächenmodifikation des Werkstoffs mit unterschiedlichsten Ansätzen betrieben. Die Ultrakurzpuls (UKP)-Lasertechnik stellt dabei eine höchst vielversprechende Methode dar, die durch die hohe Reproduzierbarkeit, die Strukturgenauigkeit sowie -auflösung, die Strukturvielfalt auch auf komplexen Werkstückgeometrien

und zu guter Letzt Umweltfreundlichkeit teilweise konventionelle Oberflächenmodifizierungsverfahren ablösen kann.

## 1.2. Motivation und Zielstellung der Studien

Aufgrund der fortwährenden technologischen Neuerungen bei der UKP-Laserbearbeitung werden ständig neue Beobachtungen gemacht und damit Anreize geschaffen, Phänomene genauer zu untersuchen und zu verstehen. Das Verständnis der Phänomene macht es möglich, die Technologie für die Modifizierung der physikalischen, chemischen und biologischen Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen zu nutzen und Produkte mit speziellen Features zu versehen. Die UKP-Lasertechnik genießt dabei eine außerordentlich hohe Aufmerksamkeit im Bereich der Oberflächenmodifikation, besonders im Fall von Titan und Titanlegierungen. Eine Recherche in der wissenschaftlichen Literaturdatenbank Scopus (www.scopus.com) mit den Suchbegriffen „femtosecond“ oder „picosecond“ und „laser“ und „titanium“ verdeutlicht den weltweit betriebenen wissenschaftlichen Aufwand. Trotz dieser sehr detaillierten Suchkriterien beläuft sich die Anzahl der Veröffentlichungen auf über 100 im Jahr 2020. Der ansteigende Verlauf lässt zudem den Eindruck entstehen, dass die wissenschaftliche Aufmerksamkeit zu dem Thema zumindest in den kommenden Jahren anhalten wird.

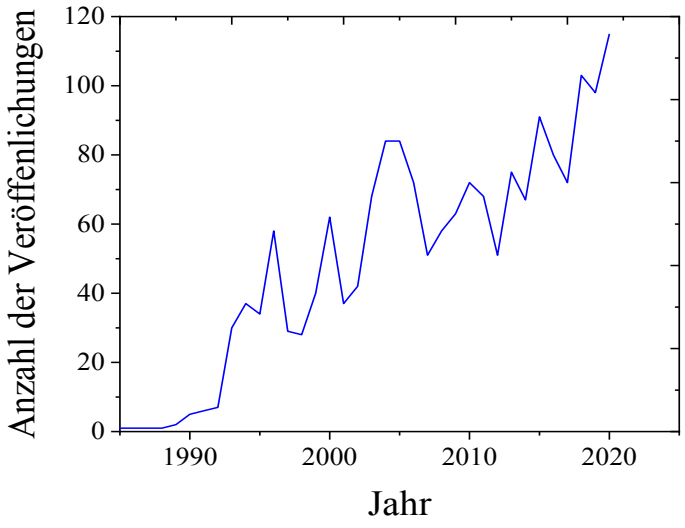



**Abbildung 1:** Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Ultrakurzpulslaser und Titan bis zum Jahr 2020. Verwendete Suchkriterien „femtosecond“ oder “picosecond“ und “laser” und „titanium” in „Article title, Abstract, Keywords“. Stand 07.06.2021.

Der stetige wissenschaftliche Fortschritt bei der angewandten Lasertechnik offenbart einerseits das hohe Potenzial der UKP-Laserbearbeitung, anderseits lässt der Technologiefortschritt den Wunsch aufkommen, kleinskalige Laborexperimente auf große Flächen zu übertragen, um das Potenzial der Technologie bestmöglich ausschöpfen zu können. Diese Arbeit stellt den Anspruch, wissenschaftliche Grundlagen zu physikalischen und chemischen Phänomenen zu schaffen, die durch die UKP-Laserbearbeitung auf TiAl6V4-Oberflächen hervorgerufen werden können. Die Entwicklung und Untersuchung von geeigneten Laserbearbeitungsstrategien

in dieser Arbeit ermöglichen es dabei, physikalische und chemische Eigenschaften von deterministischen Mikrostrukturen (Laser-Inscribed Microstructures) und selbstorganisierte Nano- und Mikrostrukturen (Self-Organized Nano- and Microstructures) maßzuschneidern und damit konkrete Erkenntnisse für eine effektive Laserbearbeitung auf großen Flächen abzuleiten. Ebenfalls wird gezeigt, dass eine anschließende Lagerung und Reinigung der strukturierten Oberflächen einen signifikanten Einfluss auf physikalische und chemische Wechselwirkungen nehmen. Damit wird einerseits eine wissenschaftliche Lücke geschlossen, anderseits wird die Relevanz für technische und biologische Anwendungen hervorgehoben. Im Folgenden werden die Forschungsinhalte und die Relevanz der Studien 1-5 komprimiert erläutert. Eine umfassende Beschreibung und Abgrenzung der Studien zum Stand der Technik ist in den einzelnen Studien im Kapitel Publikationen zu finden.

Die mit dem UKP-Laser erzeugbaren selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen weisen ähnliche Dimensionen und eine ähnliche Morphologie auf wie Oberflächen, die durch Jahrmillionen andauernder Evolution auf besonders angepassten Pflanzen und Tieren hervorgebracht wurden. Im Sinne der Bionik können somit durch Variation der Laserparametereinstellungen Strukturen erzeugt werden, die unter anderem (super-)hydrophile oder (super-)hydrophobe Benetzungseigenschaften einer Oberfläche hervorrufen können. Ebenfalls sind diese Strukturen besonders vielversprechend für die Implantatstrukturierung zur Verbesserung der Osseointegration, da das natürliche Umfeld der Zellen auch aus einem nano- und mikroskaligen Umfeld besteht und die Zellen darauf reagieren. Im Zuge der Entwicklung von ultraschnellen, hocheffizienten UKP-Laserbearbeitungen mit hohen Puls-Wiederholraten stellt die Laserscanstrategie ein wirkungsvolles Werkzeug zum Maßschneidern von Strukturdesigns für biomimetische Anwendungen dar, was in der Literatur allerdings bisher nicht oder nur unzureichend beschrieben wurde. Im Rahmen der STUDIE 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen wurde deshalb der Frage nachgegangen, welche Auswirkungen die Scanstrategie bei der Laserbearbeitung auf die Ausbildung von selbst-organisierten Nano- und Mikrostrukturen auf der Titanlegierung nimmt.

Die UKP-Technik wird geläufig als „kalter Prozess“ bezeichnet, und es wird darauf verwiesen, dass das Material außerhalb des Fokusvolumens nicht beeinflusst wird. Diese Annahme trifft in der Regel für die deterministische Bearbeitung mit den anhand des Materials optimierten, spezifischen Laserparametern weitestgehend zu. Die Ursache für die Formation von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen ist jedoch noch nicht vollständig und abschließend geklärt. Ebenso wenig wird in der Literatur über die Morphologie der durch den Laserprozess hervorgerufenen Strukturen berichtet. Die Morphologie des Materials stellt jedoch eine maßgebende Größe für die mechanische, biologische als auch chemische Leistungsfähigkeit einer Oberfläche beziehungsweise des Bauteils dar. Im Rahmen der STUDIE 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen wurde daher untersucht, welchen Einfluss die Scanstrategie bei der UKP-Laserbearbeitung auf die Formation, Morphologie und Chemie von selbstorganisierten Strukturen auf der Titanlegierung nehmen kann.

Das Benetzungsverhalten einer Oberfläche resultiert aus der Topografie, die die Kontaktfläche des Wassertropfens zum Festkörper beeinflusst, und der Oberflächenchemie des Festkörpers, die die Oberflächenenergie verändern kann. Das Benetzungsverhalten einer laserstrukturierten Oberfläche kann sich über die Zeit drastisch verändern, so dass eine anfangs (super-)hydrophile Oberfläche im Laufe der Zeit beziehungsweise der Lagerung einen (super-)hydrophoben Charakter entwickeln kann. Als Ursache dafür wird eine Veränderung der Oberflächenchemie gesehen, zu der unterschiedliche Theorien veröffentlicht wurden. Die meist bestätigte Theorie auf dem Werkstoff Titan beziehungsweise TiAl6V4 sieht die Anlagerung von unpolaren, organischen und somit die Oberflächenenergie mindernden chemischen Gruppen als Mechanismus zur Änderung der Benetzungseigenschaften der strukturierten Oberflächen an. In der Literatur werden unterschiedliche chemische Lösungsmittel zu Reinigung der laserstrukturierten Oberflächen von Prozessprodukten verwendet, jedoch finden die Auswirkungen der chemischen Lösungsmittel auf die Oberflächenenergie und auf die Adsorption von organischen Gruppen unzureichend Beachtung. Im Rahmen der STUDIE 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen stand deshalb die Frage im Mittelpunkt, welchen Einfluss die Reinigung mit Lösungsmitteln auf die Benetzungseigenschaften einer laserstrukturierten TiAl6V4-Oberfläche und die Anlagerung von organischen Gruppen bei der Lagerung an Luft nimmt.

Mit Hilfe der Erkenntnisse aus der Bionik lassen sich ebenfalls anisotrope Benetzungszustände realisieren, die zur Steuerung der Tropfenausbreitung und der Tropfenkontaktfläche mit dem Festkörper dienen. Mittels UKP-Laser erzeugte deterministische Strukturen besitzen dabei hohes Potential für technische Anwendungen, unter anderem zur Tropfenkontaktreduzierung und Steuerung der Tropfenausbreitung bei der Gestaltung von selbstreinigenden Oberflächen oder Lap-on-a-Chip-Anwendungen. Über die Erzeugung von deterministischen Strukturmustern zur Einstellung einer anisotropen Benetzung einer Oberfläche mittels UKP-Laser wird in der Literatur nur wenig berichtet. Besonders wird in den vorhandenen Studien das Phänomen der veränderlichen Oberflächenchemie und die damit einhergehende Veränderung des anisotropen Benetzungsverhaltens auf laserstrukturierten Flächen über die Zeit nicht berücksichtigt, dessen Relevanz jedoch aus STUDIE 3 hervorgeht. Im Rahmen der STUDIE 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen wurde daher untersucht, inwieweit die UKP-Laserbearbeitung zur Einstellung von anisotropen Benetzungsverhalten auf einer TiAl6V4-Oberfläche genutzt werden kann und welche Rolle die Lagerung an der Luft auf die Ausprägung des Benetzungszustands derart bearbeiteter Oberflächen einnimmt.

In der Literatur wird oftmals auf Korrelationen zwischen dem Benetzungsverhalten beziehungsweise der Topografie und Zellreaktionen auf Oberflächen hingewiesen. Speziell im Fall von TiAl6V4-Implantaten werden hydrophile Oberflächen mit einem Wasserkontaktwinkel (im Folgenden als Kontaktwinkel bezeichnet) von unter 90° aus biologischer Sicht als besonders förderlich für die Zelladhäsion, -proliferation und das Zellwachstum angesehen. Die Beobachtungen eines veränderlichen Benetzungsverhaltens auf den laserstrukturierten Oberflächen (STUDIE 3 und 4) lassen jedoch die Frage aufkommen, ob diese Annahmen auch auf laserstrukturierten Oberflächen gelten. Im Rahmen der STUDIE 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen wurde daher

untersucht, ob eine Korrelation zwischen der Zelladhäsion auf einer laserstrukturierten TiAl6V4-Oberfläche und den auf den Oberflächen ermittelten statischen Kontaktwinkel beziehungsweise der Oberflächentopografie besteht.

# 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Grundlagen erläutert, um die Argumentation und Erkenntnisse der einzelnen Studien dieser Arbeit nachzuvollziehen zu können.

## 2.1. Werkstoffkunde: Titan und die Titanlegierung TiAl6V4

Die Kenntnis der metallurgischen Eigenschaften von unbehandeltem Titan und der Titanlegierung TiAl6V4 ist unabdingbar für die Analyse des Einflusses der Femtosekundenlaserbearbeitung auf die Oberflächeneigenschaften des Werkstoffs. Anhand der Charakteristik der Oberfläche und der oberflächennahen Schichten können Aussagen über mögliche metallografische Veränderungen getroffen werden und Korrelationen zu wichtigen technischen Eigenschaften sowie Material-Zellinteraktionen aufgestellt werden.

### 2.1.1. Metallurgie und Metallografie

Aus den in der Natur vorkommenden Grundsubstanzen Rutil ($TiO_2$) und Ilmenit ($FeTiO_3$) wird gewöhnlich Titan nach dem Kroll-Verfahren gewonnen [1,11–17]. Dabei wird durch die Anreicherung von Chlor und Kohle Titanoxid unter Hitze in Titantetrachlorid umgewandelt und anschließend durch die Zugabe von flüssigem Magnesium oder Natrium zu Titan reduziert. Titan zählt zu den hochschmelzenden Leichtmetallen in der Rubrik der Nichteisenmetalle [12,14–18].

Das so gewonnene Titan besitzt bei Raumtemperatur eine hexagonale Gitterstruktur, die als verformungsungünstige α-Phase charakterisiert wird [14–17,19–22]. Die Umwandlung in eine kubisch-raumzentrierte Anordnung der Atome, auch als β-Phase bezeichnet, findet bei reinem Titan ab einer Temperatur von 882 °C unter einer Volumenzunahme von 0,55% statt [13–22]. Dieser Temperaturpunkt wird auch als Transus-Temperatur bezeichnet. Der Umwandlungsprozess findet von der β- zur α-Phase dabei diffusionslos, martensitisch oder als diffusionsgesteuerte Keimbildung statt, wobei der Umwandlungsprozess von der Legierungszusammensetzung und der Abkühlrate abhängt. Generell findet die Gefügeumwandlung bei raschen Abkühlraten martensitisch und bei mäßigen Abkühlraten diffusionsgesteuert statt. [18,20].

Die kristallografische Orientierung zwischen der α- und β-Phase kann nach Burgers beschrieben werden und gilt sowohl für den martensitischen als auch den diffusionsgesteuerten Umwandlungsprozess:

$$(110)\beta \parallel (0002)\alpha$$

$$[111]\beta \parallel [1120]\alpha.$$

Der martensitische Umwandlungsprozess erfolgt durch einen Scherprozess, der zur Verschiebung der kubisch-raumzentrierten zu einer homogenen, hexagonalen Anordnung der Atome führt [20,23]. Die so geformte martensitische α-Phase wird als α´-Phase bezeichnet und kann

anhand der Morphologie in massiven Martensit (Lattenmartensit) und nadelförmigen Martensit unterschieden werden [20,23]. Für die Ausbildung von massivem Martensit sind große Irregularitäten (50-100 µm) in der Gefügestruktur charakteristisch, in denen parallele Platten oder lattenartige α-Gefüge (0.5-1 µm) enthalten sind. Die enthaltenen α-Gefüge können hier einer Variante der Burgers-Beziehungen zugeordnet werden. Die Ausbildung von massivem Martensit findet nur in reinem Titan und in Titan-Legierungen mit hoher martensitischer Umwandlungstemperatur statt. Nadelförmiger Martensit (Abbildung 2) weist hingegen α-Platten mit jeweils unterschiedlichen Varianten der Burgers-Beziehung auf [20]. Die Korngrenzen des resultierenden extrem feinen Gefüges und Ausscheidungen bei der Gefügeumwandlung wirken als Verformungshindernisse und erhöhen somit die Festigkeit [23]. Weiterhin kann es zur Bildung von orthochromatischen oder ω-Phasen-Gefüge kommen. Ein orthochromatisches Gefüge charakterisiert eine Verzerrung des hexagonalen Martensitgefüges α´´, was durch einen zunehmenden Anteil an gelösten Stoffen hervorgerufen wird. Eine weitere Besonderheit stellt die als athermisch bezeichnete ω-Phase dar, die bei unterdrückter Martensit-Umwandlung und athermischer Abkühlung entsteht. Die ω-Phase gilt als Vorläufer für die martensitische Umwandlung und die Korngröße der ω-Phase beträgt wenige Nanometer (2-4 nm) [20]. Die Gitterstruktur der ω-Phase weist für stark β-Phasen-stabilisierte Legierungen trigonale Symmetrie und für schwach β-Phasen-stabilisierte Legierungen eine hexagonale Symmetrie auf [20].

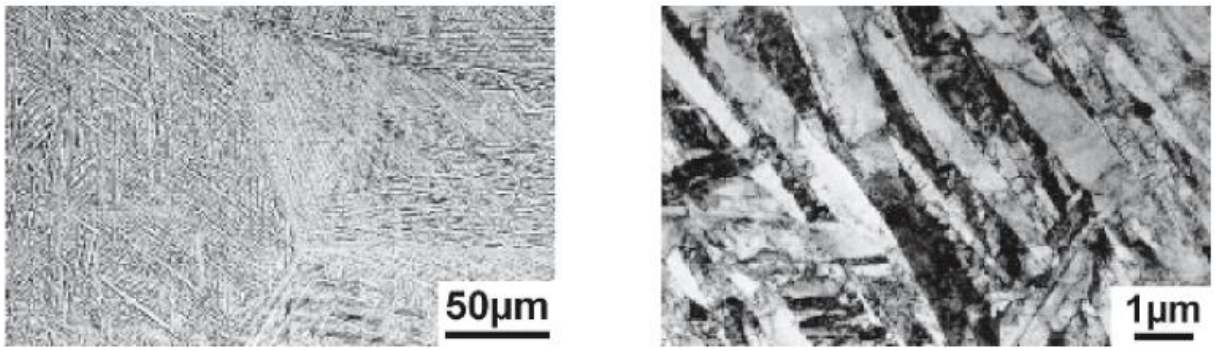



**Abbildung 2:** Schliffbilder von nadelförmigem Martensit der Legierung TiAl6V4 nach dem Abschrecken aus der β-Phase. (**links**) Lichtmikroskop-Aufnahme, (**rechts**) TEM-Aufnahme. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von Lütjering, G. aus [20], die Erlaubnis wurde über das Copyright Clearance Center, Inc. erteilt.

Die diffusionsgesteuerte Keimbildung findet bei hinreichend langsamen Abkühlraten aus der β-Phase in die α+β-Phase statt. Die Bildung der α-Keime erfolgt dabei vorzugsweise an den Korngrenzen der β-Phase. Im Zuge der allmählichen Abkühlung kommt es zur Bildung von α-Phasen-Kolonien, die zunächst der gleichen Variante der Burgers-Beziehung angehören und als Platten anwachsen und mit paralleler Orientierung in die β-Phase hineinwachsen. Das Wachstum der einzelnen Kolonien wird dabei durch den Kontakt zu Kolonien begrenzt, die eine andere Variante der Burgers-Beziehung aufweisen. Die Kolonien unterschiedlicher Varianten der Burgers-Beziehung werden dabei durch die zurückgehaltene β-Matrix abgegrenzt. Das entstandene Gefüge wird gängig als α-Phasen und β-Phasen-lamellar bezeichnet (Abbildung 3). Die resultierende Korngröße und die Schichtdicke der entstandenen α-Phasen nehmen bei dem Umwandlungsprozess mit steigender Abkühlrate ab. Überschreitet die Abkühlrate einen kritischen Wert, kommt es aufgrund der raschen Abkühlung zur Unterbindung der Ausbildung von bereits gebildeten Kolonien und der Formung von Kolonien an den Grenzen anderer

Kolonien. Diese punktuelle Bildung von Keimen an existierenden Kolonien tendiert dazu, orthogonal anzuwachsen, was zu einem verwobenen Gefüge führt, das auch als Widmanstättisches Gefüge bezeichnet wird. Die Bildung des Widmanstättischen Gefüges wird durch den Zusatz von langsam diffundierenden Elementen unterstützt [20].

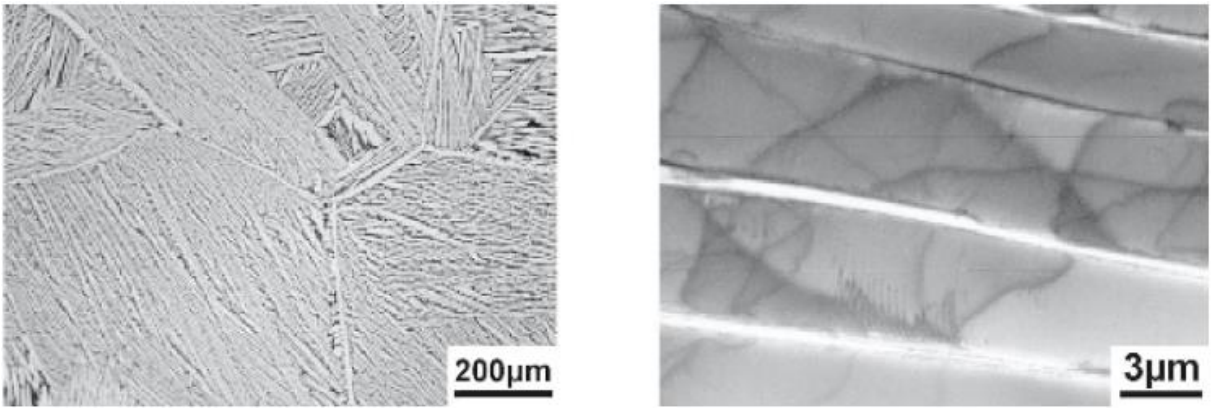



**Abbildung 3:** Schliffbilder von lamellarer α-β-Phase der Legierung TiAl6V4 nach dem langsamen Abkühlen aus der β-Phase. (**links**) Lichtmikroskop-Aufnahme, (**rechts**) TEM-Aufnahme. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von Lütjering, G. aus [20], die Erlaubnis wurde über das Copyright Clearance Center, Inc. erteilt.

### 2.1.2. Rolle von Legierungs-, Begleitelementen und Wärmebehandlung auf die Phasenformation

Die Zusammensetzung der Phasenanteile (α und β-Phase) kann über die Zugabe von Legierungselementen (u.a. Al, V, Mo) beziehungsweise Einlagerung von Begleitelementen (u.a. N, C, O) beeinflusst werden [13,15–18,21]. Die Einteilung der Zusätze kann danach erfolgen, ob die Umwandlungstemperatur durch das chemische Element herabgesetzt, erhöht oder nicht beeinflusst wird [14–16,20,21], wie es in Abbildung 4 zu sehen ist. Die α-Phasen-stabilisierenden Elemente dehnen das hexagonale α-Phasenfeld zu höheren Temperaturen aus, während β-Phasen-stabilisierende Elemente das β-Phasenfeld zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Generell kann durch die Zugabe von Al, N, C oder O die Ausbildung der α-Phase unterstützt werden. Bei den β-Phasen-stabilisierenden Elementen wird weiterhin in β-isomorphe und β-eutektoide Elemente unterschieden. Die β-isomorphen Elemente (V, Mo, Nb, Ta) sind im Titan gut löslich und bilden Mischkristalle mit Titan aus. Die β-eutektoiden Elemente (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si, H) bilden aufgrund der geringen Lösbarkeit intermetallische Phasen aus [13–16,21].

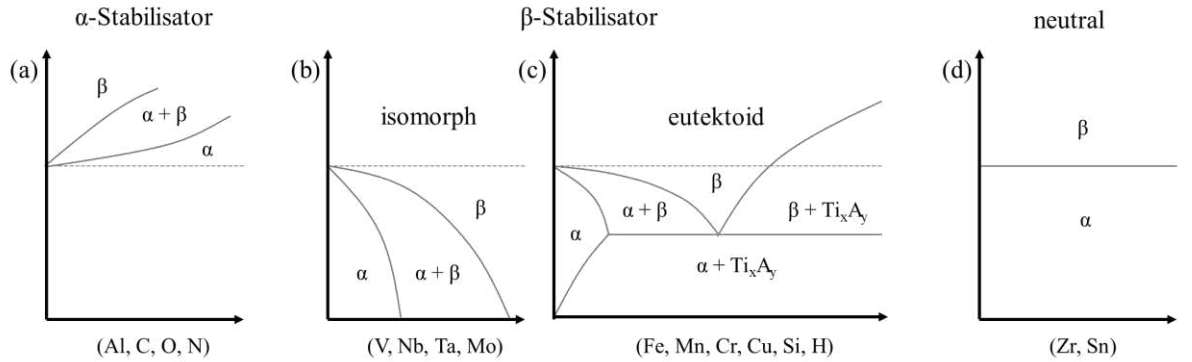



**Abbildung 4:** Schematisch dargestellte Auswirkungen von Legierungs- und Begleitelementen auf die Umwandlungstemperatur von verschiedenen Phasen. (**a**) Auswirkungen von α-Stabilisatoren, (**b**) Auswirkungen von isomorphen β-Stabilisatoren, (**c**) Auswirkungen von eutektoiden β-Stabilisatoren (**d**) Neutrale chemische Elemente. Eigene Darstellung nach [14,20].

Die interstitielle Einlagerung von Begleitelementen (H, N, O, C) ist stark abhängig von der Temperatur des Werkstoffs. Generell besitzt Titan eine hohe Affinität zu H, N, und O [13,15–17,21,22]. Von besonderer Relevanz ist die Einlagerung von Wasserstoff und Sauerstoff. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von Wasserstoff in der α- und β-Phase kommt es zur Übersättigung in der α-Phase und zu einer plattenförmigen Ausscheidung des Wasserstoffs als Titanhydrid (bereits ab 80°C). Aufgrund der Behinderung der Gleitversetzungen durch die Ausscheidung kann es zu einer starken Versprödung des Werkstoffs kommen. Ebenfalls können bereits geringe Mengen Wasserstoff die Zähigkeit des Titans stark herabsetzen. Der Anteil des Wasserstoffs in der Legierung ist daher auf ca. 0,01 % zu begrenzen [18,21,22]. Die Einlagerung von Sauerstoff in die Diffusionszone kann hingegen die Festigkeit steigern und die Korrosionsbeständigkeit erhöhen. Werte von 0,1-1 % werden daher angestrebt [14,15,17,18,21]. Wird der Werkstoff hohen Temperaturen ausgesetzt, kann es von starken Einlagerungen von O bis zu 30 at.-% im α-Mischkristall kommen [23]. Stickstoff kann ebenfalls zur Bildung von Titannitrid als Mischkristall und zu höheren Festigkeitswerten führen [18,22]. Ab einer Temperatur von 700°C kann es zur Diffusion von Sauerstoff in die Oberfläche des Werkstücks und durch den anwesenden Stickstoff und Sauerstoff zur Versprödung, Abnahme der Zähigkeit sowie zur Zunderbildung kommen [13,15,17,23].

Weiterhin ist die Beeinflussung der Phasenanteile (α und β-Phase) über die Wärmebehandlung möglich, um gezielt die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen [13,19]. Die Wärmebehandlung erfolgt über das Weichglühen, das Spannungsarmglühen oder auch durch das Lösungsglühen mit Auslagerung [13]. Neben den Phasenanteilen wirkt sich die Wärmebehandlung auf die Korngrößen, Kornverteilung, Kornstruktur, Versetzungsdichte und Ausscheidungen aus [13]. Durch die modifizierten Eigenschaften können die strukturmechanischen Kennwerte wie Festigkeit, Zähigkeit, Dauerfestigkeit als auch Korrosionsbeständigkeit beeinflusst werden [13,24].

### 2.1.3. Klassifizierung von Titanlegierungen

Die Klassifizierung der entstehenden Titan-Legierungen (α, nahe-α, α +β, β-Legierungen) kann nach den Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung auf die β-Phasen-Transus-Temperatur im Phasendiagram erfolgen oder ist durch die bei Raumtemperatur vorliegende Phase möglich, wie es in Abbildung 5 zu sehen ist. Es existiert allerdings keine allgemein anerkannte Klassifizierung, so dass auch abweichende Klassifizierungen und Bezeichnungen in der Literatur zu finden sind und im Folgenden einige davon beschrieben werden.

Reine α-Legierungen verfügen nur über α-Stabilisatoren oder neutrale Legierungselemente und bestehen ausschließlich aus der α-Phase [25]. Einphasige α-Legierungen besitzen geringe bis mittlere Festigkeiten, eine geringe Duktilität und einen hohen Kriechwiderstand. Die mechanischen Eigenschaften werden bei niedrigen Temperaturen weitestgehend beibehalten [14,21]. Als nahe-α-Legierungen werden Legierungen bezeichnet, die 1-2 % β-Stabilisator enthalten und aus 5-10 % β-Phase bestehen. Die β-Legierungen lassen sich in metastabile (bzw. metastabile α-β-Legierungen) und stabile β-Legierungen einteilen. Generell weisen β-Legierungen auch bei hohen Abkühlraten keine charakteristische Martensitumwandlung auf. Im Fall von metastabilen α-β-Legierungen kommt es daher bei hohen Abkühlraten zur Bildung eines übersättigten β-Mischkristalls im metastabilen Zustand [20]. Die mechanischen Eigenschaften der β-Legierungen sind durch hohe Festigkeiten und bessere Kaltverformbarkeit gegenüber den α-Legierungen zu charakterisieren, jedoch kommt es bei geringen Temperaturen zu Kaltsprödigkeit [14,15,21,22]. Die Dichte der β-Legierung liegt aufgrund der im Vergleich zur α-Phase stabilisierenden, schweren Elemente höher [15,21,22]. Die klassischen α-β-Legierungen werden durch den Bereich zwischen der Phasengrenze α/α-β und den Schnittpunkt der Martensitstarttemperaturkurve ($M_S$) mit Raumtemperaturlinie klassifiziert. Die α-β-Legierungen weisen höhere Anteile an β-Stabilisatoren auf, sind durch einen β-Phasenanteil von 10-30 % gekennzeichnet und können hohe bis sehr hohe Festigkeiten erreichen.

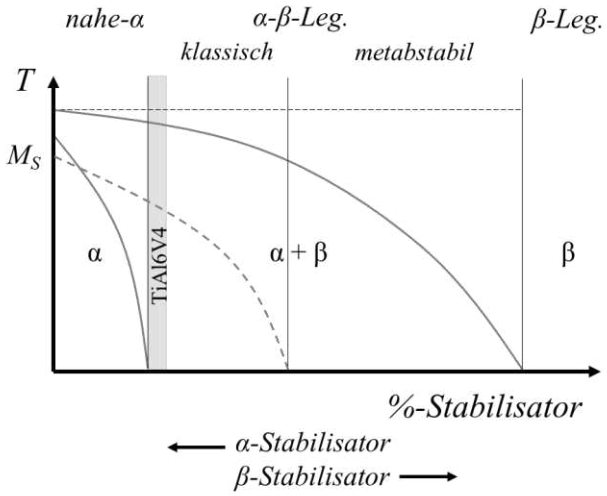



**Abbildung 5:** Mögliche Einteilung von Titan und Titanlegierungen anhand eines Temperatur-%-Stabilisator-Diagramms. Die Kurve $M_S$ bezeichnet die Martensit-Starttemperatur. Eigene Darstellung nach [20,25].

Durch die Kombination von α- und β-Phasen können diese α-β-Legierungen die Vorteile der beiden anderen Legierungen aufweisen und werden daher in hohem Maße in technischen Applikationen eingesetzt. Den größten Anteil mit über 50 % an den verwendeten Legierungen nimmt dabei die α+β-Legierung TiAl6V4 ein [1,14,18,21,23]. Die chemische Zusammensetzung von TiAl6V4 wird in der zurückgezogenen DIN 3.7165 und in der EN ISO 5832-3 beschrieben und ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Martensitstartemperatur der Legierung liegt bei 995 °C. Bei einer Temperatur von 800 °C verfügt TiAl6V4 dabei über einen β-Anteil von 15 Vol.-%. Um die Materialeigenschaften zu verbessern, wird die Legierung in der α+β-Phase bei ca. 900-950 °C zum Aushärten lösungsgeglüht. Das Aushärten erfolgt teilweise bei martensitischer Umwandlung in α-Mischkristalle. Eine anschließende Auslagerung führt zur finalen, feinen Verteilung von α- und β-Kristallen. Der Aushärtevorgang senkt jedoch die Zähigkeit und führt zu Verzug [18,20].

**Tabelle 1:** Chemische Zusammensetzung TiAl6V4. Vgl. DIN 17851 (zurückgezogen) [26] oder DIN EN ISO 5832-3 [27].

| **Chem. Element** | | **Al** | **V** | **Fe** | **O** | **H** | **N** | **C** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Anteil [%]** | **min.** | 5,5 | 3,5 | - | - | - | - | - |
| | **max.** | 6,75 | 4,5 | 0,3 | 0,2 | 0,015 | 0,05 | 0,08 |

### 2.1.4. Bildung der Passivierungsschicht

Titan und die Titanlegierungen bilden bei der Lagerung an der Luft eine Passivierungsschicht mit einer Dicke von ungefähr 6-10 nm in wenigen Mikrosekunden durch die Adsorption von Sauerstoff aus [28–30]. Die porenfreie Oxid-Schicht kann dabei unterschiedliche Oxidationsstufen von Titan aufweisen. Im Fall der Legierung TiAl6V4 kann die Schicht weitere Oxide der Legierungselemente aufweisen [31]. Auf Basis von Titan kommt es vorrangig zur Bildung

von $TiO_2$ neben weiteren Oxiden, unter anderem mit der Zusammensetzung TiO, $Ti_2O_3$ [30,32]. $TiO_2$ ist dabei polymorph und kann als Rutil, Anatas und Brookit vorkommen [33].

### 2.1.5. Physikalische Eigenschaften und Applikationen

Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der Legierung TiAl6V4 im Vergleich zu reinem Titan und geläufig verwendeten Metallen ist in der Tabelle 2 gegeben. Durch die höchste spezifische Festigkeit aller metallischen Konstruktionswerkstoffe und aufgrund weiterer guter bis sehr guter chemischer und mechanischer Eigenschaften finden Titan und die Titan-Legierungen in einem breiten Spektrum der Technik Anwendung [11–23]. Die Legierung TiAl6V4 verfügt durch die spezielle chemische Zusammensetzung und Metallurgie über eine hohe Bruchzähigkeit, eine gute Warm- und Kriechfestigkeit und eine gute Ermüdungsfestigkeit. Das Verhältnis von Bruch- und Ermüdungseigenschaften, Festigkeit und Duktilität ist bei der Legierung besonders ausgewogen. Über einen Temperaturbereich von -200 bis 400 °C ändern sich bei der Legierung die Festigkeitseigenschaften dabei nur marginal. Die Umformbarkeit wird bei Raumtemperatur als schlecht angegeben, bei höheren Temperaturen allerdings als gut. Das geringe E-Modul führt zu einer mäßigen Beulfestigkeit und Steifigkeit [21,22].

**Tabelle 2:** Vergleichstabelle einiger mechanischer Eigenschaften von Titan und der Titan-Legierung TiAl6V4 gegenüber anderen häufig verwendeten Werkstoffen. Vgl. [12–15,20,22,34].

| | **TiAl6V4** | **Ti** | **Fe** | **Al** |
|---|---|---|---|---|
| **Schmelztemperatur (°C)** | - | 1670-1690 | 1536-1538 | 640-660 |
| **E-Modul bei RT (GPa)** | 110-140 | 108-115 | 215 | 65-72 |
| **Elastizitätsgrenze (MPa)** | >795 | 1000 | 1000 | 500 |
| **Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient [$10^{-6}$ $K^{-1}$]** | 9,0 | 8,36-8,4 | 11,8 | 23,1 |
| **Spezifische Wärmekapazität (J $kg^{-1}$ $K^{-1}$)** | 530 | 523 | 450 | 900 |
| **Dichte (g/cm³)** | 4,43 | 4,49-4,5 | 7,9 | 2,7 |

Durch die Passivierungseigenschaft von reinem Titan an der Luft besitzt der Werkstoff eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Selbst gegen Meerwasser, $Cl^-$-haltigen Flüssigkeiten und starken Säuren wie Königsäure ist Titan resistent, was den Werkstoff für den Einsatz als Konstruktionswerkstoff in Anwendungen mit aggressiven Medien prädestiniert [11,14–23]. Durch die hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Schlag- und Stoßbelastungen wird Titan in der Luft- und Raumfahrt unter anderem für Triebwerke und Satelliten, im Turbinenbau, im Automobilbau, in der Eisenbahntechnik und im Sportgerätebau verwendet [11,18–20]. Durch die gute Biokompatibilität werden aus dem Werkstoff Materialien für die Medizintechnik gefertigt. So wird Titan beispielsweise zur Herstellung von Stents, Herzklappen, chirurgischen Instrumenten, Komponenten für hochbeanspruchte Zentrifugen und für zahlreiche

Knochenersatzimplantate sowie zur Knochenfixation in den unterschiedlichsten Körperregionen wie Hüfte, Knie, Schultern und Ohren verwendet [15,20,35–37].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Titan ein begehrter, aber aufgrund der vergleichsweise hohen Kosten wenig genutzter Werkstoff ist und daher oftmals nur in der Luft- und Raumfahrt, der Automobiltechnik und der Medizin Anwendung findet [11,12,18,20]. Neue Ideen und Konzepte, die beispielsweise eine längere Lebensdauer durch eine Oberflächenmodifikation des Titans bewirken, können daher die Selbstkosten relativieren und die Akzeptanz des Werkstoffs auch in anderen Bereichen erhöhen.

## 2.2. Verfahren zur Oberflächenmodifikation und -funktionalisierung von Titan und TiAl6V4

Die Oberflächenbearbeitung dient der Veränderung der physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Titanwerksstoffe. Dabei wird unter anderem das Ziel verfolgt, die Oberflächen des Titans und der Titanlegierungen resistenter gegenüber biologischen, strömungsbedingten, thermischen, strahlungs-physikalischen und elektrischen Oberflächenbeanspruchungen wie auch Klima und Umweltbeanspruchungen zu gestalten [6].

### 2.2.1. Konventionelle Verfahren

Zur Optimierung der tribologischen und korrosiven Verschleißeigenschaften der Titanoberfläche werden Beschichtungsverfahren wie PVD (Physical Vapour Depostion) [21,38–44] oder CVD (Chemical Vapor Depostion) [21,45–47] verwendet, um diverse Karbide (Si-, Cr-,Ti-Karbide) auf der Oberfläche abzuscheiden. Auch eignet sich das Nitrieren oder die Randschichthärtung zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Oberfläche [15,21,41,43,48–50]. Elektrolytisch kathodische (für Cr, Ni), anodische (für $TiO_2$) oder außenstromlose Beschichtungsverfahren (für Ni, Cu, Ag) dienen der Abscheidung metallischer Niederschläge auf der Werkstoffoberfläche und ebenfalls der Verbesserung der Verschleißeigenschaften [51–55]. Weiterhin sind in diesem Zusammenhang Spritzverfahren, Auftragsschweißen, die Ionenimplantation und Plasma-elektrolytische Verfahren zu nennen [13,38,39,44,56]. Die Erhöhung der Dauerfestigkeit kann über das Festigkeitsstrahlen erfolgen, was zu Eigenspannungen in der Oberfläche führt und den strukturmechanischen Einfluss von Mikrokerben und weiteren Fehlern reduzieren kann. Bei β-Legierungen führt das Festigkeitsstrahlen allerdings nur zu sehr geringen Erhöhungen der Festigkeit [13,57–59]. Über das Strahlen mit Korund- oder Glasperlen kann ebenfalls eine Modifikation der Rauheit und damit eine Veränderung der optischen Eigenschaften hin zu einem dekorativen „Titanlook“ der Oberfläche bewirkt werden [13,60–62]. Eine intensive Farbgebung der Oberfläche ist über das Anodisieren im Elektrolytbad und eine Modifikation der Topografie der Oxidschicht des Titans im Bereich der Interferenz des sichtbaren Lichts möglich oder durch Variation der Anteile von O und N mittels kathodischer Lichtbogenverdampfung (Arc-PVD) [13,63–66]. Ebenfalls kann eine Wärmebehandlung genutzt werden, um bspw. Kristallrichtungen oder die Zusammensetzung der Oberfläche zur Veränderung der Optik

zu nutzen [13,67–69]. Zur Aufbringung von Substraten mit sehr geringen Abmessungen können die Photolithografie, die Elektronenstrahl-Lithografie und die Nanoprägelithografie genutzt werden [70–72].

### 2.2.2. Laserbearbeitung mit kurzen und ultrakurzen Pulsen

Mit Hilfe von Laserpulsdauern im Bereich von Nano- bis Femtosekunden kann die Oberfläche von Titanwerkstoffen mit Nano- und Mikrostrukturen versehen werden. Die nano- und mikrostrukturierten Oberflächen können im Vergleich zu unstrukturierten Oberflächen äußeren Beanspruchungen oftmals besser standhalten. Diese Form der Oberflächenbearbeitung findet daher zunehmend Anwendung in wissenschaftlichen und technischen Bereichen und kann durch die teilweise überlegenen Eigenschaften konventionelle Verfahren ablösen. Der Prozess ermöglicht eine sehr hohe Reproduzierbarkeit von Oberflächenstrukturen bei schnellen Fertigungszeiten, eine extrem feine und berührungslose Materialbearbeitung sowie eine minimale Schädigung des Materials außerhalb des Fokusvolumens bei hinreichender Parameteroptimierung. Bei der Realisierung der gewünschten Oberfläche kommt es dabei zu keiner Kontamination der Oberfläche mit Prozessprodukten, was dem Verfahren insbesondere gegenüber auftragenden Verfahren einen Vorteil verschafft. Generell ist durch die Technologie die Bearbeitung von fast allen Materialien möglich.

Zur Optimierung der tribologischen Eigenschaften von Titan werden sowohl eine Vielzahl von unterschiedlichen deterministischen Strukturmustern [3,73–76] als auch Nanostrukturen [3,76–78] erfolgreich verwendet. Die optischen Eigenschaften der Titanwerkstoffe können über laserinduzierte Anlassfarben beeinflusst werden [79,80]. Die Lichtbrechung an der Oberfläche kann über die Formation von Nano- und Mikrostrukturen beeinflusst werden und zu schillernden Farben führen, was durch DLIP (Direct Laser Interference Pattering) oder herkömmliche Kurz- und Ultrakurzpuls-Laserverfahren erreicht wird [81,82]. Ebenfalls können über die Skalierung von Nano- und Mikrostrukturen Oberflächen mit starkem Lichtabsorptionsvermögen erzeugt werden, die enormes Potential für die Photovoltaik-Technik bieten und zudem umweltfreundlich hergestellt werden können [83,84]. Mikrostrukturierte Flächen können das Vereisen von Flächen reduzieren [85], was besonders für aerodynamische Anwendungen interessant ist, aber auch den Strömungswiderstand gegenüber glatten Flächen reduzieren [86]. Desweiten kann die Härte der Oberfläche mittels gepulster Laserstrahlung erhöht werden, was durch eine Rekristallisation und Oxidation der Oberfläche begründet wird [87]. Durch die Laserbearbeitung kann ebenfalls die Adhäsion von Beschichtungen verbessert werden [88,89]. Besonders großes Interesse kommt der Kurz- und UKP-Laserbearbeitung bei der Erzeugung von Nano- und Mikrostrukturen zur Steuerung der Adhäsion von biologischen Materialien und Organismen zu. Der Literatur zufolge kann eine Laserstrukturierung eine Verbesserung der Osteointegration (knöcherne Einheilung Prothesen) und Osteogenese (Bildung von Knochen) bewirken. Für Osteoblasten wurde so ein verbessertes Anwachsverhalten *in vivo* und *in vitro* auf nanostrukturierten Mikrostrukturen [90] gezeigt. Auch wurde eine der Ausrichtung der Nanostruktur entsprechende Zellausbreitung gezeigt, was auch als Contact Guidance verstanden wird [91]. Auf Dual-Scale-Mikrostrukturen wurden ebenfalls eine verbesserte Osteogenese von

mesenchymalen Stammzellen (MSCs) [92] und die Möglichkeit der Steuerung der MSCs-Zellausbreitung nachgewiesen [93]. Untersuchungen mit dermalen Fibroblasten (HDFa) weisen auf ein hohes Potenzial von Nanostrukturen für dentale und chirurgische Implantate hin [94]. Ebenfalls zeigten *in vivo* Versuche eine verbesserte Osteointegration im Tiermodell auf deterministischen Mikrostrukturen [95]. Darüber hinaus können über die Nano- und Mikrostrukturierung von Oberflächen die Besiedlung von Bakterien gesteuert und auch das Anwachsen von bevorzugten Bakterienstämmen realisiert werden [96,97]. Die Liste an Publikationen zur Steuerung des Anwachsverhaltens von biologischen Organismen auf strukturierten Titan-Oberflächen lässt sich dementsprechend lange weiterführen [98,99].

Zusammenfassend lässt sich eine herausragende Bedeutung der gepulsten Laserbearbeitung bei der Oberflächenbearbeitung und -modifikation zur Funktionalisierung gegenüber Oberflächenbeanspruchungen von Titan und Titanlegierungen ermitteln. Besonderes Potential besitzt dabei die Strukturierung mit fs-Lasern. Diese Technik ermöglicht gegenüber der ns-Laserstrukturierung eine größere Vielfalt an Nano- und Mikrostrukturen und eine deutliche reduziertere Wärmeinflusszone [100–102]. Die Bearbeitung der Titanoberflächen geht allerdings mit einer chemischen Veränderung der Oberfläche durch unterschiedliche Ablationsschwellen von chemischen Bestandteilen, der Wärmeakkumulation durch die Bestrahlung mit Laserlicht, der Reaktion an der umgebenen Atmosphäre und der Einlagerung von Begleitelementen bei der Laserbearbeitung einher.

## 2.3. Wechselwirkung fs-Laserlicht-Material

Um Veränderungen der Oberflächenchemie und -topografie nachzuvollziehen, werden die Wechselwirkungen zwischen dem fs-Laserlicht und dem Material im Folgenden näher erläutert. Zur Realisierung von Nano- und Mikrostrukturen auf Titanwerkstoffen ist weiterhin die Kenntnis des Ursprungs und der Modifizierbarkeit von selbstorganisierten Strukturen notwendig.

Wird Licht auf eine Oberfläche gelenkt, so treten Absorption, Reflektion und Transmission auf. Der Ablationsprozess soll im Folgenden an Metallen erläutert werden, für die die Transmission vernachlässigt und eine konstante Elektronendichte im Metall angenommen werden kann [103]. Laserlicht besteht aus elektromagnetischer Strahlung mit einem elektrischen Feld $E$ und einem magnetischen Feld $H$ [104].

### 2.3.1. Ablationsprozess

Die Laserablation beschreibt einen Prozess zum Materialabtrag, bei dem das bestrahlte Material direkt in eine Gas-, Plasma- oder Dampfphase übergeht. Die physikalische Grundlage für den Ablationsprozess bildet die Absorption, die den Übertrag der Laserenergie an das Material charakterisiert. Die Interaktion zwischen Laserlicht und Material beschränkt sich auf die Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen der Atome, da der Atomkern zu träge ist, der hochfrequenten Laserstrahlung zu folgen [104]. Die Laserwellenlänge $\lambda$, die Pulsdauer $t_p$, der materialspezifische Absorptionskoeffizeint $\alpha$ und die Ablationsschwelle (auch Schwellfluenz) $F_{th}$

bestimmen dabei im Allgemeinen den Grad der Absorption *A* [104,105]. Die Absorption des Laserlichtes erfolgt zunächst durch inverse Bremsstrahlung an den Elektronen des bestrahlten Materials in einer Schichtdicke von etwa 10 nm innerhalb einer Interaktionszeit von circa 10 fs [106]. Die aufgebrachte Kraft auf ein Elektron bei linearer Absorption kann mit

$$F_e = eE + e\left(\frac{v}{c} \times H\right) \quad (1)$$

beschreiben werden. Die Elektronenladung wird dabei mit *e*, die Elektronengeschwindigkeit mit *v* und die Lichtgeschwindigkeit mit *c* angegeben [107]. Der durch die initiale Absorption erzeugte energetische Nichtgleichgewichtszustand wird im Allgemeinen durch die Energierelaxation im Elektronensystem oder den Transport von angeregten Elektronen ausgeglichen. Die Abgabe der Anregungsenergie der Elektronen kann im Allgemeinen unter anderem über Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-Streuung oder Photonenemission erfolgen [108]. Die abgegebene Anregungsenergie beziehungsweise kinetische Energie der freigesetzten Elektronen führt im Allgemeinen zur Wärmeerzeugung durch Gitterschwingungen im Inneren des Materials [104,107].

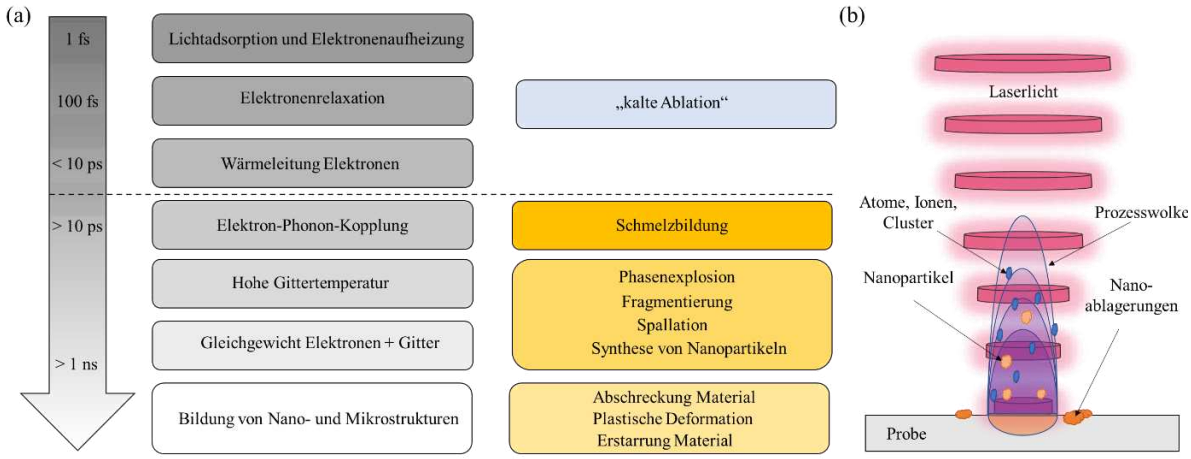



**Abbildung 6:** Wechselwirkungen Laserlicht-Material und Ablationsprozess bei der Bearbeitung mit Kurz- und Ultrakurzpulslasern von Metallen. (**a**) Wechselwirkungen zwischen Laserlicht, Elektronen bzw. Atomgitter bei der Bearbeitung mit unterschiedlicher Pulslängen. An die Interaktionen schließen die Ablation bzw. die Formation von Nano- und Mikrostrukturen an. (**b**) Schematische Darstellung der Ablation bei Multipuls-Anwendungen. Abänderung und deutsche Fassung nach Schnell et al. [109], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2021). Vgl. [104,106].

Abbildung 6 veranschaulicht das Wechselwirkungsprinzip von Laserlicht und Material für die gepulste Laserstrahlung. Im Fall von ultrakurzen Laserpulsen werden die Elektronen aufgrund der geringeren Wärmekapazität im Vergleich zum Ionengitter auf extrem hohe Temperaturen ($\approx 10^5$ K) durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgeheizt. Zugleich werden die Elektronen deutlich schneller aufgeheizt (Zeitdauer unter 100 fs), als dass sie durch Emission von Photonen abkühlen können. Die Wärmeentwicklung von Elektronen und dem Gitter im Fokusvolumen in den ersten Pikosekunden kann daher durch das Zwei-Temperaturen-Modell [104,110–112] beschrieben werden nach

$$c_e \frac{dT_e}{dt} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}\right) + S - \mu\left(T_e - T_p\right) \quad (2)$$

$$c_p \frac{dT_p}{dt} = \mu\left(T_e - T_p\right) \qquad (3).$$

Dabei sind $c_e$ und $c_p$ die Wärmekapazität des Elektronen- und Phononensystems, $\kappa_e$ die Wärmeleitfähigkeit des Elektronsystems, $S$ die eingetragene optische Energie, $\mu$ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und die Temperaturen $T_e$ und $T_p$ des Elektronen- und Phononensystems. Dieser thermodynamische Nichtgleichgewichtszustand zwischen heißen Elektronen und kaltem Gitter wird durch Elektronen-Diffusion aus der bestrahlten Region und Elektron-Phonon-Interaktionen ausgeglichen [113,114]. Die thermo-physische Reaktion des Materials bzw. der Wärmeübertrag an das Materialgitter wird somit durch die Zeitdauer für die Elektronen-Diffusion und Elektronen-Phononen-Kopplung bestimmt, die im Bereich von zehn bis einigen zehn Pikosekunden zu erwarten ist. Nach Gleichung ( 2 ) und ( 3 ) wird die Bearbeitung mit Laserpulsen unter 10 ps somit oftmals als „kalte“ Bearbeitung klassifiziert. Zur Beschreibung des Materialabtrages dient die Newtonsche Bewegungsgleichung [103]

$$\varrho \frac{du}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x}(p_c + p_e + p_i) \qquad (4).$$

Die Dichte des verdampfenden Materials wird mit $\varrho$ und die assoziierte Geschwindigkeit des Verdampfungsprozesses mit $u$ angegeben, der thermische Druck für die Elektronen mit $p_e$ und für die Ionen $p_i$ sowie der elastische Druck mit $p_c$, dessen Gradient den Bindungskräften des Festkörpers entspricht. Bei der Aufheizung der Elektronen steigt der Elektronendruck $p_e$ und führt nach Gleichung ( 4 ) zu Zugspannungen, die eine Materialausdehnung bewirken. Überschreitet der Elektronendruck $p_e$ einen kritischen Schwellenwert von

$$p_{th} \approx \varrho_0 c_0^2 \qquad (5),$$

übersteigen die Zugspannungen die Bindungskräfte des Festkörpers, die Gitterbindungen der Atome werden aufgehoben, und es kommt zum Materialabtrag [103]. Die Größe $\varrho_0$ und die Größe $c_0$ bezeichnen dabei die Festkörperdichte bzw. die Schallgeschwindigkeit im Festkörper. Die für den Materialabtrag benötigte Schwellfluenz kann mit

$$F_{th} = \frac{p_{th}\delta}{2} \qquad \text{mit } \delta = \frac{1}{\alpha} \qquad (6)$$

abgeschätzt werden. Die Absorptionslänge $\delta$ (auch optische Eindringtiefe) ermittelt sich aus dem Kehrwert des Absorptionskoeffizienten α [103]. Die Absorption der Laserstrahlung in das Material beziehungsweise die Abschwächung der Intensität der Laserstrahlung kann mit Hilfe des Lambert-Beer’schen Gesetzes nach

$$I(z) = (1 - R)I_0 \times e^{-\alpha z} \qquad (7)$$

berechnet werden [104]. Die physikalische Größe $R$ gibt die Reflektivität, $I_0$ die Intensität des Laserlichts an der Materialoberfläche und $z$ die Materialtiefe an. $R$ berechnet sich nach

$$R = \frac{(n-1)^2 + k}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{mit } n_c = n - ik \qquad (8)$$

aus Brechungs- und Extinktionskoeffizienten $n$ und $k$ sowie dem komplexen Brechungsindex $n_C$. Damit lässt sich die Absorptionsgrad $A$ von opaken Materialien mit

$$A = 1 - R \qquad (9)$$

abschätzen [104]. Bei der Bearbeitung mit Femtosekundenlasern sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei bestimmten Laserparametern beziehungsweise hinreichendem Energieeintrag nichtlineare optische Effekte auftreten. Der lineare Zusammenhang zwischen der Absorption und dem Absorptionskoeffizienten verliert damit die Gültigkeit [115,116]. Im Bereich der nichtlinearen Optik kann es so zu Effekten wie der sättigbaren Absorption, Multiphotonenabsorption und Selbstfokussierung kommen. Bei der sättigbaren Absorption kommt es zur Anregung so großer Mengen von Atomen, dass die nachfolgende induzierte Emission den Transmissionsgrad des Materials erhöhen kann und die Gleichung ( 7 ) unter anderem nicht mehr anwendbar ist. Die Zwei- oder Multiphotonenabsorption bezeichnet das gleichzeitige Auftreffen von zwei beziehungsweise mehreren Photonen auf ein Elektron, was bei gewissen Photonendichten (Laserintensitäten) immer wahrscheinlicher wird. Durch Photoionisation kommt es so zur Absorption von Photonen zum selben Zeitpunkt. Dabei kann es über die Anregung der Atome oder der Atomgruppen hinaus so zu einer direkten oder indirekten Überschreitung der Ionisationsenergie der Atome beziehungsweise der Atomgruppen kommen (Abbildung 7), was durch ein einzelnes Photon gleicher Energie eventuell nicht erreicht werden würde. Dies führt zum Verlassen des Valenzbandes und zur Bildung von quasifreien Elektronen (Leistungsband) sowie zur anschließenden Beschleunigung beziehungsweise zur Erhöhung der kinetischen Energie von freigesetzten Elektronen durch die inverse Bremsstrahlung. Falls nicht die Gesamtheit der Atome im Fokusvolumen ionisiert ist, kommt es als Folge zur Stoßionisation durch das Auftreffen der beschleunigten Elektronen auf Atome und zur Freisetzung weiterer freier Elektronen. Dieser Vorgang wiederholt sich fortlaufend bis zum lawinenartigen Anwachsen von freien Elektronen (Lawinendurchbruch, Avalanche-Durchbruch) und damit zur Bildung eines Plasmas. Durch den hohen Absorptionsgrad des Plasmas gegenüber dem Laserlicht kommt es zur unmittelbaren Beeinflussung der Elektronendichte und damit zur Begrenzung der Durchbruchszone [115,116]. Weiterhin ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes ab einer bestimmten Schwellintensität von der Intensität selbst abhängig. Aufgrund einer radialen, ungleichmäßigen Intensitätsverteilung (z.B. Gaußsche Intensitätsverteilung) verringert sich die Lichtgeschwindigkeit in der Mitte des Laserstrahls gegenüber den Randbereichen, was eine Selbstfokussierung bewirkt [116]. Ebenfalls können Störeffekte, Verunreinigungen oder Einschlüsse den optischen Durchbruch beeinflussen [115].

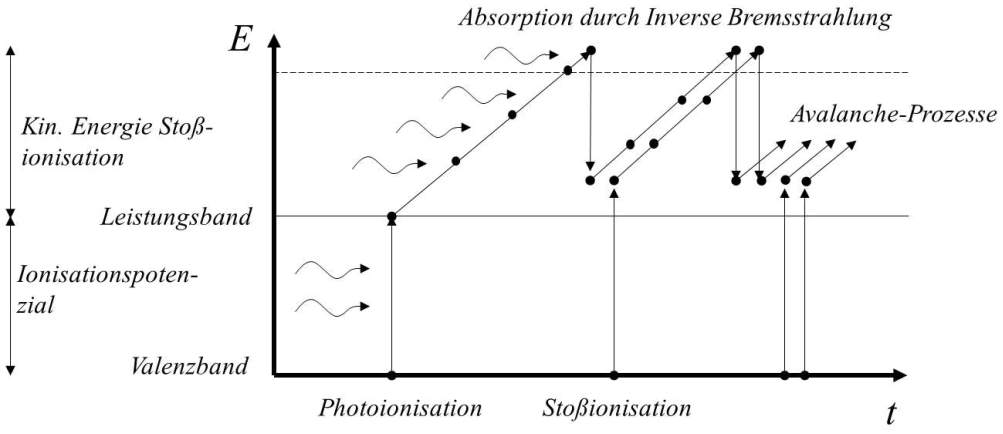



**Abbildung 7:** Darstellung zur Erläuterung der Energieerhöhung von Elektronen durch Photoionisation, durch inverse Bremsstrahlung sowie durch Stoßionisation, die zum Avalanche-Prozess führen. Eigene Darstellung nach [115].

In Abhängigkeit der Gittertemperatur kommt es zur eigentlichen Ablation oder zu thermischen Effekten wie Schmelzbildung oder Melt Splashing (Abbildung 6). Die Phasenumwandlung des Materials beginnt dabei ab einigen zehn Pikosekunden bis hin zu mehreren Nanosekunden [117]. Der eigentliche Mechanismus zum Phasenübergang des Materials ist immer noch nicht eindeutig geklärt und wird in der Literatur diskutiert. Neben der ursprünglichen, einfachen Annahme des direkten Übergangs vom Festkörper in die Dampf- oder Plasmaphase aufgrund der erreichbaren Qualitäten bei der Bearbeitung, existieren weitere Theorien [117–119]. Bei niedrigen Fluenzen ($F_{th} < F < 2F_{th}$) wird ein vorwiegender Phasenübergang von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase angenommen. So wurden vorübergehende optische Interferenzmuster im ablatierten Material in der Zeitdauer von Nanosekunden mit Hilfe der Time-Resolved Microscopy beobachtet. Es wird angenommen, dass diese Interferenzmuster aus einer inhomogenen Dichteverteilung der Gas- und Flüssigphase resultieren und unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. Die Gas-Flüssig-Mixtur wird der Keimbildung von Gas-Blasen zugeschrieben, die oftmals auch als Boiling oder Phasen-Explosion beschrieben wird, falls die Flüssigphase eine kritische Temperatur überschreitet. Die Plasma-Bildung wurde erst ab Fluenzen von $F > 5\ F_{th}$ beobachtet. Andere Theorien nehmen bei Fluenzen von $F \geq F_{th}$ den photomechanischen Abtrag und die Verdampfung als Hauptmechanismus der Ablation an [120]. Grundlage des photomechanischen Abtrags ist die Entstehung von akustischen Wellen durch kurze Laserpulse. Eine längere thermische Relaxation $t_w$ gegenüber der Pulsdauer $t_p$ führt so zu einer allmählich ablaufenden Wärmeableitung aus dem Fokusvolumen nach dem Laserpuls und der Entstehung von thermoelastischen Spannungen. Bei kürzeren Pulsdauern $t_p$ gegenüber der Relaxationszeit der akustischen Photonen $t_a$ kann eine Ausdehnung des Materials nicht stattfinden, aber ein zusätzlicher Druck erzeugt werden, der neben den thermoelastischen Spannungen ebenfalls zum photomechanischen Abtrag beiträgt [121].

Wahrscheinlich kann von einem Zusammenspiel verschiedener Abtragsmechanismen wie der Phasen-Explosion oder dem Boiling [122,123], der Verdampfung [124,125], der Fragmentierung [125] und der Spallation [126,127] in Abhängigkeit der Laserparameter ausgegangen

werden [128]. Die Ablation führt zur Ausbildung einer transienten „Wolke“ von Prozessprodukten im Zeitbereich von einigen zehn Pikosekunden bis einigen Mikrosekunden (Abbildung 7 (b)), die aus einfach und doppelt geladenen Ionen, neutralen Atomen, flüssigen Nanopartikeln und Atom-Clustern besteht [120,129–131]. Bei der Bearbeitung mit hochfrequenten Laserpulsen (Abbildung 6 (b)) kommt es gegenüber der Einzelpulsbearbeitung weiterhin zur Interaktion des Laserlichtes mit der Wolke aus Prozessprodukten (Abbildung 6 (b) auf Seite 16). Photoionisation von angeregten Atomen und Elektron-Ionen als auch von der Elektron-neutralen Bremsstrahlung führen so zur Absorption von einfallenden Photonen, bevor das Laserlicht die Oberfläche erreicht. Als Folge erhöht sich die Temperatur der Prozesswolke [132] bei einem proportionalen Absorptionsgrad der Wolke zur Menge an Prozessprodukten [133,134]. Dieser Absorptionsprozess wird in der Literatur in der Regel als Plasma Shielding bezeichnet [131,135]. Bereits ab einigen hundert Kilohertz Repetitionsrate bildet ausgeworfenes, agglomeriertes Material eine weitere Quelle der Absorption für das Laserlicht, das ebenfalls die Effizienz der einfallenden Energie am Materialabtrag verringert [136]. Die durch die Ablation erzeugten Nanopartikel können durch Ablagerung an der Oberfläche Nano-Filme bilden, wobei die Ablagerung vom Umgebungsdruck abhängt [137,138]. Nach der Laserbearbeitung kommt es zum Erstarren des Materials bei sehr hohen Abkühlraten von $10^{13}$-$10^{15}$ K/s und der Bildung von Oberflächenstrukturen [139]. In Abhängigkeit der Laserparameter führt dieser Prozess zu einer Vielfalt an Nano- und Mikrostrukturen, die im Folgenden behandelt werden sollen.

### 2.3.2. Entstehung selbstorganisierter Nano- und Mikrostrukturen

Mit der Laserbearbeitung können wie zuvor beschrieben sowohl deterministische Mikrostrukturen (Laser-Inscribed Microstructures) als auch selbstorganisierte Strukturen (Self-Organized Nano- and Microstructures) realisiert werden. Als selbstorganisierte Strukturen werden Strukturen definiert, die trotz räumlich-homogener Laserbestrahlung der Oberfläche entstehen und eine (quasi-)periodische Topografie aufweisen. Die selbstorganisierten Strukturen können dabei durch Nano- und Mikrostrukturen oder hybride Strukturen gekennzeichnet sein [140,141]. Die Entstehung von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen ist bis dato Gegenstand einer intensiv geführten und nicht abschließend geklärten wissenschaftlichen Debatte. Um einige weitgehend akzeptierte Theorien zu beschreiben, ist neben der Beschreibung der Schwellfluenz $F_{th}$ die Einführung weiterer charakteristischer Fluenzen nötig. Im Rahmen der Femtosekundenlaserbearbeitung mit einer Gaußschen Intensitäts-/Energieverteilung im Laserprofil werden gemäß Abbildung 8 die Größen $F_{\delta,th}$ und $F_{\gamma,th}$ eingeführt. Beide Größen wirken sich auf die Ablationsmechanismen und die Entstehung von selbstorganisierten Strukturen aus und werden im Folgenden näher erläutert.

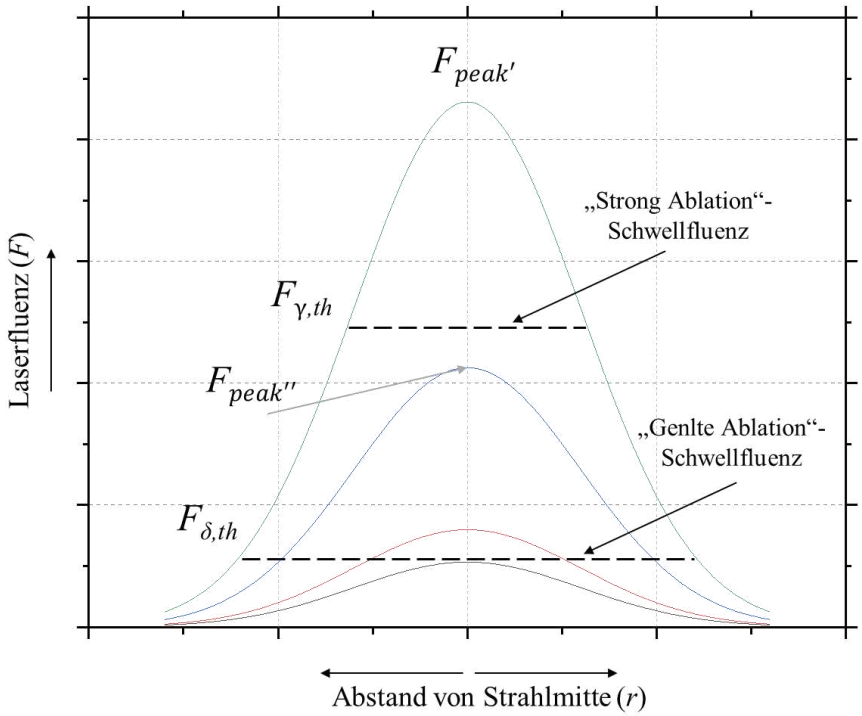



**Abbildung 8:** Darstellung des Laserintensitätsprofils in Abhängigkeit der Fluenz und des Strahlradius. Eigene Darstellung nach [142].

Ein idealer Laserstrahl bildet koaxiale Kreise (Radius *r*) mit Linien gleicher Lichtintensität aus und kann als gaußförmige Verteilung unter Einbeziehung der Ablationsschwelle dargestellt werden (Abbildung 8). Aufgrund der Gaußschen Intensitätsverteilung lässt sich das Fluenzprofil mit

$$F(r) = F_{peak} e^{\frac{-2r^2}{w_0^2}} \qquad (10)$$

beschreiben [142]. Der Strahldurchmesser wird in der Gleichung mit $w_0$ (Intensitätsverteilung von $1/e^2$), der Abstand zur Profilmitte mit *r* und die Peak-Fluenz mit $F_{peak}$ angegeben. Die für die Ablation notwendige Fluenz $F_{\delta,th}$ ist durch einen geringen Materialabtrag gekennzeichnet und wird auch als „Gentle Ablation" bezeichnet [142]. Wird die eingebrachte Fluenz weiter bis zu einem kritischen Wert $F_{\gamma,th}$ erhöht, kommt es zum abrupten Wechsel des Materialabtrags. Der Materialabtrag ist durch einen starken Anstieg der Ablationsrate gekennzeichnet und der Fluenzbereich wird daher als „Strong Ablation Regime" definiert [143]. Die zirkuläre Fluenzverteilung kann somit bei stationären Bestrahlungen von Werkstücken, hinreichenden Intensitäten und einer ausreichenden Pulsanzahl zur simultanen Entstehung von selbstorganisierten Mikrostrukturen im Zentrum und zu Nanostrukturen in den Randbereichen des Laserspots führen.

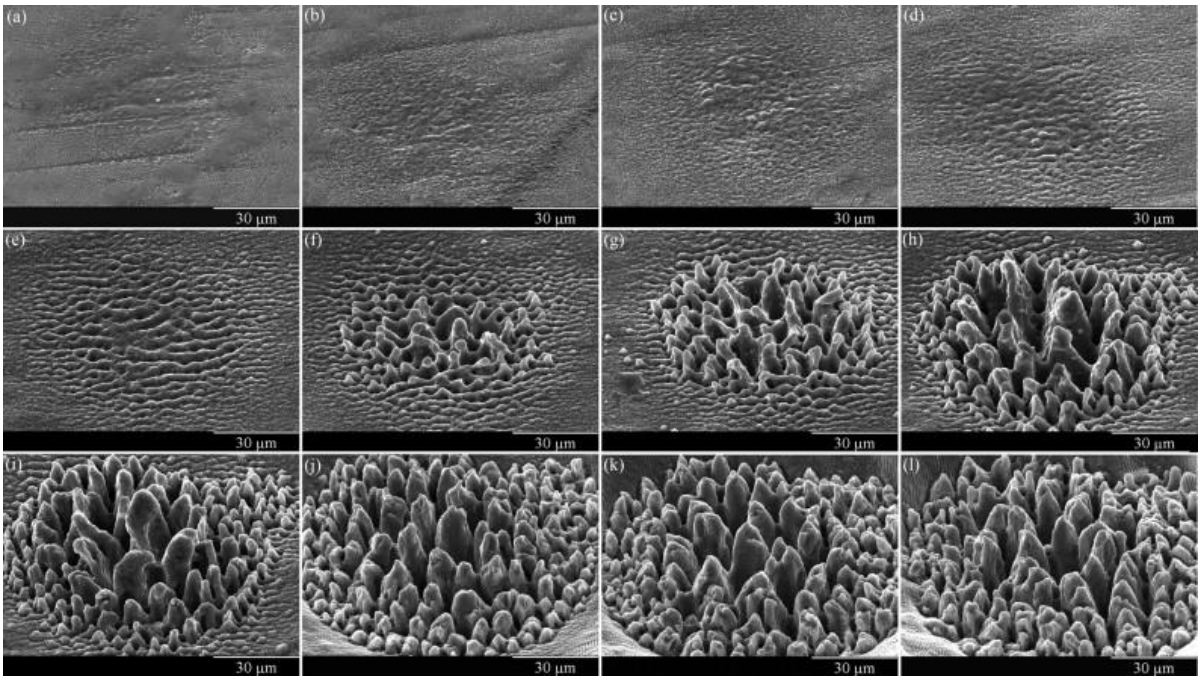



**Abbildung 9:** REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Titanoberflächen mit steigender Anzahl an Pulsen unter stationären Bedingungen. (**a-l**) 1, 5, 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 500, 750 beziehungsweise 1000 Pulse. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus "Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation", Oliveira et al. [144]**,** Copyright 2009, mit Genehmigung von Elsevier.

#### 2.3.2.1. Nanostrukturen (LIPSS)

Bei niedrigeren Fluenzen knapp über der Schwellfluenz $F_{\delta,th}$ folgt der Absorption des Pulses eine lokale Temperaturerhöhung, die zur Schmelze und Verdampfung des Materials führt. Die Ablationstiefe $L$ ist im Bereich von Nanometern und basiert auf der optischen Eindringtiefe $\delta$ nach

$$L \approx \delta ln F_{peak} F_{\delta,th} \qquad (11)$$

[143,145]. Dieser Fluenzbereich wird auch als „Gentle Ablation Regime" bezeichnet und kann zur Entstehung von LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) beziehungsweise FLIPSS (Femtosecond LIPSS) führen, die gelegentlich auch als Ripple-Strukturen bezeichnet werden. LIPSS weisen eine regelmäßige Rillenstruktur mit einem räumlichen Abstand, der ungefähr der Laserwellenlänge entspricht, auf. Die Orientierung der Rillenstruktur der LIPSS verläuft rechtwinklig zur Polarisation des Laserlichtes.

Die anerkannteste Theorie zur Entstehung der LIPSS beschreibt die Bildung der Strukturen durch die Interferenz des Laserlichtes mit angeregten Oberflächenplasmonen. Als Resultat der Interferenz kommt es zu einer räumlich-periodischen Energieverteilung auf der Oberfläche [106]. Die räumliche Periodizität $d$ der LIPSS bei linear polarisierten Laserlicht kann nach

$$d = \lambda/(Re[\eta] \mp sin\theta_L) \qquad \text{mit } \boldsymbol{g} \| \boldsymbol{E} \qquad (12)$$

$$\eta = [\frac{\varepsilon_d \varepsilon_{Metal}}{\varepsilon_d + \varepsilon_{Metall}}]^{\frac{1}{2}} \qquad (13)$$

abgeschätzt werden [146]. Der Winkel des einfallenden Laserlichts wird hier mit $\theta_L$, der effektive Brechungsindex des Interfaces zwischen Metall und Dielektrikum für Oberflächenplasmonen mit $\eta$, die Permittivität des umgebenden Dielektrikums mit $\varepsilon_d$ und des Metalls mit $\varepsilon_{Metall}$, der Gittervektor mit $\boldsymbol{g}$ und die tangentiale Komponente mit $\boldsymbol{E}$ des elektrischen Feldvektors des Laserlichts angegeben. Die räumliche Periodizität von FLIPSS ist in der Regel etwas geringer als die Wellenlänge λ. Erklärt wird diese Abweichung gegenüber den LIPSS aufgrund einer Änderung des effektiven Brechungsindex des Interfaces zwischen Luft und Metall bei der Bearbeitung mit fs-Lasern [147]. Generell kann die räumliche Periodizität nach Gleichung ( 12 ) über die Veränderung des effektiven Brechungsindex mit Hilfe von ambienten Medien wie Gas [148] oder Flüssigkeit [149–151] sowie den Einfallswinkel des Laserlichtes [152] bei der Bearbeitung variiert werden. Weiterhin ist bekannt, dass die räumliche Periodizität der FLIPSS geringfügig mit der Anzahl an Laserpulsen abnimmt. Der Einfluss der Fluenz ist noch nicht verstanden und wird kontrovers diskutiert, so dass teilweise von einer Erhöhung der räumlichen Periodizität [153–155] und teilweise von einer Verringerung der Periodizität der FLIPSS auf Metallen berichtet wurde [156,157].

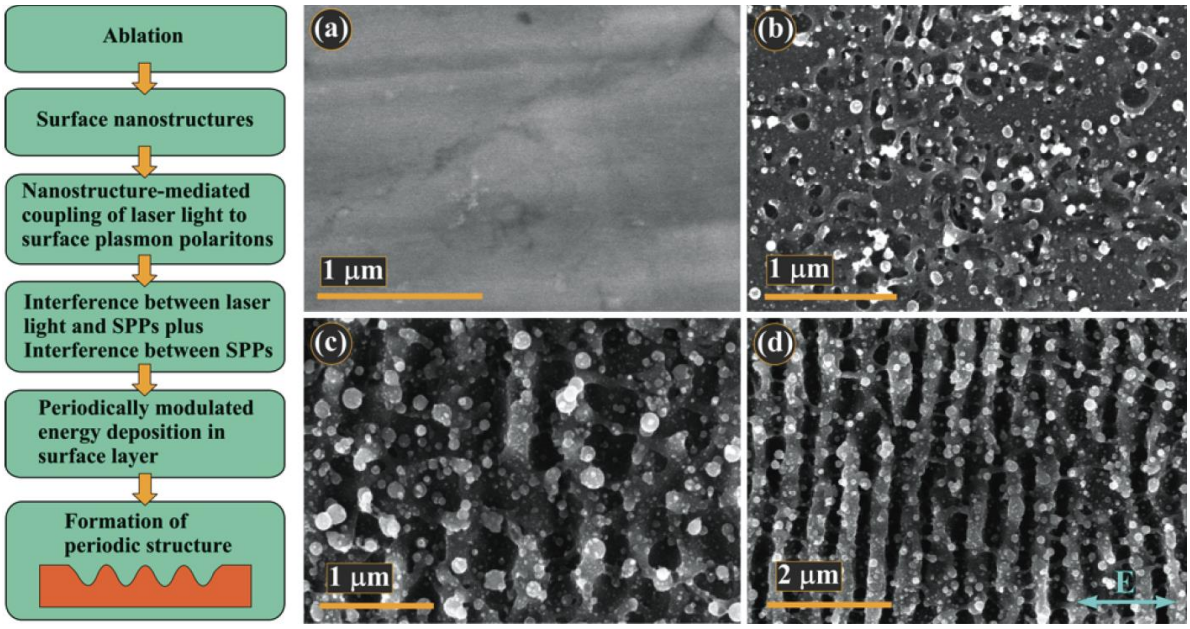



**Abbildung 10:** Schematischer Ablauf der Formation von FLIPSS (links) und REM (Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen von FLIPSS auf Titan bei der Laserbearbeitung in der Luft mit zunehmender Pulsanzahl. (**a**) Referenzoberfläche, (**b**,**c**,**d**) Oberfläche nach 2, 10 beziehungsweise 40 Pulsen. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus "Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications", Guo et al. [106], Copyright 2012, mit Genehmigung von WILEY.

Die Bildung von FLIPSS wird als sukzessiver Prozess verstanden, der in Abbildung 10 betrachtet werden soll. Die ersten Laserpulse bzw. Überfahrten führen zu einer zufällig verteilten Nanostruktur. Es wird angenommen, dass die zufällige Formation von Nanostrukturen nach wenigen Pulsen aus einer unterschiedlich verteilten plasmonischen Absorption aufgrund von nanostrukturellen Defekten resultiert [106]. Es folgt die Bildung einer nanoskaligen dynamischen Schmelze aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung und einer Diffusion von heißen Elektronen [158]. Nach dem Erstarren resultiert die dynamische Schmelze durch Spallation von Kavitationsblasen in Nanokavitäten beziehungsweise Nanoporen, Nanohervorhebungen und

Nanokämmen [159]. Ebenfalls kommt es zur Bildung und Ablagerung von Agglomeraten durch ablatierte Nanopartikel auf der Werkstückoberfläche [160]. Aufgrund der Brechung an den zufällig erzeugten Nanostrukturen kommt es zur Kopplung des einfallenden Lichts und zur Polarisierung von Oberflächenplasmonen bei den folgenden Laserpulsen [161]. Die Interferenz zwischen dem Laserlicht und der Polarisierung der Oberflächenplasmonen führt jedoch schon anfänglich zur räumlichen Modulation der eingetragenen Energie auf der Oberfläche, wenn genug freie Elektronen durch nichtlineare Prozesse im Leitungsband vorhanden sind [162]. Als Folge dessen kommt es zu einer räumlich modulierten Aufheizung der Oberfläche nach dem Laserpuls und zur Bildung von periodischen Strukturen. Ab einem bestimmten Grad der Oberflächenmodifizierung kommt es dann zur resonanten Kopplung des Laserlichtes und den polarisierten Oberflächenplasmonen, was zu einem viel effektiveren Aufbau von Strukturen führt. Die deutliche Abgrenzung von aufgeschmolzenen, periodischen Bereichen kann als FLIPSS (Abbildung 10 (d)) charakterisiert werden [147]. Weiterhin können FLIPSS beziehungsweise LIPSS in LSFL (Low-Spatial Frequency LIPSS) und HSFL (High-Spatial Frequency LIPSS) unterschieden werden. HSFLs entsprechen einer sprunghaften Abnahme der räumlichen Periodizität aufgrund von gegenseitigen Interferenzen von angeregten Oberflächenplasmonen unterhalb der Einzelpuls-Schwellfluenz. Die Interferenz basiert auf dem Primärgitter ($\boldsymbol{g}_1$) und führt gemäß des Polarition-Modells zur Periodenverdopplung (Feigenbaum-Szenario) durch Bildung eines zweiten Gitters ($\boldsymbol{g}_2 = 2\,\boldsymbol{g}_1$) mit wachsender Resonanz durch zunehmende Pulsanzahl (hunderte bis tausende Laserpulse) [163]. Andere Theorien sehen die Ursache für die Entstehung von HSFLs in der Entstehung von laserinduzierten asymmetrischen Anfangsanregungen [164,165] und in der Bildung einer zweiten harmonischen Schwingung [166]. Die Ursache für HSFLs ist somit immer noch Gegenstand einer wissenschaftlichen Debatte und nicht abschließend geklärt. Eine weitere Unterteilung von LSFL und HSFL ist in [167] gegeben, die Beobachtungen von abweichenden Orientierungen und Dimensionen auf dielektrischen Materialien beschreibt, und demnach LSFL und HSFL in weitere Erscheinungsformen unterteilt.

#### 2.3.2.2. Mikrostrukturen

Mit steigender Fluenz ($F >> F_{\delta,th}$) können erzeugte Nanostrukturen zu Mikrostrukturen zusammenwachsen, was eine Streuung des Laserlichtes und eine bevorzugte Ablation durch geometrische Effekte an den zuvor erzeugten Strukturen zur Folge hat. Diese Phänomene führen zu Schmelzfluss und zur Neupositionierung von geschmolzenem Material, die zur Formation von selbstorganisierten Mikrostrukturen mit Dimensionen bis zu einigen zehn Mikrometern führen. Die Mikrostrukturen können generell danach eingeteilt werden, ob das Wachstum der Strukturen über die eigentliche Oberfläche hinausragt (ASG-Above Surface Growth Mounds) oder unterhalb der Oberfläche bleibt (BSG-Below Surface Growth Mounds) [168]. Für die Entstehung von ASG-Strukturformen werden ein Schmelzfluss und die Neuanordnung von ablatiertem Material als Hauptmechanismus angesehen. Für die BSG-Strukturformen wird die bevorzugte Ablation von Material in Vertiefungen angesehen [168].

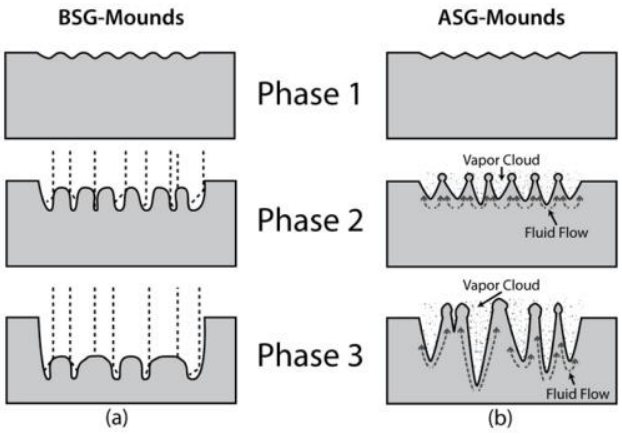



**Abbildung 11:** Formation von Mikrostrukturen in Abhängigkeit der Entstehungsphasen. (**a**) BSG (Below Surface Growth Mounds)- und (**b**) ASG-(Above Surface Growth Mounds)-Mounds. Abdruck und Wiederveröffentlichung mit Genehmigung von [168]. © The Optical Society.

Bisher gibt es kein generell akzeptiertes Modell, dass die komplexe Licht-Materie-Wechselwirkung zur Bildung von selbstorganisierten Mikrostrukturen wie Säulen [169,170], Kegeln [171,172] oder Spitzen [169,173,174] beschreiben kann. Die Formation ist abhängig von der Pulslänge, der Anzahl der Laserpulse, dem Material, der Wellenlänge und weiteren Laserparametern sowie von den Umgebungsbedingungen [174], was die Komplexität der Randbedingungen verdeutlicht. Die Ursachen für die Bildung der Mikrostrukturen werden kontrovers diskutiert, wobei unterschiedliche Phänomene wie beispielsweise hydrodynamische Effekte [175], lokale Materialverunreinigungen [176] und die unterschiedliche Ablation von Phasen oder Materialbestandteilen herangezogen werden [177]. Untersuchungen zeigen aber, dass der Prozess der Bildung von selbstorganisierten Mikrostrukturen unter sonst gleichen Bedingungen als dreiphasiger Prozess beschrieben werden kann [168]. In der ersten Phase kommt es zur Bildung einer Nano- oder Mikrorauheit, die durch nachfolgende Pulse neu angeordnet wird, aber aufgrund einer gesteigerten Adsorption und Streuung des Laserlichtes an der existierenden Rauheit zu einer dichteren und raueren Oberfläche führt. Im nächsten Schritt kommt es zur Bildung von Mikro-Welligkeiten (Micrometric Ripple, auch Grooves), die durch eine Ausrichtung parallel zur Polarisation des Laserlichtes mit einer räumlichen Periodizität von 2,5-5 µm gekennzeichnet sind, und lokalen Vertiefungen beziehungsweise Gruben (Micro Crater) [178,179]. Diese Oberflächenstrukturen werden als Vorläufer für die Bildung der selbstorganisierten Mikrostrukturen angesehen, wobei Mikro-Welligkeiten als primäre Vorläufer für BSG-Strukturen angesehen werden [178]. Die Entstehung von Mikro-Welligkeiten ist bis dato nicht vollkommen verstanden, wird aber in Zusammenhang gebracht mit elektromagnetischer Streuung [180] und hydrodynamischen Effekten [181] bei der Laserbearbeitung. In der zweiten Phase kommt es an den Vorläufer-Strukturen zur Bildung von den eigentlichen selbstorganisierten Mikrostrukturen durch eine dominierende Ablation in den Vertiefungen mittels Streuung. Mit zunehmender Fluenz oder Anzahl der Überfahrten wachsen die Strukturen in Höhe und Distanz an, da auf den Flanken eine geringere Fluenz herrscht als in den Tälern und die Ablation durch Streuung in den Vertiefungen überwiegt. Die dritte Phase ist durch eine Verschmelzung der Mikrostrukturen gekennzeichnet. Durch die vorwiegende Energiedeponierung in den Tälern kommt es zu einem thermischen Gradienten, der aus den Tälern Schmelze zur Spitze der Strukturen befördert. Weiterhin wird die Neupositionierung von ablatiertem Material auf den Spitzen als

Mechanismus angesehen, der zur Bildung von ASG-Strukturen führen kann [168,178]. Die Ausprägungen der einzelnen Phasen sind dabei insbesondere abhängig von der eingetragenen Energie. Sobald die Fluenz die „Strong Ablation Regime“ ($F > F_{\gamma,th}$) erreicht, hängt die Ablationstiefe $L$ von der Elektronenwärmediffusionslänge $\gamma$ (entspricht der effektiven Wärmeeindringtiefe) nach der Gleichung

$$L \approx \gamma ln F_{peak} F_{\gamma,th} \qquad (14)$$

ab [143,145]. Die Änderung des Ablationsregimes wird durch die nichtlineare Erwärmung der Elektronen im Leitungsband und durch die Elektron-Phonon-Kopplung erklärt [143,182,183]. Die Zeitskala zur Bildung der notwendigen heterogenen Siedekerne für die Verdampfung des Materials wird unter- und die thermodynamisch kritische Temperatur des Materials überschritten, so dass das überhitzte, flüssige Material aus dem Fokusvolumen explosionsartig austritt und als Mixtur von Dampf- und Flüssigkeitstropfen entspannt (Phasenexplosion oder explosives Sieden) [182,184–186]. Die Phasenexplosion kann auf der einen Seite bei Einzelpulsen nur durch Multiphotonen-Absorption erzeugt werden, zu der mindestens sechs Photonen notwendig sind, um das Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Die Anzahl der notwendigen Photonen ist dabei abhängig von der Wellenlänge des Laserlichtes. Auf der anderen Seite können Massendefekte (unter anderem Frenkel-Defekte) gefolgt von Avalanche-Prozessen in Multi-Puls-Anwendungen eine Phasenexplosion bei einem relativ niedrigen Anregungslevel bewirken [182]. Durch Instabilitäten der Schmelze und durch hydrodynamische Effekte kommt es zum Auswurf von Schmelzbestandteilen, was auch als Melt Displacement und Melt Splashing verstanden wird [132]. Die Abtragsrate bei beginnender Phasenexplosion ist durch einen sehr starken Anstieg gekennzeichnet [132,184].

Typischerweise sind selbstorganisierte Mikrostrukturen aufgrund der Gaußschen Intensitätsverteilung im Laserstrahl bei nicht-stationären Bestrahlungen mit Nanostrukturen versehen, die zu einer Doppelten Rauheit (Dual-Scale Roughness) führen [144]. Eine einfache Laserstrahlformung, beispielsweise durch eine Symmetrieunterbrechung per Halbierung des Laserstrahls, kann eine Formation von LIPSS allerdings vermeiden [187]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Formation von Nano- und Mikrostrukturen und die chemische Zusammensetzung des bestrahlten TiAl6V4 weiterhin abhängig von ambienten Prozessgasen sind, da einerseits ambiente chemische Elemente zu Reaktionsprodukten (Ti-x, bspw. x = Br, I, Cl) und andererseits die Reaktionsprodukte eine veränderte Schwellfluenz aufweisen können [188].

Neben den aufgelisteten Erkenntnissen sind die fundamentalen Ursachen noch immer in der Diskussion und es gibt weder ein eindeutiges Verständnis, noch einen wissenschaftlichen Konsens bezüglich der physikalischen Prozesse bei der Bildung von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen [106,143,189]. Besonders fällt auf, dass die Formation von selbstorganisierten Strukturen mit Multipuls-Anwendungen und unterschiedlichen Scanstrategien nicht oder nur wenig untersucht sind. Die aufgelisteten Strukturformen, sowohl lasergenerierte deterministische als auch selbstorganisierte Nano- und Mikrostrukturen, ähneln den in der Natur vorkommenden Oberflächenformen und können daher als biomimetisch bezeichnet werden [190,191].

## 2.4. Benetzungsverhalten

Die Natur zeigt Benetzungsverhalten in unterschiedlichsten Formen auf und schafft Ideen und Anreize für technische Applikationen, wobei nano- und mikrostrukturierte Oberflächen besonders hohes Potenzial besitzen. In dem folgenden Kapitel werden einige besondere Beispiele mit angepasster Benetzung aus der Natur aufgezeigt und deren Relevanz für technische Anwendungen hervorgehoben. Für die Umsetzung der Beobachtungen aus der Natur ist die Kenntnis der physikalischen Größen und Erscheinungen im Bereich der Benetzung von Festkörperoberflächen unabdingbar. Daher werden sowohl grundlegende Phänomene wie die Oberflächenspannung als auch spezifische Phänomene wie die Alterung von laserstrukturierten Oberflächen erläutert.

### 2.4.1. Benetzung in der Natur und Bionik

Die Natur hat über die Jahrmillionen andauernde Evolution von Organismen eine grandiose Vielfalt an unterschiedlichen Benetzungsverhalten auf Oberflächen hervorgebracht und zu herausragenden Eigenschaften optimiert. Einige Organismen sind so in der Lage, ultra-schnelles Wasser-Harvesting zu betreiben, wie die Trompeten- (Sarracenia) oder Kannenpflanzen (Nepenthes alata) [192,193], alternierende superhydrophile und superhydrophobe Oberflächen zur Wasseransammlung zu nutzen, wie der Namibische Wüstenkäfer (Onymacris unguicularis) [194], oder superhydrophobe und zugleich selbstreinigende Eigenschaften aufzuweisen, wie das wohl meist zitierte natürliche Blatt der Welt – das Blatt der Lotuspflanze (Nelumbo) [195–197]. Neben diesen Beispielen in der Abbildung 12 findet sich noch eine schier unzählige Mannigfaltigkeit an Erscheinungsformen von Oberflächen mit skurrilen und zugleich hochinteressanten Benetzungsverhalten [140]. Besonders interessant sind dabei anisotrope Benetzungsformen, wie der direktionale Wassertransport an den Stacheln von Kakteen (Opuntia microdasys) [198], Blättern von Reispflanzen (Oryza sativa) [199] und Schmetterlingsflügeln (Morpho aega) [200] oder Wasser-Harvesting und -Transport von der Haut zum Mund von Eidechsen (Lacerta) [201], die einen uni- oder bidirektionalen Wassertransport bei Organismen ermöglichen. Inspiriert von der Natur, sind so zahlreiche Benetzungsprinzipien in technischen Applikationen zu finden, unter anderem in selbstreinigenden Oberflächen, in Anwendungen für den Flüssigkeitstransport- und -separation und dem Wasser-Harvesting. Besonders anisotrope Benetzungsphänomene werden für die Entwicklung von Lap-on-a-Chip-Systemen genutzt. Die Möglichkeit der präzisen Steuerung des Flüssigkeitstransports besitzt hohes Potenzial für Applikationen zur Blutzuckermessung [202], zur DNA-Manipulation [203] oder auch für kolorimetrische Alkohol-Tests [204]. Offene Systeme sind naturgemäß leicht zu reinigen und zu befüllen und darüber hinaus wiederverwendbar [205,206], wodurch die UKP-Laserbearbeitung zur Herstellung dieser Systeme eine überlegene Bearbeitungsmethode darstellen kann. Die Benetzung von Oberflächen weist zudem Korrelation zu vielen weiteren Oberflächencharakteristiken auf, die für das Design von Oberflächen mit sekundären Effekten genutzt werden. Die Vereisung von Tragflächen und anderen Maschinenteilen, die Reduzierung von Antifouling und Reibung an Außenflächen von Schiffen, und viele andere unerwünschte Erscheinungen

können durch die Steuerung der Benetzung beeinflusst werden [207–210]. Durch die in Kapitel 1.1 aufgelisteten Vorteile stellt auch hier die UKP-Bearbeitung eine der vielversprechendsten Technologien zur Herstellung von Oberflächenfunktionalisierungen und Applikationen mit sekundären Effekten dar.

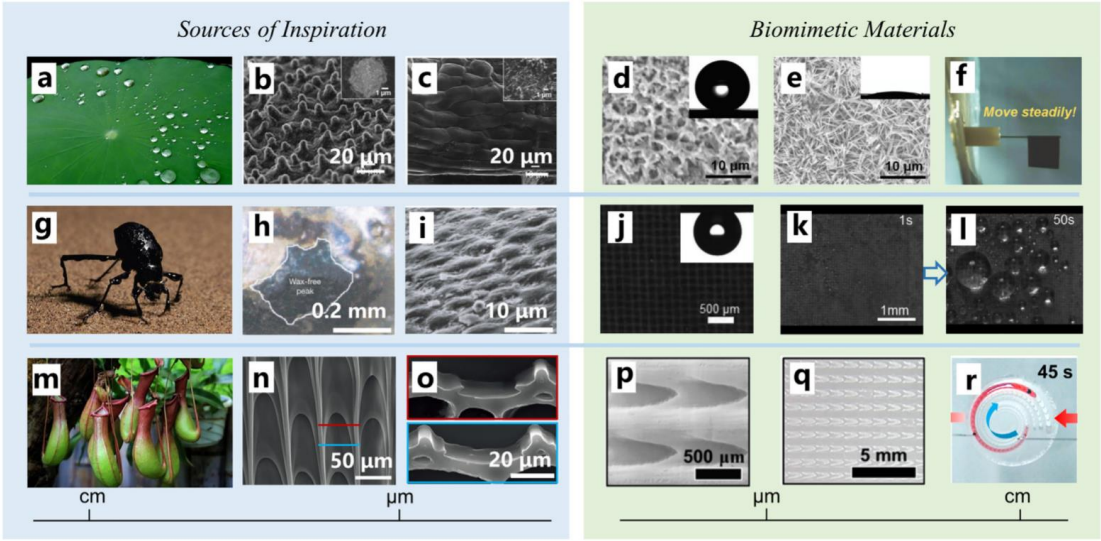



**Abbildung 12:** Beispiele für biomimetische Anwendungen in der Technik. (a-f) Janus Sheets mit hydrophiler/hydrophoben Eigenschaften, abgeleitet aus dem Blatt der Lotuspflanze. Die technische Anwendung wurde bei einem Schiffchen mit superhydrophiler Unterseite und superhydrophober Oberseite demonstriert mit dem Ergebnis, dass das Schiffchen im Vergleich zur Referenz besser an der Wasseroberfläche haftet und senkrecht einen Wasserfall hinuntergleiten kann (**g-l**). Membranen zum Wasser-Harvesting, inspiriert durch den Namibischen Wüstenkäfer. (**m-r**) Anisotroper Flüssigkeitstransport in mikrostrukturierten Spiralen, die Analogien aus der Oberfläche von Kannenpflanzen nutzen. Abdruck und Wiederveröffentlichung aus "Bioinspired surface with special wettability for liquid transportation and separation.", Yue et al. [211], Copyright 2020, mit Genehmigung von Elsevier.

Um die Oberflächen für die spezifischen Anwendungen zu designen, ist es erforderlich, die zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien und Erscheinungen wie die Oberflächenenergie und -spannung, den Kapillareffekt und -druck und den Kontaktwinkel in die Überlegungen zur Auslegung von Oberflächen einzubeziehen. Dabei dienen Benetzungsmodelle dazu, die Phänomene der Ausbreitung von Tropfen auf Festkörperoberflächen zu veranschaulichen und zu verstehen. Eines der meist diskutiertesten Beobachtungen auf laserstrukturierten Flächen der letzten Jahre ist die Alterung und die Veränderung des Benetzungszustandes über die Zeit. Daher werden die gelisteten Größen im folgenden Kapitel erläutert.

### 2.4.2. Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Bei der Betrachtung von Benetzungsphänomen im Gleichgewichtszustand nimmt die freie Oberflächenenergie pro Einheit (auch Oberflächenspannung) als intrinsische Eigenschaft von Stoffen eine Schlüsselrolle für die Vorstellung der Formation von Grenzflächen (Phasengrenzen) ein. Die Oberflächenenergie spiegelt dabei das Maß an Energie wider, das nötig ist, um vorhandene Molekülbindungen aufzuspalten und neue einzugehen. Gewöhnlich erfolgt die Definition der Oberflächenspannung über ein kanonisches Ensemble und die Festlegung von

chemischen Potenzialen, womit eine Verschiebung von Molekülen in den Volumen- und an den Grenzflächen berücksichtigt und das System Grenzfläche somit als offen und ideal dünn definiert wird. Die Moleküle einzelner thermodynamischer Phasen werden ebenfalls im Gleichgewichtszustand durch Definition eines chemischen Potenziales der Phase beschrieben [212]. Das gesamtheitliche Potenzial einer Phase $\Omega$ kann mit

$$\Omega \equiv F_H - \mu N \qquad (15)$$

berechnet werden. $F_H$ bezeichnet die freie Energie nach Helmholtz (Helmholtz-Potenzial), $\mu$ das chemische Potenzial und $N$ die Anzahl der Moleküle. Aus dem Differential des Potenzials einer Phase

$$d\Omega = \sigma dA - SdT - pdV - nd\mu \qquad (16)$$

mit der Fläche $A$, der Entropie $S$ und der Temperatur $T$, dem Druck $p$ und dem Volumen $V$ folgt die Oberflächenspannung [212]

$$\sigma = \left(\frac{d\Omega}{dA}\right)_{T,V,\mu} \qquad (17).$$

Die Oberflächenspannung ist demnach ein makroskopisches Maß, um molekulare Effekte zwischen Phasen zu quantifizieren und kann auch als lokale Energieabweichung an einer Grenzfläche geteilt durch die Fläche eines Moleküls betrachtet werden [213]. Die molekularen Effekte zwischen Phasen ergeben sich einerseits aus den vorherrschenden Bindungskräften im Innern der Phase, wobei es sich vorrangig um Van-der-Waals-Kräfte für organische Flüssigkeiten und Wasserstoffbrückenbindungen für polare Flüssigkeiten wie Wasser handelt (Kohäsionskräfte) und andererseits aus Interaktionen von Molekülen zu benachbarten Phasen (Adhäsionskräfte) [213]. Die Oberflächenenergie kann dabei als Summe von dispersen und polaren (nicht dispersen) potentiellen Interaktionen beschrieben werden [214]. Die Ursache für disperse Wechselwirkungen ist in einer zufälligen, unterschiedlichen Verteilung der Elektronendichte in einem Molekül zu sehen. Die so entstehende, nicht permanente Ladungsdifferenz kann zu einer Ausbildung eines vorübergehenden Dipols führen und in einem benachbarten Molekül ebenfalls einen Dipol induzieren, was zu einer elektrostatischen Anziehungskraft zwischen den Molekülen führen kann (auch London-Wechselwirkungen). Diese Bindungsform ist naturgemäß relativ schwach. Polare Wechselwirkungen sind relativ stark und permanent, da die Ursache in einer Asymmetrie von Ladungen durch den Molekülaufbau und die Bildung von permanenten Dipolmomenten begründet ist (bspw. Wasser). Zwischen polaren Molekülen kann es so zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (auch Keesom-Wechselwirkungen) kommen. Zwischen polaren und unpolaren Molekülen ist wiederum die Induktion eines Dipols möglich (Debye-Wechselwirkungen). Die drei Wechselwirkungen (London, Keesom, Debye) werden zusammenfassend als Van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet [215]. Das Ausmaß von adhäsiven Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen ist abhängig davon, ob die jeweils andere Phase gleichartige Polaritäten aufweist und somit gleichartige Wechselwirkungen entstehen können. Wasser kann daher eine polare (hochenergetische) Oberfläche besser benetzen als eine unpolare (niedrigenergetische) Oberfläche.

Die vollständige, die teilweise (partielle) und die komplett unvollständige (trockene) Benetzung einer festen und glatten Oberfläche in der Atmosphäre veranschaulichen als die drei

grundlegende Benetzungsszenarien, das Zusammenspiel aus Kohäsions- und Adhäsionskräften zwischen den drei Phasen (Abbildung 13 a-c)). Für den Fall der totalen Benetzung überwiegen die nach außen gerichteten Adhäsionskräfte des Fluids gegenüber der zu benetzenden Oberfläche, wobei größere Kohäsionskräfte zur energetisch günstigsten, kreisrunden Form des Fluids (auch Kugelkappe) auf der Oberfläche führen. Für den Fall der eher theoretischen, trockenen Benetzung sind die Adhäsionskräfte zur Festkörperoberfläche quasi nicht vorhanden. Generell sind die Wechselwirkungen der Flüssig- gegenüber der Gasphase aufgrund der niedrigen Dichte des Gases viel geringer als die Interaktionen der Moleküle zwischen der festen und der flüssigen Phase.

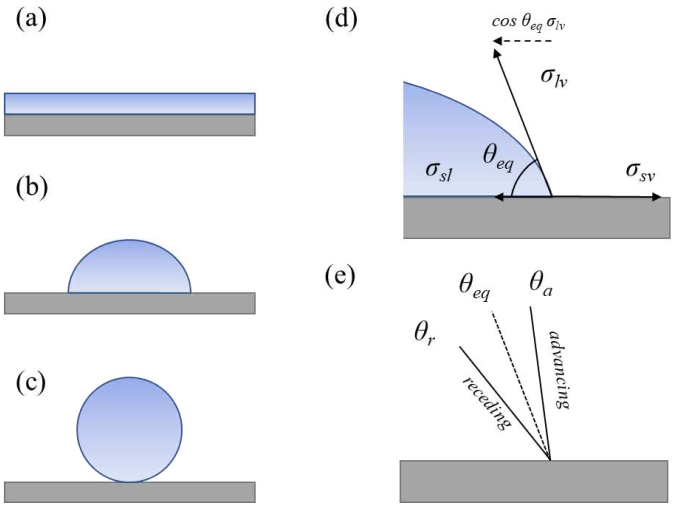



**Abbildung 13:** Das wohl gängigste Grenzflächenphänomen: Die Benetzung einer Festkörperoberfläche einer Flüssigkeit in der Gasphase.(**a-c**) Vollständige, partielle beziehungsweise unvollständige Benetzung einer Oberfläche. (**d**) Darstellung der Drei-Phasen-Kontaktlinie (TCL) und des Kontaktwinkels (auch (scheinbarer) Gleichgewichtskontaktwinkel). (**e**) Schematischer Vergleich zwischen dem fortschreitenden (advancing), dem zurückschreitenden (receding) und dem Gleichgewichtskontaktwinkel

Die sich ausbildenden Kontaktlinien (Strahlen) und der Trippelpunkt zwischen der flüssigen Phase, der festen Phase und der gasförmigen Phase (oder Drei-Phasen-Kontaktlinie (TCL)) lassen einen Winkel entstehen, der als Kontaktwinkel $\theta$ bezeichnet wird (Abbildung 13). Das Verhältnis des Cosinus des Kontaktwinkels und den drei Grenzflächenspannungen (fest-flüssig $\sigma_{sl}$, flüssig-gasförmig $\sigma_{lv}$, fest-gasförmig $\sigma_{sv}$) im mechanischen Gleichgewicht (auch Kräftegleichgewicht der tangentialen Kräfte) auf einer ideal ebenen, chemisch homogenen und glatten Fläche wurde bereits 1805 durch Young anhand der Gleichung

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} cos\theta_{eq} \qquad (18)$$

formuliert [212,216]. Experimentell können die Größen $\sigma_{sl}$ und $\sigma_{sv}$ nicht bestimmt werden. Die Annahme eines mechanischen und thermodynamischen Gleichgewichtes nach dem Modell nach Young führt zudem immer zu einem definierten Gleichgewichtskontaktwinkel $cos\theta_{eq}$, der experimentell an einer realen Oberfläche nicht beobachtbar ist [217]. Qualitativ ermöglicht die Gleichung allerdings eine Aussage über die Benetzung von Oberflächen anhand der Grenzflächenenergie von Flüssigkeit und Festkörper. Hochenergetische Flächen werden so von niedrigenergetischen Flüssigkeiten besser benetzt als umgekehrt [217]. Ein Tropfen breitet sich also

aus, solange ein Ungleichgewicht an der TCL existiert (solange $\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}cos\theta_{eq}$). Daneben führt der Oberflächenspannungsgradient aufgrund der höheren Oberflächenspannung der Flüssigkeit am Dreiphasenkontakt als im Zenit des Tropfens zu einer zusätzlichen tangentialen Kraft und zu einem nach außen gerichteten Bestreben des Tropfens. Dieses Phänomen der räumlichen Variation der tangentialen Spannungen und dem dadurch bedingten Fließen von Teilchen wird als Marangoni-Effekt bezeichnet [218].

Eine geläufige Einteilung des Benetzungsverhaltens von Wasser auf einer Festkörperoberfläche in der Atmosphäre zeigt die Abbildung 13, welche als Maßgabe für diese Arbeit dient. Anhand des bestimmten Kontaktwinkels (auch Wasserkontaktwinkel) kann die Klassifizierung des Benetzungsverhaltens erfolgen. In der Literatur sind dafür unterschiedliche Maßgaben zu finden, die mittels Kontaktwinkel, aber auch mittels Abrollwinkel das Benetzungsverhalten charakterisieren [216]. Generell kann eine Einteilung in benetzende ($\theta < 90°$) und nicht benetzende Oberflächen ($\theta < 90°$) durchgeführt werden, was im Fall eines Wassertropfens auf einer Festkörperoberfläche als hydrophil oder hydrophob definiert wird [219]. 0° entspricht kompletter Spreitung ($\sigma_{lv} \leq \sigma_{sv} + \sigma_{sl}$). Eine verfeinerte Charakterisierung stellt die Einteilung in superhydrophil (auch vollständige Spreitung), hydrophil, neutral (auch mäßige Benetzung), hydrophob, ultrahydrophob und superhydrophob (schlechte bzw. keine Benetzung, $\sigma_{lv} \geq \sigma_{sv} + \sigma_{sl}$) dar [220].

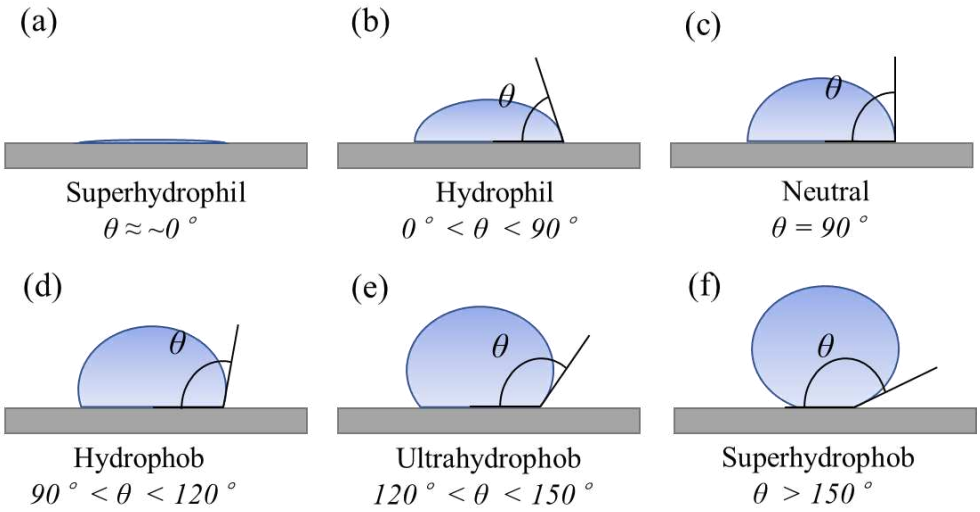



**Abbildung 14:** Einteilung des Benetzungsverhaltens anhand des entstehenden Kontaktwinkels $\theta$ im Drei-Phasen-Tripelpunkt. **(a-f)** Superhydrophile, hydrophobe, neutrale, hydrophobe, ultrahydrophobe und superhydrophobe Benetzung einer Festkörperoberfläche.

Neben dem isotropen Benetzungsverhalten, bei dem ein gleicher Betrachtungswinkel bei unterschiedlichen Betrachtungspositionen zum Tropfen stets zum gleichen Kontaktwinkel führt, kann es ebenfalls zu einem anisotropen Benetzungsverhalten kommen. Für eine Betrachtung eines in den Raumrichtungen unterschiedlich ausgedehnten Tropfens werden das Kontaktwinkelverhältnis und die Kontaktwinkeldifferenz $\triangle$CA herangezogen. Für linienartige Mikrostrukturen kann das Kontaktwinkelverhältnis parallel und senkrecht zu der Ausrichtung der Linien erfolgen. Werte von $\triangle CA \neq 0$ stellen somit ein anisotropes Benetzungsverhalten dar [221].

### 2.4.3. Benetzungsmodelle und -zustände

Um das Young-Verhältnis um den Einfluss einer Rauheit zu erweitern, berücksichtigten Wenzel 1936 [222] (Abbildung 15 (a)) als auch Cassie und Baxter 1944 [223] (Abbildung 15 (b)) die Rauheit der Oberfläche gegenüber der ideal glatten Oberfläche. Beide Theorien sehen eine Zunahme der Hydrophilie oder Hydrophobie vor, wenn das glatte Substrat bereits hydrophil beziehungsweise hydrophob ist. Wenzel führte einen Rauheitsfaktor $r_S$ als Multiplikator zur Young-Gleichung ein. Der Rauheitsfaktor $r_S$ nach Wenzel ist definiert als Verhältnis der realen, rauen Oberfläche zur geometrischen projizierten, idealen (auch scheinbaren) Oberfläche. Der Anteil der Grenzflächenenergie der festen Phase wird so um den Faktor $r_S$ erhöht [224]. Mit der Annahme einer vollständigen Benetzung der Unebenheiten der Oberfläche folgt der scheinbare Kontaktwinkel nach Wenzel mit

$$cos\theta_{app} = r_S\theta_{eq} \qquad (19).$$

Experimentell wurde eine Änderung des Benetzungszustandes von hydrophil nach hydrophob, die das Modell nach Wenzel theoretisch beinhaltet, niemals belegt. Daher ist das Modell nur als qualitative Beschreibung des Benetzungsvorgangs einer realen Probe anzusehen [212]. Darüber hinaus können weder ein superhydrophobes Verhalten noch dynamische Benetzungsvorgänge wie das Abrollen des Tropfens mit dem Modell nach Wenzel erklärt werden, da stets eine vollständige Benetzung der Rauheit der Oberfläche vorgesehen ist und eine Kontaktwinkelhysterese nicht betrachtet wird.

Das Modell von Cassie und Baxter (Abbildung 15 (b)) betrachtet die heterogene (auch inhomogene oder unvollständige) Benetzung einer Oberfläche, in dem neben der Rauheit der Oberfläche auch eingeschlossene Gasphasen zwischen den Erhebungen der Oberfläche betrachtet werden mit der Gleichung

$$cos\theta_{app} = f\theta_{eq} - (1 - f) \qquad (20).$$

Die Kontaktfläche des Tropfens mit der festen Oberfläche wird hier mit $f$ einbezogen und der Anteil der eingeschlossenen Luft an der Kontaktfläche mit $1 - f$. Mit diesem Modell ist die Abbildung von superhydrophoben Benetzungszuständen möglich, da ein Aufliegen des Tropfens auf den Rauheitsspitzen betrachtet werden kann. In der Praxis stellt sich eine Bestimmung des Anteils $1 - f$ allerdings als schwierig heraus und die Gleichung kann nicht für eine vollständige Benetzung angewendet werden (Übergang in den Wenzel-Zustand). Aufgrund einer Energieveränderung (bspw. durch die Veränderung des ambienten Druckes, des Eigengewichts, dem Eintrag von Schwingungen oder durch lokale kinetische Energiedefekte beim Ablegen des Tropfens) kann der qualitative Zustand nach Cassie und Baxter in den Wenzel-Zustand übergehen oder ein Mixed-State hervorgerufen werden [225,226]. Ebenfalls kann es zu Benetzungszuständen kommen, die keinem der konventionellen Benetzungszustände zugeordnet werden kann. Das Hemi-Wicking (Abbildung 15 (c)) bezeichnet eine Deplatzierung von eingeschlossener Luft durch den Tropfen, der zum Aufsitzen des Tropfens auf einer festen und flüssigen Phase führt [227–230]. Eine weitere Besonderheit stellt der Cassie Impregnating (auch Rose Petal)-Effekt dar (Abbildung 15 (d)). Hier wird nur die Mikrorauheit penetriert, die zu einer ausgeprägten Adhäsion führt, nicht aber die Nanorauheit, die zu einem hohen Kontaktwinkel

führt [231–233]. Mit dem Cassie und Baxter-Modell erklärbar, aber eine weitere Form eines Benetzungszustandes, ist der Lotus-Effekt (Abbildung 15 (e)). Hier überbrückt der Tropfen sowohl die Nano- als auch die Mikrorauheit, was zu einer geringfügigen Adhäsion des Tropfens führt [234–236].

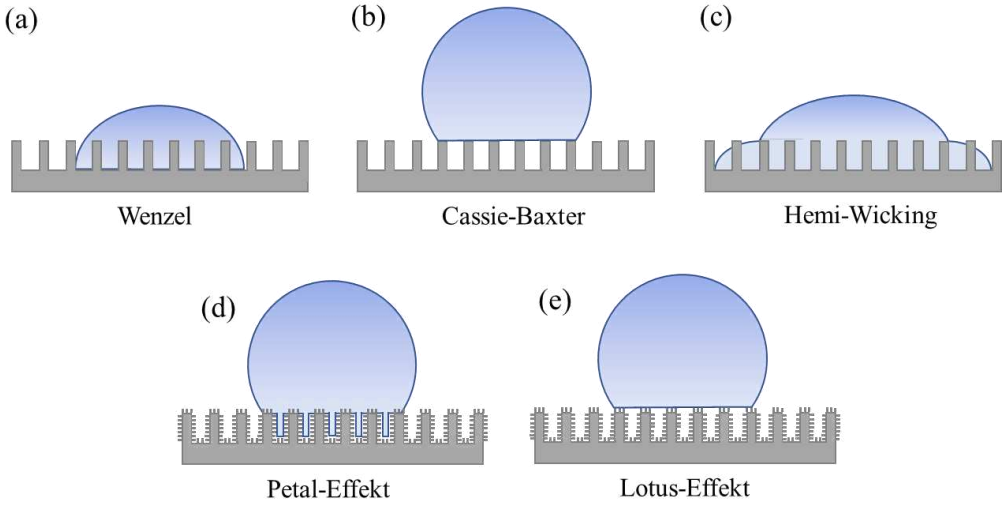



**Abbildung 15:** Gängige Benetzungszustände auf Festkörperoberflächen. (**a-e**) Wenzel, Cassie-Baxter, Hemi-Wicking, Petal-Effekt und Lotus-Effekt

Neben den häufig verwendeten Benetzungsmodellen von Wenzel und Cassie und Baxter existieren noch zahlreiche weitere Benetzungsmodelle [237–240]. Alle Modelle sind bis dato unzureichend, um einen Zusammenhang zwischen dem vor- und rückschreitenden Kontaktwinkel und dem Gleichgewichtskontaktwinkel (Abbildung 13 auf Seite 30) theoretisch wie experimentell aufzuzeigen [217,242]. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass theoretische Inhomogenitäten von realen Proben nicht komplett aufgelöst werden können und experimentell kein Gleichgewichtskontaktwinkel auf einer realen Probe bestimmbar ist, da lokale Inhomogenitäten stets zur Verzerrung des Kräftegleichgewichts am Trippelpunkt führen. Der gemessene Kontaktwinkel ist somit immer nur ein (Gleichgewichts-)Kontaktwinkel und nicht der Gleichgewichtskontaktwinkel einer realen Oberfläche [243–245].

Eine Verzerrung der TCL aufgrund der Anisotropie der Oberfläche einer realen Probe ist ebenso wenig mit den Modellen berechenbar, da chemische von topografischen Inhomogenitäten nicht oder nur schwer voneinander getrennt betrachtet werden können. Ein Festsetzen der TCL des Tropfens im metastabilen Zustand aufgrund der Heterogenität oder von Verunreinigungen der Oberfläche, die zu einer ausgeprägten Hysterese führen, werden als Pinning-Effekt verstanden [246–251]. Die Heterogenität kann in Form chemischer Inhomogenitäten, was nach Young eine Veränderung der Grenzflächenspannung bedeutet, oder in Form topografischer Veränderungen, wie einer Rauheit oder deterministischen Strukturen, hervorgerufen werden.

Der Unterschied zwischen den Modell-Kontaktwinkeln und den vor- und rückschreitenden Kontaktwinkeln lässt auf die Existenz einer Pinning-Kraft $F_p$ schließen. Die Pinning-Kraft hindert den Tropfen, einen stabilen Zustand einzunehmen und pinnt den Tropfen, bis der spezifische vor- oder rückschreitende Kontaktwinkel erreicht wird [243,252]. Die aus dem Ungleichgewicht am Trippelpunkt entstehende treibende Kraft lässt sich nach der Gleichung

$$F_p = \sigma(\cos(\triangle\theta)) \qquad \text{mit } \triangle\theta = \theta_a - \theta_{eq} \quad (21)$$
$$\text{bzw. } \triangle\theta = \theta_r - \theta_{eq}$$

definieren. Die Pinningkraft kann somit zur sich frei einstellenden Erhöhung oder Verringerung des Kontaktwinkels führen, falls die TCL am Fortschreiten zum Gleichgewichtskontaktwinkel durch eine höhere Grenzflächenspannung gehindert oder einige niedrige Grenzflächenspannung begünstigt wird (Abbildung 16 (a-b)). In gleicher Weise kann eine topografische Unebenheit die Ausbreitung der TCL nach Gleichung ( 21 ) behindern oder begünstigen (Abbildung 16 (c-d)). Die Inhomogenitäten stellen somit Hindernisse dar, die die TCL beim Fortschreiten beziehungsweise bei einer Änderung überwinden muss. Der Krümmungsdruck des Tropfens muss demnach entsprechend verändert werden, um einen unbenetzten Teil der Oberfläche zu benetzen bzw. den Tropfen zurückzuziehen [217]. Durch Rillenstrukturen kommt es in orthogonaler Richtung so zu einer mechanischen Energiebarriere, die den Tropfen pinnt und daran hindert, ein globales Energieminimum einzunehmen.

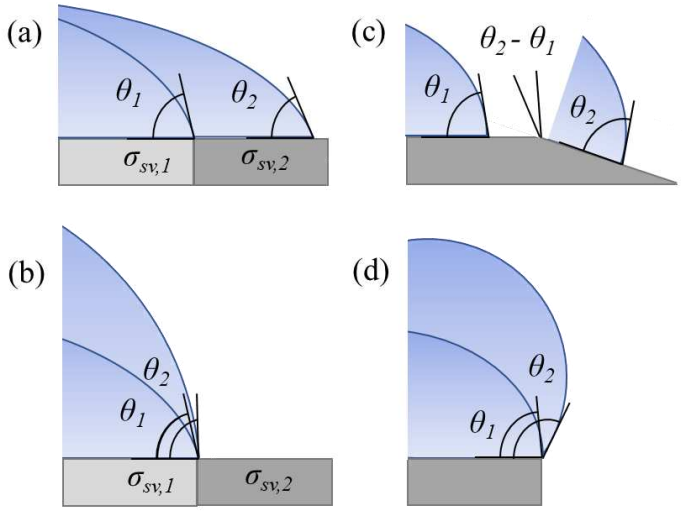



**Abbildung 16:** Pinning-Effekte hervorgerufen durch Inhomogenitäten der Oberfläche. (**a-b**) Eine Veränderung der Oberflächenenergie kann zur Vergrößerung oder Verkleinerung des Kontaktwinkels führen. (**c-d**) Ein topografische Effekt oder eine veränderte Rauheit entlang der TCL kann ebenfalls den Kontaktwinkel beeinflussen.

### 2.4.4. Kapillareffekt

Für die Ausbreitung eines Tropfens auf einer Oberfläche sind die Kapillarkräfte maßgebend [219]. Bei dem Fortschreiten eines Tropfens auf einer Rillen- beziehungsweise Grabenstruktur lässt sich der Fortschritt parallel zu den Rillen mit Hilfe des Modells von Kapillarbrücken veranschaulichen (Abbildung 17). Anhand des sich einstellenden hydrophilen oder hydrophoben Kontaktwinkels ergibt sich ein negativer oder positiver Krümmungsradius $R_K$. Aufgrund des Krümmungsdrucks kommt es nach der Laplace-Gleichung

$$\triangle p = (p2 - p1) = \frac{\sigma_{lv}}{R_K} \quad (22)$$

zur Ausbildung eines Unterdrucks (negativer Krümmungsradius) oder eines Überdrucks im Tropfen (positiver Krümmungsradius) [219,253]. Bei negativem Krümmungsradius kommt es daher zu einer nach innen gerichteten Kraft, der sogenannten Kapillarkraft.

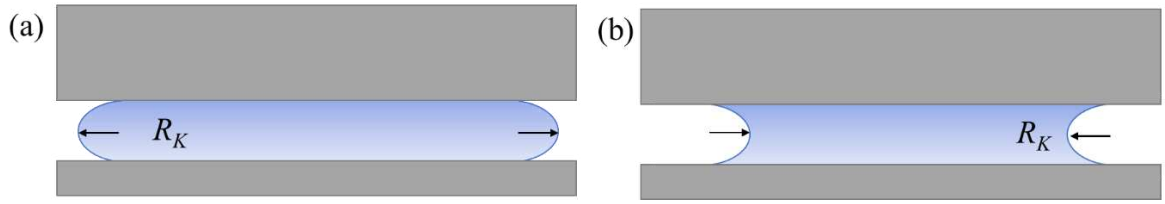



**Abbildung 17:** Darstellung zur Veranschaulichung der Kapillarität. (**a**) Eine hydrophobe Benetzung führt zu einem nach außen gerichteten Krümmungsradius zwischen zwei Kapillarbrücken und zu der Ausbildung eines Überdrucks im Tropfen. (b) Eine hydrophile Benetzung führt zu einem nach innen gerichteten Krümmungsradius zwischen zwei Kapillarbrücken und zu der Ausbildung eines Unterdrucks im Tropfen.

Der Tropfen kann durch den Pinning-Effekt und durch die Kapillarität stark verzerrt werden, was die Adhäsionskraft des Tropfens aufgrund der Elongation des Tropfens gegenüber einer Kugelkappe auf einer genneigten Oberfläche verringert [254,255].

### 2.4.5. Praktische Ermittlung Kontaktwinkel

Praktisch kann die Bestimmung des Kontaktwinkels zum einem per Kraftsensor über die Wilhelmy Platten-Methode oder die Du Nouy Ring-Methode erfolgen, wobei beide Methoden die Benetzungskraft und ebenfalls die Grenzflächenspannung $\sigma_{lv}$ ermitteln können [256,257]. Zum anderen kann der Kontaktwinkel optisch durch das Anlegen einer Kontur bestimmt werden, beispielsweise über die Capillary Rise-Methode oder die Sessile Drop-Methode [256]. Da die Methode der einfachen Kontaktwinkelbestimmung per Sessile Drop (auch Static Contact Angle) aber in der Literatur am häufigsten verwendet wird, oftmals sekundäre Oberflächeneigenschaften mit dem Ergebnis der Methode in Bezug gebracht werden und damit eine sehr große Bedeutung zukommt, beschränkt sich der Methodenteil grundsätzlich auf diese Methode zur isotropen Benetzungscharakterisierung einer Oberfläche. Bei der Sessile Drop-Methode wird der auf einer Festkörperfläche liegende Tropfen durch Erkennen einer Basislinie und durch die Bestimmung der Konturlinien des Kontaktwinkels im Gleichgewichtszustand (statischer Trippelpunkt) berechnet. Die Bestimmung der Konturlinien erfolgt gewöhnlich mathematisch per Software-Fit (durch das Anlegen von Tangenten im Trippelpunkt, das Anlegen einer Ellipse an der Tropfenkontur oder durch das Anlegen einer Polynomfunktion) oder physikalisch (durch die Young-Laplace-Methode), wobei es methodenbedingt zu Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Fits kommen kann [217].

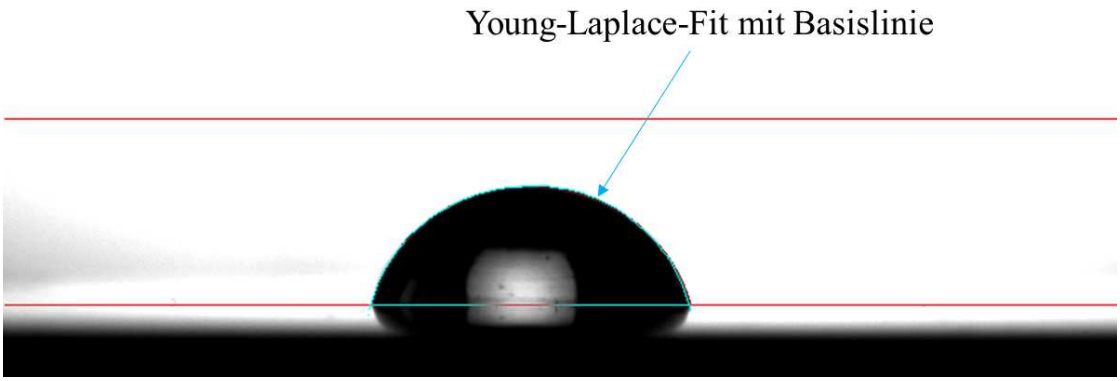



**Abbildung 18:** Beschreibung des Tropfenprofils durch die Young-Laplace-Gleichung in der Software SCA 20_U (Version 2, 2010, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany). Die Krümmung des Tropfenprofils ist vom hydrostatischen Druck abhängig. Der Young-Laplace-Fit ermittelt mittels numerischer Analyse die höhenabhängigen Parameter aus den Datenpunkten der Tropfenkontur und fitted die Form des Tropfens über diese Annäherung. Der Schnittpunkt der Annäherung mit der Basislinie definiert den TCL-Punkt.

Bei einem liegenden Tropfen unter Schwerkrafteinfluss wird die Krümmung durch den hydrostatischen Druck beeinflusst, der aus dem Gewicht der Flüssigkeit resultiert. Dabei ändern sich die Krümmungsradien der Oberfläche höhenabhängig. Beim Young-Laplace-Fit werden mittels einer numerischen Analyse Parameter eines Gleichungssystems ermittelt, das die Form des liegenden Tropfens modelliert. Für die Kontaktwinkelmessung wird der Schnittpunkt der modellierten Kontur mit der Basislinie (Dreiphasenpunkt) erfasst.

Weitere Methoden, wie die Bestimmung des fortschreitenden und zurückziehenden Tropfens (Advancing and Receeding) per Needle-in- oder per Inclining-Plate-Methode oder die Bestimmung des Abrollwinkels (Roll-off) etc., sind für eine adäquate Charakterisierung der Benetzungseigenschaften der Oberfläche und zur Bestimmung von Kontaktwinkelhysteresen notwendig [258]. Aber aufgrund der für die Arbeit hinreichenden Aussagekraft und der häufigen Anwendung in der Wissenschaft und Wirtschaft, wird die Sessile-Drop-Methode für die Benetzungsanalysen der TiAl6V4-Oberflächen gewählt. Folglich wird in den Experimenten nur der Static Contact Angle (SCA) erhoben, der vom wahren Gleichgewichts-Kontaktwinkel abweichen kann und keine Hysterese ermittelt.

## 2.5. Laserbearbeitung zur Benetzungssteuerung und Surface Ageing

Die Laserbearbeitung bietet großartiges Potential, die Oberfläche von Festkörpern sowohl topografisch als auch chemisch zu modifizieren. Die Vielfalt von möglichen Nano- und Mikrostrukturen und der hohe methodenbedingte Freiheitsgrad zur Umsetzung von deterministischen Mustern ermöglicht es, Beobachtungen von Benetzungsphänomenen aus der Natur zu kopieren, Hypothesen abzuleiten und wenn möglich Theorien und Modelle abzuleiten. Der betriebene Aufwand weltweit lässt sich durch eine Recherche mit den Suchbegriffen „Laser“ und „Wetting“ in „Article title, Abstract, Keywords“ in der wissenschaftlichen Literaturdatenbank Scopus (www.scopus.com) veranschaulichen (Abbildung 19).

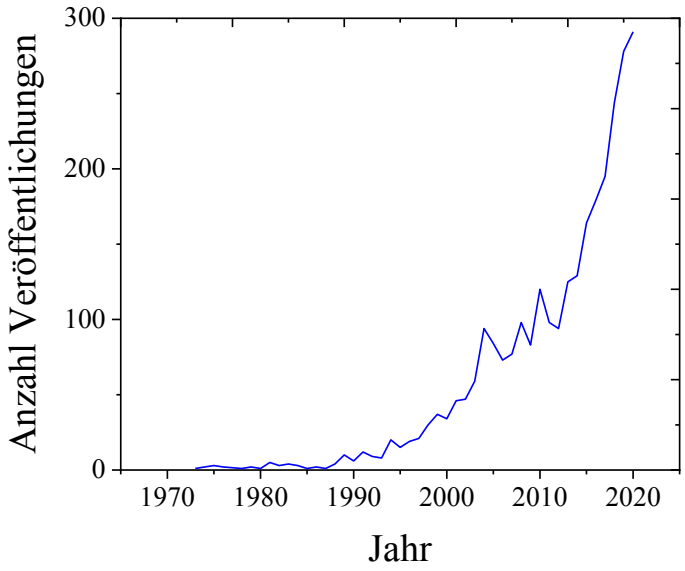



**Abbildung 19:** Anzahl an Veröffentlichungen zum Thema Laser und Benetzung bis zum Jahr 2020. Verwendete Suchkriterien „Laser“ + „Wetting“ in „Article title, Abstract, Keywords“. Stand 07.06.2021.

Die Arbeiten zur Benetzungsveränderung von Metallen und insbesondere des Werkstoffes Titan nehmen dabei einen erheblichen Anteil ein und haben einen starken Zuwachs in der letzten Dekade erfahren. Folglich lässt der betriebene Aufwand erkennen, dass die Diskussion um Benetzungsphänomene und technische Applikationen noch lang nicht beendet und trotz zahlreicher Arbeiten immer noch aktuell ist.

Besonders hohe Aufmerksamkeit kommt der Theoriebildung zur Benetzungsveränderung von laserstrukturierten Oberflächen über die Zeit bei der Lagerung in der Atmosphäre oder in anderen Gasen zu. Obwohl die Benetzungsveränderung auf laserstrukturierten Flächen schon vor Jahren beobachtet wurde, befindet sich die Theorie zur Benetzungsveränderung immer noch im wissenschaftlichen Diskurs. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass generell das Phänomen der Benetzungsveränderung von laserstrukturierten Flächen über die Zeit in der Industrie und auch in der Wissenschaft teilweise immer noch nicht ausreichend beachtet wird. Der Benetzungszustand einer laserstrukturierten Fläche kann sich jedoch stark verändern, da nicht nur die präsente Oberflächentopografie, sondern auch die veränderliche Oberflächenchemie maßgebend ist für den resultierenden Benetzungszustand. In einem kürzlich erschienenen Review (03/2020) wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass eine erhebliche Wissenslücke über die Bedeutung der Oberflächenchemie bei lasertexturierten Oberflächenstrukturen besteht [259]. Eine wichtige Grundlage der wissenschaftlichen Diskussion um die Theorie zur Benetzungsveränderung auf laserstrukturierten Oberflächen stellt eine Veröffentlichung der Autoren Kietzig et. al. [260] im Jahr 2009 dar. Auf unterschiedlichen Metallen (u.a. Edelstahl und TiAl6V4) wurde hier eine Benetzungsveränderung der laserstrukturierten Oberflächen von superhydrophil zu superhydrophob über die Zeit bei der Lagerung an der Luft beschrieben. Anhand von XPS-Untersuchungen wurde eine Zunahme von Kohlenstoff über die Zeit auf den laserstrukturierten Oberflächen detektiert. Für dieses Phänomen wurde eine Katalysatorwirkung von aktivem, nicht-stöchiometrischem $Fe_3O_{4-x}$ ($0 < x < 1$), das durch den Laserprozess

gebildet wird, vorgeschlagen. Eisenoxid gilt als polar und erklärt damit u.a. das superhydrophile Verhalten nach der Laserbearbeitung. Der Katalyseprozess führt zum Zerfall von Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoff [261]. Die zurückbleibenden Sauerstoffanionen sättigen das $Fe_3O_{4-x}$ zu stöchiometrischem $Fe_3O_4$. Im Laufe der Zeit kommt es somit zur Zunahme von nicht-polarem Kohlenstoff auf der Oberfläche und zu einer schlechteren Benetzung der Oberfläche. Long et al. [262] schlugen im Jahr 2015 eine abweichende Theorie vor, die die Adsorption von organischen Gruppen als Ursache für die Benetzungsveränderung sieht, zumindest auf Nichteisen-Metallen. Nach der Lagerung von strukturierten Aluminiumproben in unterschiedlichen Atmosphären ($CO_2$, $O_2$, $N_2$ und organisch angereicherter Atmosphäre), konnte ein hydrophobes Verhalten nach 8 und 30 Tagen nur auf der in der organisch angereicherten Atmosphäre gelagerten Probe beobachtet werden. Die Lagerung in anderen Atmosphären führt zu einer hydrophilen und über die Zeit unveränderten Benetzung, was der Gültigkeit der Theorie von Kietzig et al. zumindest auf nicht-eisenhaltigem Aluminiumoxid widerspricht. Die Adsorption von organischen Gruppen wurde auch von anderen Gruppen anerkannt und auf weiteren Werkstoffen bestätigt (u.a. TiAl6V4) [259,263–267]. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Veränderung der Oberflächenchemie durch den Laserprozess und die Veränderung des Benetzungsverhaltens durch Adsorption von organischen Gruppen auf Nichteisen-Metallen in der Atmosphäre diskutiert.

Die Oberfläche von unstrukturierten Proben kann aufgrund der Vorbehandlung und Lagerung eine Vielfalt von chemischen Elementen enthalten, die die Grenzflächenspannung und somit das Benetzungsverhalten der Probe beeinflussen. Durch die Wechselwirkung des Materials mit dem eingestrahlten Laserlicht kann es zum Abtrag von organischen Gruppen und anderen Verunreinigungen kommen. Die Verunreinigungen der Oberfläche und der anschließende Reinigungseffekt durch den Laserprozess werden in vielen Studien über das Verhältnis C/Al zusammengefasst. Aufgrund der hohen Affinität von reinen Metallen gegenüber Sauerstoff (insbesondere von Titan und Aluminium gegenüber Sauerstoff) kommt es zur Bildung einer Passivierungsschicht (Vgl. Kapitel 2.1.4) nach dem Laserprozess. Bekanntermaßen enthält die so geformte Oxidschicht ein hohes Maß an ungesättigten Gruppen. Im Fall der Legierung TiAl6V4 sind das größtenteils ungesättigtes Titan ($Ti^{4+}$), ungesättigtes Aluminium ($Al^{3+}$) und ungesättigtes Oxid ($O^-$). Diese Oxidoberflächenverbindungen fungieren als Lewis-Säure- bzw. -Basenstellen und stehen aufgrund einer hochpolaren freien Oberflächenenergie in direktem Zusammenhang mit einer stark hydrophilen Oberfläche [268,269]. Die Hydrophilie resultiert größtenteils aus der favorisierten Bildung von Wasserstoffbrücken an den ungesättigten, funktionellen Bestandteilen bei einer Benetzung [270]. Die folgende Reaktion der Adsorption und Dissoziation (auch dissoziative Adsorption) von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit der Atmosphäre wird als zweistufiger Prozess verstanden. Zunächst können ungesättigte Aluminium-Ionen Luftfeuchtigkeit adsorbieren. Dabei führt die molekulare Adsorption von Wasser nach der chemischen Gleichung

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al^{3+}OH_2+ \qquad (23)$$

zur koordinativen Sättigung von $Al^{3+}$. Anschließend kommt es nach der chemischen Gleichung

$$H_2O + \overset{O^{2-}}{\underset{|}{Al^{3+}}}\ Al^{3+} \rightleftharpoons \overset{HO^- HO^-}{\underset{|\quad|}{Al^{3+}}}\ Al^{3+} \qquad (24).$$

zur Dissoziation von Wasser in $OH^-$ und $H^+$ [265]. Aluminiumionen fungieren dabei als Lewis-Säure und können ein Elektronenpaar des Sauerstoffs vom Wasser anlagern, was zum Zerfall in $OH^-$ und $H^+$ des Wassers führt [265,266]. Die so stattfindende Hydroxylierung der neu geformten Oxidschicht resultiert in eine schnell stattfindende Passivierung der Lewis-Säure- bzw. -Basenstellen, in eine Reduzierung der Oberflächenenergie und in eine Schmälerung der Reaktivität gegenüber Wasser [271–273]. Der hydrophile Charakter der Oberflächen bleibt allerdings aufgrund der noch hohen Oberflächenenergie der resultierenden Fläche erhalten, was in zahlreichen experimentellen Studien direkt nach dem Laserprozess beobachtet wurde.

Für die anschließende allmähliche Änderung des Benetzungszustands im Laufe der Zeit auf einer strukturierten Oberfläche wird die Adsorption von unpolaren, organischen Gruppen aus der Umgebungsluft als relevantes Phänomen angenommen. Die adsorbierten Hyroxylgruppen fungieren dabei als primäre Bindungsstellen für organische Gruppen aus der Umgebungsluft und ermöglichen so die Chemisorption. Die Umgebungsluft gilt als reich an organischen, kurzkettigen Carbonsäuren (bspw. Ameisen(Methan-)säure oder Essig(Ethan-)säure) [274,275]. Insbesondere wird angenommen, dass Alkylgruppen (Kohlen-Wasserstoffverbindungen, C-C(H), (-$CH_2$ und -$CH_3$) eine Schlüsselrolle bei der Veränderung der Benetzung spielen, da diese ein wesentlicher Bestandteil fast aller organischer Moleküle sind und aufgrund ihres inhärent unpolaren Charakters ein hydrophoberes Verhalten hervorrufen. Dieser Vorgang führt dann zur Bildung von Carboxylgruppen [263] nach

$$\mathrm{RCOOH(g) + Al{-}OH \;/\; RCOO{-}Al + H2O} \qquad (25).$$

Das Erreichen einer Sättigung der Adsorption von Kohlenwasserstoffen kann je nach Lagerbedingungen bis zu einigen Wochen andauern [264,265]. Die Adsorption von unpolaren organischen Gruppen wird so als besonders relevanter Mechanismus zur Reduzierung der gesamtheitlichen Oberflächenenergie angesehen und kann zusammen mit einer Rauheitsveränderung zu einem superhydrophoben Benetzungsverhalten auf laserstrukturierten Oberflächen führen. Um eine raschere Sättigung der strukturierten Oberfläche herbeizuführen, wurden Verfahren wie die Lagerung in organisch reichen Medien [262] und das Vakuumverfahren [265] zur Reduzierung der freien Oberflächenenergie präsentiert. Eine Niedrig-Temperatur-Wärmebehandlung kann eine Adsorption von organischen Gruppen ebenfalls beschleunigen, da vorhandenes Wasser auf Oxidgruppen und wahrscheinlich auch -OH-Gruppen entfernt werden [276]. Eine Hoch-Temperatur-Wärmebehandlung führt allerdings zu einer Verbrennung bzw. Umwandlung von organischen Bestandteilen, unter anderem in $CO_2$ [262]. Ebenso kann ein permanenter hydrophiler Charakter der Oberfläche durch eine Lagerung in heißem bzw. kochendem Wasser erreicht werden [277,278], da die so hervorgerufene Adsorption von nicht-dissoziiertem Wasser an den zuvor adsorbierten Hyroxylgruppen die aktiven Bindungsstellen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen blockiert [271,272]. Auf $TiO_2$-Filmen wurde ebenfalls eine bevorzugte Adsorption von Wasser durch Dissoziation an Defektenstellen gezeigt, die durch UV-Bestrahlung erzeugt werden können und einen vorübergehenden, hydrophilen Charakter der

Oberfläche hervorrufen [279]. Darüber hinaus existierenden zahlreichende chemische Beschichtungsverfahren, die die Oberflächenenergie beeinflussen und damit den Benetzungszustand der Oberfläche steuern können. Die Erzeugung eines Monolayers mit -CF2 und -CF3-Gruppen durch eine Nachbehandlung mit fluorierter Alkylsilane und anschließender Niedrig-Temperatur-Wärmebehandlung [280–282] ist dabei ein vielversprechender Ansatz, um robuste superhydrophobe Eigenschaften einer Oberfläche hervorzurufen.

# 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das folgende Kapitel beinhaltet eine komprimierte Abhandlung von vier veröffentlichten Papern und einem in Begutachtung befindlichen Manuskript, die der publikationsbasierten Dissertation zugrunde liegen. Dabei werden eine Zusammenfassung und eine Bewertung der Ziele der einzelnen Studien gegeben. Eine vollständige Beschreibung der durchgeführten Arbeiten, Beobachtungen, Argumentationen und Schlussfolgerungen findet sich in den einzelnen Studien, die im Kapitel Publikationen der Arbeit aufgeführt sind.

## 3.1. Studie 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen

Der Inhalt dieses Unterkapitels bezieht sich auf eine veröffentlichte Studie:

Schnell, G.; Duenow, U.; Seitz, H. Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces. Materials 2020, 13, 969. https://doi.org/10.3390/ma13040969.

In der Studie 1 wurden systematisch die Auswirkungen von unterschiedlichen Laserscanstrategien bei variierenden Fluenzen auf geschliffenen TiAl6V4-Proben untersucht. Dabei wurde der Pulsüberlapp (PO) in einem Bereich von 40-90 % bei konstantem Bahnüberlapp (LO) von 50 % variiert. Im Sinne eines äquivalenten Energieeintrags wurde der Bahnüberlapp von 40-90 % bei einem Pulsüberlapp von 50 % variiert. Die Fluenz wurde bei beiden Scanparametern von der „Gentle Ablation“ bis zur „Strong Ablation“-Phase systematisch erhöht. Im Wesentlichen wurden nachfolgend die daraus resultierende Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen bei der Femtosekundenlaserbearbeitung mittels REM- und CLSM-Analyse nach der Bearbeitung untersucht. Zur Charakterisierung der Ablationsregime wurde zusätzlich die mittlere arithmetische Flächenrauheit $S_a$ bestimmt.

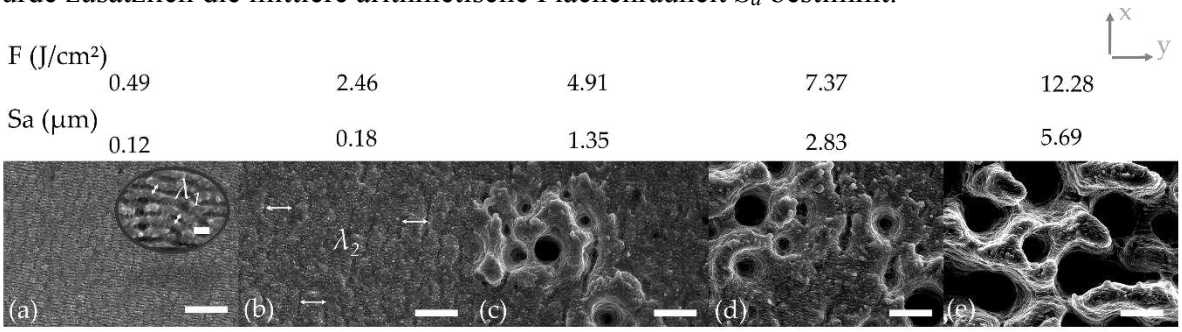



**Abbildung** 20**:** Bildung von selbst-organisierten Nano- und Mikrostrukturen bei einem Pulsüberlapp (PO) von 50 % und LO von 80 % mit zunehmender Laserfluenz *F*. Die y-Achse gibt die Scanrichtung für den PO an. Die x-Achse gibt die Richtung an, in die der Bahnüberlapp zugestellt wurde. (a) FLIPSS, λ1 = 0,859 ± 0,056 µm, Maßstabsbalken 10 µm, im Detail 1 µm. (b) Micrometric Ripple, λ2 = 5,038 ± 0,829 µm, Maßstabsbalken 10 µm. (c,d) Micro-Crater, Maßstabsbalken 10 µm. (e) Pillared Microstructures, Maßstabsbalken 10 µm. Nach Schnell et al. [283], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020).

Die Auswirkungen des Pulsüberlapps und des Bahnüberlapps bei unterschiedlichen Fluenzen auf die Oberflächenmorphologie und -topografie von TiAl6V4 konnte im Detail untersucht werden. In Abhängigkeit der verwendeten Laserparameter und der Scanstrategie konnten vier verschiedene Oberflächenformen identifiziert werden (Abbildung **20**). Neben FLIPSS, Micrometric Ripple und Micro-Crater konnte die Formation von Pillared Microstructures auf TiAl6V4 aufgezeigt werden. Die Mikrostrukturen sind dabei teilweise durch Nanorauheiten im Sinne einer Dual-Scale-Roughness überlagert. Ebenfalls wurden Effekte wie Melt Splashing und Melt Displacement beobachtet. Die grafische Zusammenfassung der Studie 1 ist in Abbildung 21 dargestellt.

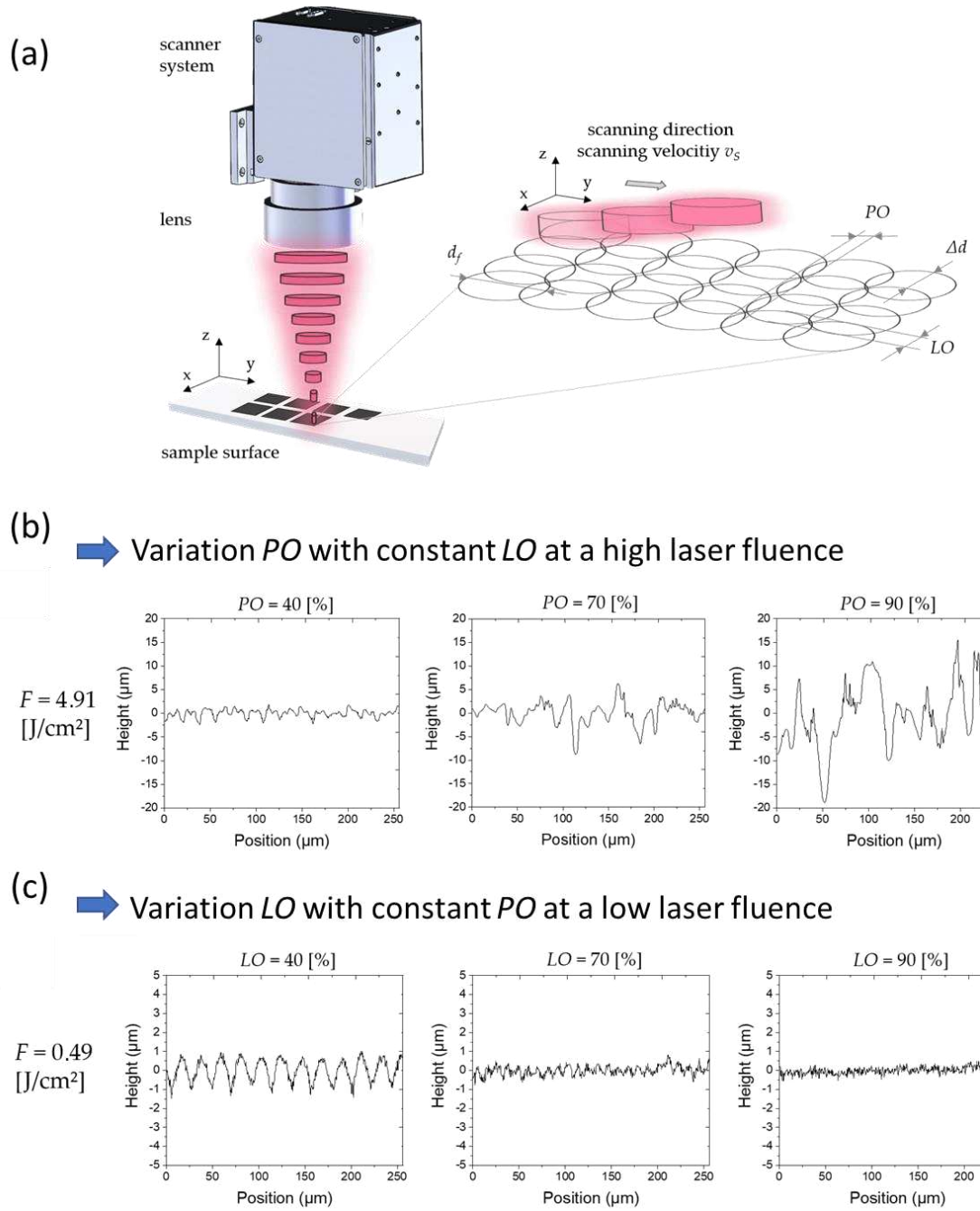



**Abbildung 21:** Grafische Zusammenfassung der Studie 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen. (**a**) Darstellung der Scanstrategie mit Definition des Pulsüberlapps (PO) und des Bahnüberlapps (LO). (**b** + **c**)

Exemplarische Höhenprofile in x-Richtung für verschiedene POs und LOs (40%, 70% und 90%). Ein hoher PO führt bei hohen Fluenzen zur effizienten Rauheitsmodifikation. Ein hoher LO bewirkt eine homogene Verteilung von Nanostrukturen mit geringer Welligkeit bei niedrigen Fluenzen. Modifiziert nach Schnell el al. [283], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020).

Anhand der unterschiedlichen Formationen der Strukturen konnte auf die Dynamik bei der Formation von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen bei unterschiedlichen Scanstrategien und Fluenzen rückgeschlossen werden. Die wesentlichen Beobachtungen und Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Eine Variation der Scanstrategie (Abbildung 21 (a)) bei unterschiedlichen Fluenzen ermöglicht ein gezieltes Maßschneidern von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen auf TiAl6V4. Dabei kann die Erscheinungsform, -dimension und -verteilung der Nano- beziehungsweise Mikrostruktur gesteuert werden.
2. Es konnte gezeigt werden, dass die „Strong Ablation"-Phase neben der Fluenz insbesondere von der Scanstrategie abhängig ist.
3. Ein hoher Pulsüberlapp verursacht eine ausgeprägte Phasenexplosion und einen Wärmestau bereits bei relativ niedrigen Fluenzen im Vergleich zu einem äquivalenten Level des Bahnüberlapps. Diese Phänomene führen im Wesentlichen zu einer Senkung des Energieeintrags zum Erreichen der „Strong Ablation"-Phase bei nicht stationären Laserbearbeitungen mit hohen Repetitionsraten.
4. Ein hoher Pulsüberlapp sollte bevorzugt werden, falls ein möglichst effizienter Abtrag und eine effiziente Beeinflussung der Rauheit angestrebt wird (Abbildung 21 (b)).
5. Ein höherer Bahnüberlapp sollte bevorzugt werden, falls eine möglichst homogene Bildung von Nanostrukturen (FLIPSS) mit geringer Welligkeit bei niedrigen Fluenzen angestrebt wird (Abbildung 21 (c)).

Die Ergebnisse der Studie können somit für das Maßschneidern von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen auf TiAl6V4 für biomimetische Anwendungen genutzt werden. Dabei konnte eine wissenschaftliche Lücke zum Einfluss der Scanstrategie auf die Formation von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen von TiAl6V4 geschlossen werden, da diese Zusammenhänge in der Literatur nicht systematisch untersucht wurden. Die Ergebnisse können ebenfalls zur Optimierung der Scanstrategie für die Femtosekundenlaserbearbeitung von TiAl6V4 hinsichtlich der zu erzielenden Oberflächenqualität (beispielsweise. Rauheit) verwendet werden.

## 3.2. Studie 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen

Der Inhalt dieses Unterkapitels bezieht sich auf eine veröffentlichte Studie:

Schnell, G.; Lund, H.; Bartling, S.; Polley, C.; Riaz, A.; Senz, V.; Springer, A.; Seitz, H. Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V. Applied Surface Science 2021, 570, 151115, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151115.

In der Studie 2 wurden die Auswirkungen der Wärmeakkumulation bei der Femtosekundenlaserbearbeitung mit unterschiedlichen Scanstrategien auf die Morphologie, Kristallinität und chemische Zusammensetzung von selbst-organisierten Strukturen auf TiAl6V4 untersucht. Basierend auf den Erkenntnissen der Studie 1 wurden dafür zwei grundsätzlich unterschiedliche Scanstrategien (S1 und S2) verwendet. Für die Scanstrategie S1 wurde ein Pulsüberlapp von 90 % und ein Bahnüberlapp von 50 % festgelegt. Um einen äquivalenten und damit vergleichbaren Energieeintrag sicherzustellen, wurde für die Scanstrategie S2 der Pulsüberlapp von 50 % und der Bahnüberlapp von 90 % gewählt. Die Fluenz wurde für beide Bearbeitungsstrategien von der „Gentle Ablation" bis zur „Strong Ablation"-Phase systematisch erhöht. Die resultierende Oberflächentopographie wurde durch REM-Aufnahmen von Mikroschliffen und Oberflächen der strukturierten Proben visualisiert. Die chemische Oberflächenzusammensetzung der oberflächennahen Schicht wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Röntgendiffraktion (XRD)-Analysen wurden durchgeführt, um Veränderungen in der Phasenzusammensetzung zu analysieren. Die grafische Zusammenfassung der Studie 2 ist in Abbildung 22 dargestellt.

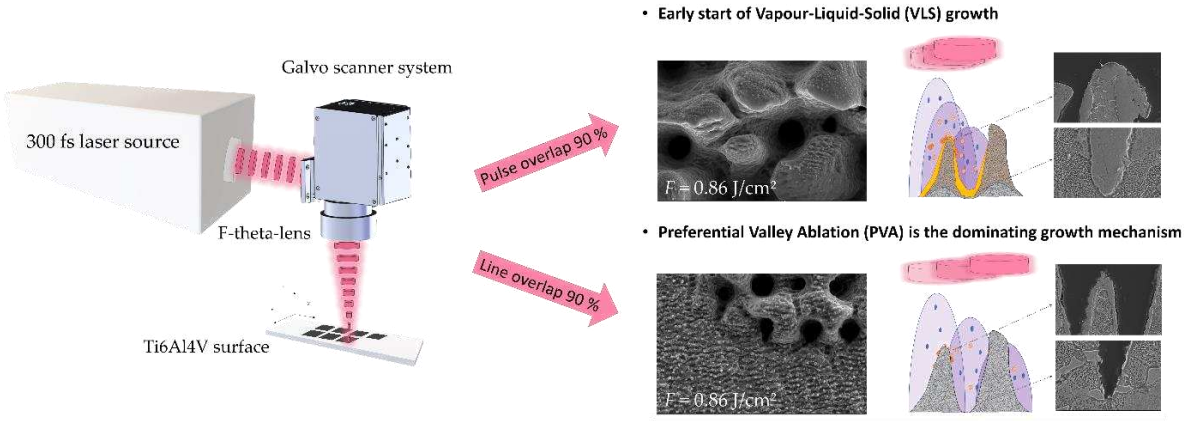



**Abbildung 22:** Grafische Zusammenfassung der Studie 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen. Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Wärmeakkumulation bei der Bearbeitung mit hohen Laserrepetitionsraten auf die Ausbildung und Morphologie der selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen in Abhängigkeit von der Scanstrategie. Die Bearbeitung mit unterschiedlichen Scanstrategien führt dabei zu einer unterschiedlichen Dynamik der Wachstumsmechanismen von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen. Es ist zu erkennen, dass ein PO von 90 % zum dominierenden Vapour-Liquid-Solid (VLS) Wachstum führt. Hingegen bewirkt ein LO von 90 % bei äquivalenten Energieeintrag zur überwiegenden Bildung von selbstorganisierten Mikrostrukturen durch den Mechanismus der Preferential Valley Ablation (PVA). Nach Schnell el al. [109], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2021).

Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Wärmeakkumulation während der Bearbeitung mit hohen Laserrepetitionsraten auf die Ausbildung, Morphologie und chemische Zusammensetzung der selbstorganisierten Strukturen in Abhängigkeit von der Scanstrategie. Die Bearbeitung mit unterschiedlichen Scanstrategien führt in Abhängigkeit von der Fluenz zu einer unterschiedlichen Dynamik der Wachstumsmechanismen der selbstorganisierten Strukturen, der Bildung von intermetallischen Phasen ($Ti_3Al$), Suboxiden und Oxiden ($Ti_6O$, TiO) und ungesättigten Elementen ($Ti^{3+}$, $Ti^{4+}$) in der oberflächennahen Schicht von TiAl6V4. Darüber

hinaus zeigen die Untersuchungen eine Wärmeeinflusszone bis zu mehreren Mikrometern im nichtabgetragenen Material.

Die Erkenntnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Geringe räumliche Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen mit hohen Repetitionsraten führen zur Bildung von Schmelze aufgrund der ausgeprägten Wärmeakkumulation während der Laserbestrahlung. Der Wachstumsmechanismus der Mikrostrukturen wird daher von wärmegetriebenen Phänomenen (Vapour-Liquid Solid (VLS) Growth und Schmelzfluss) in Abhängigkeit der verwendeten Fluenz dominiert.
2. Eine hohe Scanlinienüberlappung führt zur dominierenden Preferential Valley Ablation (PVA) neben VLS-Wachstum in Abhängigkeit von der Fluenz.
3. Die fs-Laserbehandlung kann in Abhängigkeit von der Fluenz und der Scanstrategie zu Phasenänderungen gegenüber den ursprünglich vorhandenen Phasen in den erhaltenen Proben und zu einer signifikanten Wärmeeinflusszone (WEZ) führen. Neben Ti-hcp und Ti-ccp wurden Phasen von $Ti_6O$, $Ti_3Al$ durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XRD) aufgedeckt.
4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen zeigen eine WEZ bis zu mehreren Mikrometern.
5. Die Oberflächenchemie kann durch die Scanstrategie und die Laserfluenz angepasst werden. Spezies von TiO und $Ti^{3+}$ und $Ti^{4+}$ wurden durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beobachtet.

Diese Studie präsentiert Einblicke in die grundlegende Dynamik der Bildung von selbstorganisierten Strukturen bei unterschiedlichen Scanstrategien, die im Stand der Technik bisher nicht beschrieben wurden. Durch die Untersuchung verschiedener Scanstrategien wird die Kontrolle der chemischen, topographischen und morphologischen Eigenschaften der selbstorganisierten Strukturen ermöglicht und die Erkenntnisse helfen dabei, Richtlinien für das Prozessdesign zu bilden, um großflächige Oberflächen mit gewünschten selbstorganisierten Features zu versehen.

## 3.3. Studie 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen

Der Inhalt dieses Unterkapitels bezieht sich auf eine veröffentlichte Studie:

Schnell, G.; Polley, C.; Bartling, S.; Seitz, H. Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces. Nanomaterials 2020, 10, 1241. https://doi.org/10.3390/nano10061241.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Studie 2, die die kristallografischen und chemischen Eigenschaften von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen zunächst ohne Reinigung nach der Laserbearbeitung betrachtet, wurden in der Studie 3 die Auswirkungen der Reinigung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von laserstrukturierten Oberflächen analysiert. Die Studie 3 untersucht daher den Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln unter

Verwendung eines Ultraschallbads auf die Adsorption von organischen Gruppen aus der Atmosphäre und das resultierende Benetzungsverhalten auf nanostrukturierten Oberflächen im Vergleich zu ungereinigten Referenzen. Dafür wurden XPS-Elementaranalysen nach Tag 1 und nach Tag 14 nach der Femtosekundenlaserbearbeitung durchgeführt, um den Alterungsprozess von strukturierten TiAl6V4-Proben nach der Lagerung aufgrund chemischer Veränderungen der Oberfläche in der Umgebungsluft zu analysieren. Besonderes Augenmerk wurde auf die Gesamtmenge an Kohlenstoff, dem Anteil an langkettigen Alkyl-Verbindungen (C-C(H)) und die Änderungen des Atomverhältnisses von C/(Al + Ti) auf der Oberfläche gelegt, um den Gehalt an adsorbierten kohlenstoffreichen organischen Stoffen zu quantifizieren. Das Benetzungsverhalten wurde mittels gewöhnlich verwendeten SCA-Messungen nach einem Tag, nach sieben und nach vierzehn Tagen bestimmt. Zur Charakterisierung der Oberflächentopografie wurden CLSM- und REM-Analysen durchgeführt. Die grafische Zusammenfassung der Studie 3 ist in Abbildung 23 dargestellt.

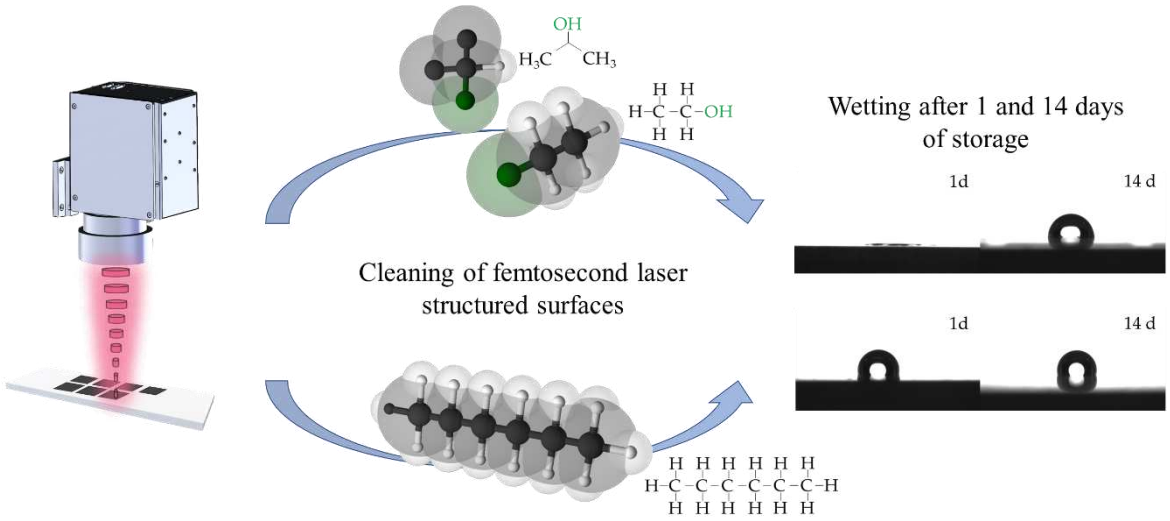



**Abbildung 23:** Grafische Zusammenfassung der Studie 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen. Eine Reinigung der strukturierten Flächen führt zur Beeinflussung der chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften. Bilder von dispensierten Tropfen auf strukturierten Oberflächen zeigen beispielhaft die Veränderung der Benetzung in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und der Lagerung an Luft auf (oben Reinigung mit Isopropanol, unten Reinigung mit Hexan). Nach Schnell el al. [284], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020).

Der SCA-Kontaktwinkel der nanostrukturierten Oberflächen zeigt bei der Reinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln signifikante Unterschiede, die je nach verwendetem Lösungsmittel und Zeitpunkt der Messungen bis zu 100° betrugen. Die XPS-Analysen zeigen, dass die Reinigung der laserstrukturierten Oberflächen die Oberflächenchemie und das Alterungsverhalten der Oberflächen auch mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln beeinflusst. Der Effekt der chemischen Oberflächenmodifikation durch die Lösungsmittel macht sich besonders bei der Verwendung von Alkoholen zur Reinigung bemerkbar, die aufgrund ihrer intrinsischen OH-Gruppen nach einem Tag Lagerung ein stark hydrophiles Verhalten der Oberfläche bewirken. Im Laufe von 14 Tagen erfolgt an der Oberfläche eine Anreicherung mit organischen Gruppen aus der Atmosphäre, die zu einer schlechteren Benetzung auf fast jeder strukturierten Oberfläche

führte. Ausgenommen waren dabei die Reinigung in Hexan, die zu einer schnellen Sättigung der laserstrukturierten Oberfläche mit langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen und damit zu einem zeitunabhängigen hydrophoben Verhalten führte.

Die wesentlichen Beobachtungen und Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Benetzungsverhalten von laserstrukturierten Oberflächen wird maßgeblich durch das verwendete Lösungsmittel zur Reinigung beeinflusst. Auch leichtflüchtige Lösungsmittel führen zu nachweisbaren Rückständen, die die Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche beeinflussen.
2. Alkohole führen zu einem anfänglich stark hydrophilen Benetzungsverhalten von strukturierten Oberflächen, das durch den Anteil an polaren OH-Gruppen (Hydroxygruppen) hervorgerufen wird.
3. Eine Reinigung in Hexan führt zu den höchsten SCAs in der Studie, was aufgrund einer Adsorption von unpolaren, langkettigen Kohlenstoffen und der damit einhergehenden Minderung der Oberflächenenergie hervorgerufen wird.
4. Es wird anhand der Ergebnisse weiterhin davon ausgegangen, dass das hydrophile Verhalten von geschliffenen, strukturierten Proben ohne Reinigung nach einem Tag Lagerung hauptsächlich durch den höheren Anteil an ungesättigten Elementen, z.B. den $Al^{3+}$-Gehalt, erklärt werden kann.
5. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Vergleichbarkeit zwischen dem Benetzungsverhalten von laserstrukturierten Oberflächen und eine Korrelation zu sekundären Oberflächeneigenschaften anhand des Benetzungsverhaltens nur erfolgen sollte, wenn identische Nachbehandlungsmethoden appliziert wurden.

Die Studie bestätigt die Annahmen aus der Literatur über die Adsorption organischer Moleküle auf laserstrukturierten Oberflächen und liefert neuartige Informationen über den signifikanten Einfluss von Reinigungsmitteln auf den Alterungsprozess der Oberflächen. Es konnte folglich gezeigt werden, dass die Reinigung mit Lösungsmitteln einen signifikanten Einfluss auf die Benetzungseigenschaften einer laserstrukturierten TiAl6V4-Oberfläche hat. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Reinigung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln von laserstrukturierten Oberflächen bei allen Korrelationen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von laserstrukturierten Oberflächen und Sekundäreffekten berücksichtigt werden sollten. Die Erkenntnisse haben damit große Bedeutung für die Wissenschaft und die Entwicklung von laserstrukturierten Oberflächen für technische Anwendungen. Die Berücksichtigung dieses Phänomens kann fehlerhafte Korrelationen zwischen physikalischen Oberflächeneigenschaften und sekundären Oberflächeneffekten vermeiden.

## 3.4. Studie 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen

Der Inhalt dieses Unterkapitels bezieht sich auf eine veröffentlichte Studie:

Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V. Metals 2019, 9, 938.

Neben der Laserstrukturierung zur Realisierung von selbstorgansierten Nano- und Mikrostrukturen aus den Studien 1 und 2, stellen deterministische Mikrostrukturen eine weitere Möglichkeit zum Maßschneidern von physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften mittels fs-Laser dar. Die Studie 4 untersucht daher das Benetzungsverhalten von geschliffenen TiAl6V4-Oberflächen mit deterministischen Grabenstrukturen, die mittels fs-Laser in der Atmosphäre strukturiert wurden. Zur Erzeugung der Grabenstrukturen mit festen Abmessungen (Grabenbreite 20 µm, Grabentiefe 10 µm) wurde eine Parameterstudie durchgeführt, um eine möglichst geringe WEZ und hochgenaue sowie reproduzierbare Features zu realisieren. Die Auswirkung einer veränderlichen Stegbreite (1-300 µm) auf die Benetzung der Strukturen wurde mittels SCA-Messungen und Auswertung in rechtwinkliger und paralleler Orientierung zur Grabenstruktur nach einem, nach sieben und nach vierzehn Tagen in der Atmosphäre nach der Laserstrukturierung auf dafür jeweils separat gefertigten Oberflächen durchgeführt. Aus den SCA-Messungen konnten das Kontaktwinkelverhältnis und die Kontaktwinkeldifferenz (parallel/rechtwinklig) ermittelt werden. Ebenfalls wurden EDX-Analysen durchgeführt, um die chemische Verteilung der Elemente in der Oberfläche zu qualifizieren. Die grafische Zusammenfassung der Studie 4 ist in Abbildung 24 dargestellt.

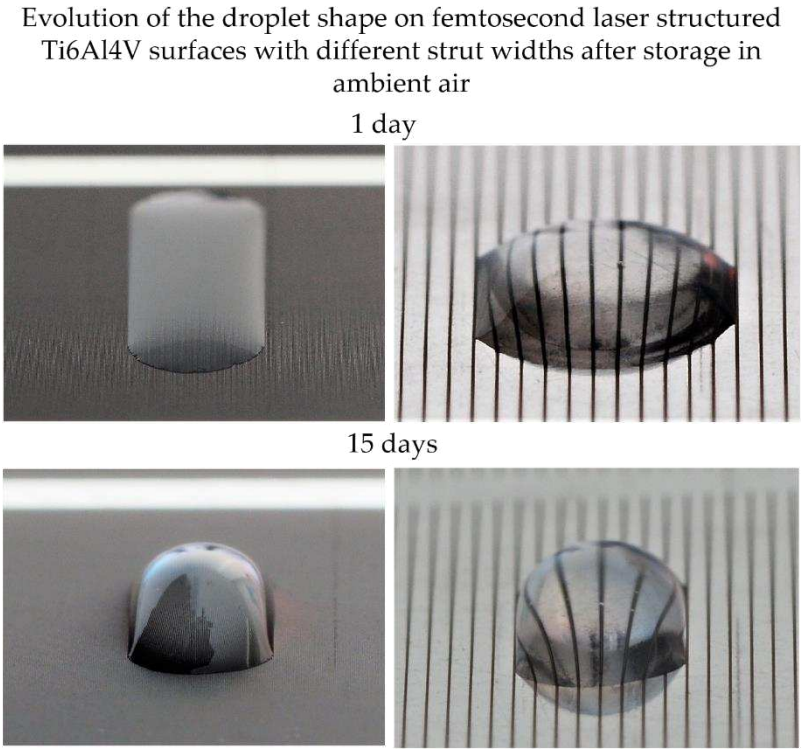



**Abbildung 24:** Grafische Zusammenfassung der Studie 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen. Die deterministischen Oberflächen weisen ein stark anisotropes Benetzungsverhalten in Abhängigkeit der Stegbreite auf. Alle deterministischen Oberflächen zeigen eine ausgeprägte Kontaktwinkeländerung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer auf. Nach Schnell el al. [285], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019).

Die Strukturierung der Grabenstrukturen konnte in hoher Präzision und Reproduzierbarkeit mit möglichst reduzierter WEZ umgesetzt werden. Die Grabenstrukturen weisen dabei eine deutliche Formation von FLIPSS und eine räumliche wie auch zeitlich veränderliche chemische

Zusammensetzung der Oberfläche auf. Die Auswertung der SCA-Messungen auf den TiAl6V4 Oberflächen mit Grabenstrukturen zeigt ein teilweise stark anisotropes Benetzungsverhalten (Kontaktwinkelverhältnis = 2,47, $\triangle$CA = 47,9°).

Die wesentlichen Beobachtungen und Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Benetzungsverhalten von laserstrukturierten Grabenstrukturen auf TiAl6V4 kann durch die Stegbreite und die veränderliche Oberflächenchemie über die Zeit bei der Lagerung in Atmosphäre beeinflusst werden.
2. Eine Benetzungsveränderung in Abhängigkeit der Stegbreite und der Lagerungsdauer wurde anhand der resultierenden SCA, der Kontaktwinkelverhältnisse und der -differenzen (gemessene Kontaktwinkel in paralleler und rechtwinkliger Orientierung zu den Grabenstrukturen) sowie der Ausbreitung des Tropfens bzw. der Tropenform aufgezeigt.
3. Die Grabenstrukturen weisen nach einem Tag ein hydrophiles Benetzungsverhalten auf, was im Laufe der Zeit immer hydrophober wird. Dadurch werden die resultierende Kapillarkraft und damit auch die Tropfenausbreitung entlang der Gräben (parallel) beeinflusst.
4. Das anisotrope Benetzungsverhalten lässt sich anhand des Pinning-Effektes (rechtwinklig) aufgrund von topografischen und chemischen Veränderungen durch den Laserprozess erklären. Hervorzuheben ist, dass eine ungleichmäßig erhöhte Verteilung an den Flanken der Grabenstrukturen von Aluminiumoxid beobachtet werden konnte, die den Pinning-Effekt wahrscheinlich beeinflusst.

Die Ergebnisse der Studie 4 stellen Grundlagenuntersuchungen zur Benetzung auf laserstrukturierten, anisotropen TiAl6V4-Oberflächen dar und zeigen das hohe Potenzial zur Steuerung der Tropfenausbreitung und des Tropfenkontaktes auf Festkörperoberflächen mittels fs-Laser auf. Im Vergleich zum Stand der Technik wird in der Studie erstmals das Phänomen der veränderlichen Oberflächenchemie und die damit einhergehende Veränderung des anisotropen Benetzungsverhaltens auf laserstrukturierten Flächen in Abhängigkeit der Lagerungsdauer in Atmosphäre berücksichtigt. Die Ergebnisse können dabei helfen, Oberflächen für technische Applikationen zu designen, und verschaffen aufgrund der hohen Präzision im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren einen tiefen Einblick in die Rolle von anisotropen Mikrostrukturen bei der Benetzung von Oberflächen.

## 3.5. Studie 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen

Der Inhalt dieses Unterkapitels bezieht sich auf eine veröffentlichte Studie:

Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces—Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. Materials 2019, 12, 2210.

Die Studie 5 untersucht den Einfluss der Topografie und des Benetzungsverhaltens auf das Zellanwachsverhalten auf laserstrukturierten Oberflächen. Dafür wurden vier, möglichst verschiedene und auf den Erkenntnissen der Studien 1 und 2 basierende Oberflächenstrukturen auf TiAl6V4 mittels fs-Laser realisiert, um ein möglichst großes Spektrum von topografischen

Eigenschaften von laserstrukturierten Oberflächen abzudecken und unterschiedliche Benetzungsverhalten hervorzurufen. Dazu wurden jeweils zwei topografisch unterschiedliche Nano- als auch Mikrostrukturen und eine Referenz gefertigt und analysiert. Die Charakterisierung des Benetzungsverhaltens wurde durch SCA-Kontaktwinkelmessungen nach einem und sieben Tagen nach der Laserbearbeitung durchgeführt. Die Topografie wurde mittels CLSM- und REM-Analyse charakterisiert. Unmittelbar nach den Untersuchungen zur Benetzbarkeit der laserstrukturierten Oberflächen wurden *in vitro*-Experimente mit humanen MG-63-Osteoblasten durchgeführt. Dazu wurden die Zellmorphologie und die Organisation des Aktin-Zytoskeletts mittels CLSM und Rasterelektronenmikroskopie durch den Arbeitsbereich Zellbiologie der Universitätsmedizin Rostock analysiert.

Das Benetzungsverhalten der Proben veränderte sich innerhalb des Untersuchungszeitraums von einem zu sieben Tagen bei der Lagerung in der Atomsphäre teilweise von einem anfänglich superhydrophilen Verhalten zu einem hydrophoben Verhalten der Oberfläche. Die mittlere arithmetische Oberflächenrauheit der Proben weist einen Bereich von $S_a$ = 0,13-2,96 µm auf, wobei die niedrigen Rauheiten bei FLIPSS und die hohen Rauheiten bei Pillared Microstructures festgestellt wurden. Die grafische Zusammenfassung der Studie 5 ist in Abbildung 25 dargestellt.

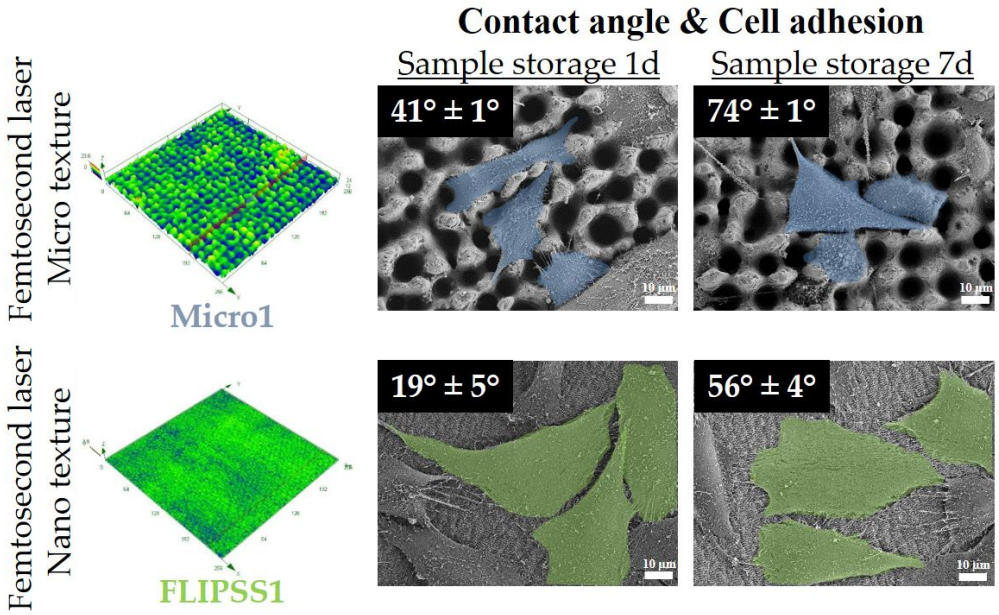



**Abbildung 25:** Grafische Zusammenfassung der Studie 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen. Das Wachstum humaner MG-63-Osteoblasten ist abhängig von der Nano-/Mikrostrukturierung auf der Titanlegierung. Mikrostrukturen mit einem ausgeprägten Säulenprofil (Micro) bewirkten eine deutliche Beeinträchtigung der Zelladhäsion und -ausbreitung. Die zelluläre Reaktion korreliert gut mit der Topologie (Größe und Form) der Nano-/Mikrotextur, aber nicht mit der Benetzbarkeit. Nach Schnell el al. [286], steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019).

Die wesentlichen Beobachtungen und Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. FLIPSS und geschliffene Proben weisen eine gute, vergleichbare Zellausbreitung und -morphologie auf den Oberflächen auf.
2. Auf rauen Mikrostrukturen mit tiefen Hohlräumen wurden das Zellwachstum und die

Ausbreitung gehemmt.

3. Die Ergebnisse weisen drauf hin, dass die Zelladhäsion und das Zellwachstum von MG-63 in keiner Korrelation mit dem Benetzungsverhalten auf TiAl6V4-Oberflächen stehen.

Die Studie belegt, dass eine Nano- und Mikrostrukturierung mittels fs-Laser ein vielversprechendes Werkzeug zur Herstellung topographisch funktionalisierter Materialoberflächen ist, um die Adhäsion und das Wachstum von Knochenzellen zu steuern. Die Untersuchungen können jedoch keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der Adhäsion von MG-63-Zellen und dem Benetzungszustand einer Oberfläche nachweisen. Daher sollte in Frage gestellt werden, ob die Messung des SCA eine aussagekräftige und korrelierende Größe gegenüber den Zellreaktionen darstellt, zumindest auf laserstrukturierten Oberflächen.

# 4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Technologie der Ultrakurzpuls (UKP)-Laserbearbeitung hat in den letzten Jahren viel Forschungsaufmerksamkeit erhalten. Durch die Fähigkeit, selbstorganisierte Nano- und Mikrostrukturen (Self-Organized Nano- and Microstructures) und hochpräzise deterministische Mikrostrukturen (Laser-Inscribed Microstructures) zu realisieren, ist es möglich, in kurzer Bearbeitungszeit gewünschte Oberflächeneigenschaften einzustellen, die zum Design von biomimetischen Oberflächen und sekundären Oberflächeneffekten genutzt werden können. Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Femtosekundenlaserbearbeitung auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der oberflächennahen Schichten von TiAl6V4 sind jedoch noch rar. Darüber hinaus ist besonders auffällig, dass Untersuchungen mit nichtstationärer Laserbestrahlung kaum in der Literatur vorhanden sind. Mit der Entwicklung noch schnellerer Scansysteme, Laser mit hoher Repetitionsraten und dem Wunsch, kleinskalige Laborexperimente auf große Flächen zu übertragen, werden nichtstationäre Experimente und eine effektive Scanstrategie hingegen immer wichtiger.

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluss der Femtosekundenlaserbearbeitung auf die physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von TiAl6V4. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Untersuchung von Laser-Scanstrategien zur Erzeugung von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen sowie der Realisierung von deterministischen Strukturmustern. Dabei stand die Veränderung der Charakteristik der oberflächennahen Schichten und der Grenzfläche des Werkstoffs in Abhängigkeit der Laserbearbeitungsstrategien und des Energieeintrags im Mittelpunkt der Untersuchungen. Ebenfalls wurde die Auswirkung der Reinigung und Lagerung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der laserstrukturierten Oberflächen analysiert, da beide Nachbehandlungsmethoden entscheidend für Sekundäreffekte sind, aber in der Literatur bisher nur unzureichend berücksichtigt wurden. Für ein konkretes Applikationsbeispiel wurden Untersuchungen zur Adhäsion von MG-63-Zellen auf mikro- und nanostrukturierten Oberflächen durchgeführt. Dabei wurden biologische Wechselwirkungen (Zellreaktionen) zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften von laserstrukturierten Flächen analysiert. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Konfokaler Laserscanningmikroskopie (CLSM)-Analysen zur Bestimmung der Oberflächentopografie. Die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche und der oberflächennahen Schichten nach der Laserbearbeitung wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) quantifiziert. Röntgendiffraktometrie (XRD)-Untersuchungen ermöglichten weiterhin die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der oberflächennahen Schichten des Werkstoffes nach der Femtosekundenlaserbearbeitung. Mittels statischer Kontaktwinkel (SCA)-Analysen wurde das Benetzungsverhalten der laserstrukturierten Oberflächen charakterisiert. Weiterhin wurden in vitro Experimente mit humanen MG-63 Zellen durchgeführt. Dazu wurden die Zellmorphologie und die Organisation des Aktin-Zytoskeletts auf laserstrukturierten Flächen untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und untersuchten Laserbearbeitungsstrategien ermöglichen es, physikalische und chemische Eigenschaften von deterministischen Mikrostrukturen und selbstorganisierte Nano- und Mikrostrukturen maßzuschneidern und damit konkrete

Erkenntnisse für eine effektive Laserbearbeitung auf großen Flächen abzuleiten. Unter anderem konnte aufgezeigt werden, dass die Einstellungen für den Puls- und Bahnüberlapp von wesentlicher Bedeutung für die Formation, Morphologie und Chemie von selbstorganisierten Strukturen auf der TiAl6V4-Legierung ist. Die Ergebnisse zeigen, dass ein geringer räumlicher Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen bei der Laserbearbeitung mit hohen Repetitionsraten zur Bildung von Schmelze aufgrund einer ausgeprägten Wärmeakkumulation führt. Der Wachstumsmechanismus der selbstorganisierten Mikrostrukturen wird daher von wärmegetriebenen Phänomenen in Abhängigkeit von der Fluenz dominiert. Hingegen führt ein hoher Bahnüberlapp in Abhängigkeit von der Fluenz primär zum Wachstum der Strukturen durch einen „kalten Abtrag“. Damit konnten offene wissenschaftliche Forschungsfragen zum Einfluss von Scanstrategien auf die Oberflächencharakteristik von TiAl6V4 beantwortet werden. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass die Reinigung mit Lösungsmitteln maßgeblichen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften einer laserstrukturierten TiAl6V4-Oberfläche sowie auf die Anlagerung von organischen Gruppen hat. In einer Vielzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen wird dieser Aspekt vernachlässigt, sodass das Schließen dieser wissenschaftlichen Lücke dazu führen kann, dass Fehlinterpretationen von Zusammenhängen zwischen physikalischen Oberflächeneigenschaften und sekundären Oberflächeneffekten vermieden werden können. Mit dieser Erkenntnis wird daher ein erheblicher Beitrag für die wissenschaftliche Gemeinschaft als auch für die technische Anwendung von laserstrukturierten Oberflächen geleistet Im Rahmen der Untersuchungen zur Veränderung der Oberflächenbenetzung durch die Laserstrukturierung wurden auch anisotrope Effekte analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass mit der Femtosekundenlaserbearbeitung ein stark gerichtetes Benetzungsverhalten auf TiAl6V4-Oberflächen erzeugt werden kann. Solche Strukturen sind insbesondere für biomimetische Oberflächen interessant, da auf diese Weise spezielle Benetzungseigenschaften eingestellt und ein gerichteter Flüssigkeitstransport ermöglicht werden kann. Abschließende Untersuchungen zeigen die Bedeutung von nano- und mikrostrukturierten TiAl6V4-Oberflächen für die Funktionalisierung von Implantatoberflächen auf. Die Untersuchungen weisen auf einen signifikanten Zusammenhang zwischen topografischen Oberflächenfeatures und der Adhäsion von MG-63 Zellen hin, wohin gegen keine Korrelation zwischen dem Zellanwachsverhalten und dem Benetzungszustand einer Oberfläche nachgewiesen werden konnte.

In weiteren Arbeiten könnte der Einfluss zusätzlicher Laserparameter wie der Pulsdauer, der Laserwellenlänge oder von Prozessgasen auf die Bildung von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen in ähnlicher Weise quantifiziert werden, um Laserbearbeitungsstrategien auf TiAl6V4 zu verbessern. Zukünftige Untersuchungen könnten ebenfalls die Wirkung von chemischen Lösungsmitteln unter verschiedenen Lagerbedingungen analysieren und die vollständige Sättigung der Oberfläche nach einer dafür hinreichenden Lagerzeit berücksichtigen. Eine Analyse des fortschreitenden oder zurückweichenden Kontaktwinkels kann ebenfalls mit unterschiedlich gereinigten Proben in Abhängigkeit der Zeit und Lagerung durchgeführt werden, um den Effekt der Reinigung auf die Kontaktwinkelhysterese zu bestimmen. Zur vollständigen Charakterisierung der laserstrukturierten Oberflächen sind weitere Benetzungsuntersuchungen durchzuführen (Kapitel 2.4.5). Besonders interessant ist hier die Ermittlung der Pinningkraft und die Bewertung der Selbstreinigungseigenschaften, die über DAFI (Drop Adhesion Force Instrument)-Untersuchungen erfolgen könnte [287–289].

Das technische Potenzial der laserstrukturierten Grabenstrukturen kann über eine Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese (CAH) und des Roll-Off-Winkels analysiert werden. Eine niedrige CAH und kleine Roll-Off-Winkel korrelieren mit superhydrophoben und besonders selbstreinigenden Eigenschaften der Oberflächen [236,259,290,291]. Zusätzlich zu den deterministischen Strukturen ist eine Nanostrukturierung auf den Stegen als ein vielversprechender Ansatz anzusehen, der die Selbstreinigungseigenschaften optimieren kann. Darüber hinaus kann in weiteren Arbeiten der erste Schritt im Zelladhäsionsmechanismus ¬ die Proteinadsorption ¬ untersucht werden, um die Ergebnisse dieser Arbeit zu untermauern. Ein möglicher Grund für die gleichmäßige Zelladhäsion auf den strukturierten Oberflächen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit könnte eine ähnliche Adsorption der Proteinschicht auf diesen Oberflächen sein. Interessant sind ebenfalls aufgezeigte Korrelationen zwischen Oberflächenenergie und Zellanwachsverhalten, die darauf hinweisen, dass eine hohe Oberflächenenergie günstig für eine gute Zellausbreitung ist [292–294]. Da die Femtosekundenlaserbearbeitung zu einer Veränderung der Oberflächenrauheit, -energie und -anisotropie führen kann, die für Zellreaktionen wichtige Größen darstellen, kann also durch den Einsatz der Technologie und zielgerichteten Analysen ein besseres Verständnis von Zellinteraktionen auf Grenzflächen erlangt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Dissertation dazu dient, das Verständnis zur Auswirkung unterschiedlicher Bearbeitungsstrategien auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von TiAl6V4 zu verbessern und die UKP-Technologie für das Maßschneidern von Oberflächen mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften erfolgreich nutzbar zu machen. Durch die Erkenntnisse ist es möglich, kleinskalige Laborexperimente im Zuge der derzeitigen Entwicklung von leistungsfähigeren Lasersystemen auf große Flächen zu übertragen und damit den Stellenwert der UKP-Technologie zu verbessern.

# LITERATURVERZEICHNIS


1. Banerjee, D.; Williams, J.C. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia* **2013**, *61*, 844–879, doi:10.1016/j.actamat.2012.10.043.
2. Froes, F.H.; Fang, Z.Z.; Zhang, Y. *Extractive Metallugy of Titantium;* Elsevier: San Diego, 2019, ISBN 9780128172018.
3. Lin, N.; Li, D.; Zou, J.; Xie, R.; Wang, Z.; Tang, B. Surface Texture-Based Surface Treatments on Ti6Al4V Titanium Alloys for Tribological and Biological Applications: A Mini Review. *Materials (Basel)* **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11040487.
4. Miller, P.D.; Holladay, J.W. Friction and wear properties of titanium. *Wear* **1958**, *2*, 133–140, doi:10.1016/0043-1648(58)90428-9.
5. Wiskott, H.W.; Belser, U.C. Lack of integration of smooth titanium surfaces: a working hypothesis based on strains generated in the surrounding bone. *Clin. Oral Implants Res.* **1999**, *10*, 429–444, doi:10.1034/j.1600-0501.1999.100601.x.
6. Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* **2009**, *54*, 397–425, doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
7. Anselme, K.; Davidson, P.; Popa, A.M.; Giazzon, M.; Liley, M.; Ploux, L. The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale. *Acta Biomaterialia* **2010**, *6*, 3824–3846, doi:10.1016/j.actbio.2010.04.001.
8. Koegler, P.; Clayton, A.; Thissen, H.; Santos, G.N.C.; Kingshott, P. The influence of nanostructured materials on biointerfacial interactions. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, *64*, 1820–1839, doi:10.1016/j.addr.2012.06.001.
9. Kaur, M.; Singh, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2019**, *102*, 844–862, doi:10.1016/j.msec.2019.04.064.
10. *Advances in metallic biomaterials*: *Processing and applications;* Niinomi, M., Ed.; Springer: Heidelberg [etc.], op. 2015, ISBN 9783662468418.
11. Briehl, H. *Chemie der Werkstoffe*, 2., überarb. und erw. Aufl.; B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden: Wiesbaden, 2008, ISBN 978-3-8351-0223-1.
12. Seidel, W.W.; Hahn, F. *Werkstofftechnik*: *Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung ; mit zahlr. Tabellen, Beispielen, Übungen und Testaufgaben*, 10., aktualisierte Aufl.; Hanser: München, 2014, ISBN 978-3-446-44142-2.
13. Henning, F.; Moeller, E. *Handbuch Leichtbau*: *Methoden, Werkstoffe, Fertigung;* Hanser: München, 2011, ISBN 978-3-446-42267-4.
14. Roos, E.; Maile, K. *Werkstoffkunde für Ingenieure*: *Grundlagen, Anwendung, Prüfung*, 3. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-540-68398-8.
15. Weißbach, W. *Werkstoffkunde*: *Strukturen, Eigenschaften, Prüfung ; mit 248 Tabellen*, 18., überarb. Aufl.; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2012, ISBN 978-3-8348-1587-3.

16. Czichos, H.; Hennecke, M. *HÜTTE - Das Ingenieurwissen*, 34. Aufl. 2012. aktualisierte; Springer: Berlin, Heidelberg, 2012, ISBN 978-3-642-22849-0.
17. Gobrecht, J. *Werkstofftechnik - Metalle*, 3., überarb. Aufl.; Oldenbourg: München, 2009, ISBN 9783486593617.
18. Bergmann, W. *Werkstofftechnik*: *Grundlagen und Anwendung*, 6., aktualisierte Aufl., [elektronische Ressource]; Hanser: München, 2008, ISBN 9783446413382.
19. Czichos, H.; Skrotzki, B.; Simon, F.-G. *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe;* Springer Vieweg: Berlin, 2014, ISBN 978-3-642-41125-0.
20. Lütjering, G.; Williams, J.C. *Titanium*, 2. Aufl.; Springer-Verlag: s.l., 2007, ISBN 978-3-540-71397-5.
21. Schatt, W.; Simmchen, E.; Zouhar, G. *Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues*, 5. völlig neu bearb. Aufl.; Dt. Verl. für Grundstoffindustrie: Stuttgart, 2001, ISBN 9783527309559.
22. Bargel, H.-J.; Schulze, G. *Werkstoffkunde*: *Mit 85 Tabellen*, 9., bearb. Aufl.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2005, ISBN 978-3-540-26107-0.
23. Ilschner, B.; Singer, R.F. *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*: *Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, 5., neu bearbeitete Auflage; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-642-01733-9.
24. *Titan und Titanlegierungen;* Peters, M., Ed., [3., völlig neu bearb. Aufl.], 3. Nachdr; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, ISBN 9783527305391.
25. Leyens, C.; Peters, M. *Titanium and titanium alloys*: *Fundamentals and applications;* Wiley-VCH: Weinheim, Chichester, 2010, ISBN 9783527605200.
26. *DIN 17851:1990-11, Titanlegierungen; Chemische Zusammensetzung;* Beuth Verlag GmbH: Berlin.
27. *DIN EN ISO 5832-3:2017-03, Chirurgische Implantate_- Metallische Werkstoffe_- Teil_3: Titan 6-Aluminium 4-Vanadium Knetlegierung (ISO_5832-3:2016); Deutsche Fassung EN_ISO_5832-3:2016;* Beuth Verlag GmbH: Berlin.
28. Kasemo, B. Biocompatibility of titanium implants: Surface science aspects. *The Journal of Prosthetic Dentistry* **1983**, *49*, 832–837, doi:10.1016/0022-3913(83)90359-1.
29. Hanawa, T.; Asami, K.; Asaoka, K. Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *40*, 530–538, doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19980615)40:4<530:AID-JBM3>3.0.CO;2-G.
30. Vergara, L.; Passeggi, M.; Ferrón, J. The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects. *Applied Surface Science* **2002**, *187*, 199–206, doi:10.1016/S0169-4332(01)00986-2.
31. Hanawa, T. 4. Titanium and Its Oxide Film: A Substrate for Formation of Apatite. In *Bone-Bio Material Interface*; Davies, J.E., Ed.; University of Toronto Press: Toronto, 2016, [2016, ISBN 9781442671508.
32. Winterhager, H.; Kohler, A.; Krajewski, W. Die Oxidation von Titan und Titanbasislegierungen. In *Untersuchung zur trockenen Hochtemperaturkorrosion von technisch genutzten Titanbasislegierungen*; Winterhager, H., Kohler, A., Krajewski, W., Eds.; VS Verlag für Sozialwissenschaften; Imprint: Wiesbaden, 1976; pp 5–11, ISBN 978-3-531-02559-9.

33. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53–229, doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
34. Peters, M.; Leyens, C. *Titan und Titanlegierungen;* Wiley-VCH [Imprint]; John Wiley & Sons, Incorporated: Hoboken, 2007, ISBN 9783527611089.
35. Park, J.B.; Bronzino, J.D. *Biomaterials*: *Principles and applications;* CRC Press: Boca Raton, 2003, ISBN 1420040030.
36. Boehlert, C.; Niinomi, M.; Ikeda, M. Introduction. *Materials Science and Engineering: C* **2005**, *25*, 247, doi:10.1016/j.msec.2004.12.008.
37. Wirtz, D.C. *Revisionsendoprothetik der Hüftpfanne*: *Mit 29 Tabellen;* Springer Medizin: Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-540-75648-4.
38. Nolan, D.; Huang, S.W.; Leskovsek, V.; Braun, S. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti–6Al–4V alloy by PVD and plasma nitriding processes. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 5698–5705, doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.110.
39. Wilson, A.; Leyland, A.; Matthews, A. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti–6Al–4V. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *114*, 70–80, doi:10.1016/S0257-8972(99)00024-9.
40. Yilbas, B.; Shuja, S. Laser treatment and PVD TiN coating of Ti–6Al–4V alloy. *Surface and Coatings Technology* **2000**, *130*, 152–157, doi:10.1016/S0257-8972(00)00715-5.
41. Khaled, M.; Yilbas, B.S.; Shirokoff, J. Electrochemical study of laser nitrided and PVD TiN coated Ti–6Al–4V alloy: the observation of selective dissolution. *Surface and Coatings Technology* **2001**, *148*, 46–54, doi:10.1016/S0257-8972(01)01326-3.
42. Liu, C.; Bi, Q.; Matthews, A. Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti–6Al–4V artificial hip joints. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *163-164*, 597–604, doi:10.1016/S0257-8972(02)00630-8.
43. Vadiraj, A.; Kamaraj, M. Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys. *Tribology International* **2007**, *40*, 82–88, doi:10.1016/j.triboint.2006.02.064.
44. Totolin, V.; Pejaković, V.; Csanyi, T.; Hekele, O.; Huber, M.; Rodríguez Ripoll, M. Surface engineering of Ti6Al4V surfaces for enhanced tribocorrosion performance in artificial seawater. *Materials & Design* **2016**, *104*, 10–18, doi:10.1016/j.matdes.2016.04.080.
45. Grögler, T.; Zeiler, E.; Franz, A.; Plewa, O.; Rosiwal, S.M.; Singer, R.F. Erosion resistance of CVD diamond-coated titanium alloy for aerospace applications. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *112*, 129–132, doi:10.1016/S0257-8972(98)00800-7.
46. Grögler, T.; Zeiler, E.; Hörner, A.; Rosiwal, S.M.; Singer, R.F. Microwave-plasma-CVD of diamond coatings onto titanium and titanium alloys. *Surface and Coatings Technology* **1998**, *98*, 1079–1091, doi:10.1016/S0257-8972(97)00239-9.
47. Perry, S.S.; Ager, J.W.; Somorjai, G.A.; McClelland, R.J.; Drory, M.D. Interface characterization of chemically vapor deposited diamond on titanium and Ti-6Al-4V. *Journal of Applied Physics* **1993**, *74*, 7542–7550, doi:10.1063/1.354980.
48. Yildiz, F.; Yetim, A.F.; Alsaran, A.; Çelik, A. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*, 2471–2476, doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.004.

49. Rahman, M.; Reid, I.; Duggan, P.; Dowling, D.P.; Hughes, G.; Hashmi, M. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 4865–4872, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.178.
50. Molinari, A.; Straffelini, G.; Tesi, B.; Bacci, T.; Pradelli, G. Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti□6Al□4V plasma nitrided different temperatures. *Wear* **1997**, *203-204*, 447–454, doi:10.1016/S0043-1648(96)07419-4.
51. Narayanan, R.; Seshadri, S.K.; Kwon, T.Y.; Kim, K.H. Electrochemical nano-grained calcium phosphate coatings on Ti–6Al–4V for biomaterial applications. *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 229–232, doi:10.1016/j.scriptamat.2006.10.004.
52. Ban, S.; Maruno, S. Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid. *Biomaterials* **1995**, *16*, 977–981, doi:10.1016/0142-9612(95)94904-Y.
53. Aliasghari, S.; Skeldon, P.; Thompson, G.E. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Applied Surface Science* **2014**, *316*, 463–476, doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.037.
54. Amanov, A.; Watabe, T.; Tsuboi, R.; Sasaki, S. Fretting wear and fracture behaviors of Cr-doped and non-doped DLC films deposited on Ti–6al–4V alloy by unbalanced magnetron sputtering. *Tribology International* **2013**, *62*, 49–57, doi:10.1016/j.triboint.2013.01.020.
55. Danışman, Ş.; Odabas, D.; Teber, M. The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *295*, 12044, doi:10.1088/1757-899X/295/1/012044.
56. Rautray, T.R.; Narayanan, R.; Kim, K.-H. Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1137–1177, doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.002.
57. Fridrici, V.; Fouvry, S.; Kapsa, P. Effect of shot peening on the fretting wear of Ti–6Al–4V. *Wear* **2001**, *250*, 642–649, doi:10.1016/S0043-1648(01)00671-8.
58. Liu, K.K.; Hill, M.R. The effects of laser peening and shot peening on fretting fatigue in Ti–6Al–4V coupons. *Tribology International* **2009**, *42*, 1250–1262, doi:10.1016/j.triboint.2009.04.005.
59. Jiang, X.P.; Man, C.-S.; Shepard, M.J.; Zhai, T. Effects of shot-peening and re-shot-peening on four-point bend fatigue behavior of Ti–6Al–4V. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *468-470*, 137–143, doi:10.1016/j.msea.2007.01.156.
60. Garbacz, H.; Wieciński, P.; Kuczyńska, D.; Kubacka, D.; Kurzydłowski, K.J. The effect of grain size on the surface properties of titanium grade 2 after different treatments. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *335*, 13–24, doi:10.1016/j.surfcoat.2017.12.005.
61. Gbureck, U.; Masten, A.; Probst, J.; Thull, R. Tribochemical structuring and coating of implant metal surfaces with titanium oxide and hydroxyapatite layers. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, *23*, 461–465, doi:10.1016/S0928-4931(02)00322-3.
62. Klinkenberg, E.-D.; Neumann, H.-G. Surface Design for Medical Implants. *Contrib. Plasma Phys.* **2014**, *54*, 131–137, doi:10.1002/ctpp.201310066.

63. Niyomsoan, S.; Grant, W.; Olson, D.; Mishra, B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films* **2002**, *415*, 187–194, doi:10.1016/S0040-6090(02)00530-8.
64. Ross, A.P.; Webster, T.J. Anodizing color coded anodized Ti6Al4V medical devices for increasing bone cell functions. *Int. J. Nanomedicine* **2013**, *8*, 109–117, doi:10.2147/IJN.S36203.
65. Karambakhsh, A.; Afshar, A.; Malekinejad, P. Corrosion Resistance and Color Properties of Anodized Ti-6Al-4V. *J. of Materi Eng and Perform* **2012**, *21*, 121–127, doi:10.1007/s11665-010-9791-1.
66. Diamanti, M.V.; Del Curto, B.; Pedeferri, M. Interference colors of thin oxide layers on titanium. *Color Res. Appl.* **2008**, *33*, 221–228, doi:10.1002/col.20403.
67. Torrell, M.; Machado, P.; Cunha, L.; Figueiredo, N.M.; Oliveira, J.C.; Louro, C.; Vaz, F. Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO2 dielectric matrix. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 1569–1575, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.10.003.
68. Fernandes, A.C.; Vaz, F.; Cunha, L.; Parreira, N.; Cavaleiro, A.; Goudeau, P.; Le Bourhis, E.; Rivière, J.P.; Munteanu, D.; Borcea, B.; et al. The influence of structure changes in the properties of TiCxOy decorative thin films. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5424–5429, doi:10.1016/j.tsf.2007.01.030.
69. Perry, A.J.; Georgson, M.; Ribbing, C.G. The reflectance and color of titanium nitride. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1986**, *4*, 2674–2677, doi:10.1116/1.573702.
70. Chou, S.Y.; Krauss, P.R.; Renstrom, P.J. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science* **1996**, *272*, 85–87, doi:10.1126/science.272.5258.85.
71. Wood, M.A. Colloidal lithography and current fabrication techniques producing in-plane nanotopography for biological applications. *J. R. Soc. Interface* **2007**, *4*, 1–17, doi:10.1098/rsif.2006.0149.
72. Hotovy, I.; Kostic, I.; Nemec, P.; Predanocy, M.; Rehacek, V. Patterning of titanium oxide nanostructures by electron-beam lithography combined with plasma etching. *J. Micromech. Microeng.* **2015**, *25*, 74006, doi:10.1088/0960-1317/25/7/074006.
73. Hu, T.; Hu, L.; Ding, Q. Effective solution for the tribological problems of Ti-6Al-4V: Combination of laser surface texturing and solid lubricant film. *Surface and Coatings Technology* **2012**, *206*, 5060–5066, doi:10.1016/j.surfcoat.2012.06.014.
74. He, D.; Zheng, S.; Pu, J.; Zhang, G.; Hu, L. Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film. *Tribology International* **2015**, *82*, 20–27, doi:10.1016/j.triboint.2014.09.017.
75. Hu, T.; Hu, L.; Ding, Q. The effect of laser surface texturing on the tribological behavior of Ti-6Al-4V. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* **2012**, *226*, 854–863, doi:10.1177/1350650112450801.
76. Bonse, J.; Kirner, S.V.; Griepentrog, M.; Spaltmann, D.; Krüger, J. Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications. *Materials (Basel)* **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11050801.

77. Bonse, J.; Koter, R.; Hartelt, M.; Spaltmann, D.; Pentzien, S.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 103–110, doi:10.1007/s00339-014-8229-2.
78. Bonse, J.; Koter, R.; Hartelt, M.; Spaltmann, D.; Pentzien, S.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium and a high toughness bearing steel. *Applied Surface Science* **2015**, *336*, 21–27, doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.111.
79. Martinez, J.M.V.; Pedemonte, F.J.B.; Galvin, M.B.; Gomez, J.S.; Barcena, M.M. Sliding Wear Behavior of UNS R56400 Titanium Alloy Samples Thermally Oxidized by Laser. *Materials (Basel)* **2017**, *10*, doi:10.3390/ma10070830.
80. Jwad, T.; Deng, S.; Butt, H.; Dimov, S. Laser induced single spot oxidation of titanium. *Applied Surface Science* **2016**, *387*, 617–624, doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.136.
81. Ackerl, N.; Gugger, P.; Wegener, K. Laser marking and coloration of Ti-6Al-4V with ultrashort pulses. *Journal of Laser Applications* **2020**, *32*, 32013, doi:10.2351/7.0000021.
82. Voisiat, B.; Wang, W.; Holzhey, M.; Lasagni, A.F. Improving the homogeneity of diffraction based colours by fabricating periodic patterns with gradient spatial period using Direct Laser Interference Patterning. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 7801, doi:10.1038/s41598-019-44212-4.
83. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Solar Absorber Surfaces Treated by Femtosecond Laser. In *International Conference on Biosciences (BioSciencesWorld), 2010*, 7 - 13 March 2010, Cancun, Mexico ; [composed of] BIOTECHNO, BIOINFO, BIOSYSCOM, BIOGREEN, BIODIV, BIOENVIRONMENT. 2010 International Conference on Biosciences, Cancun, Mexico, 3/7/2010 - 3/13/2010; Dini, P., Ed.; IEEE: Piscataway, NJ, 2010; pp 135–138, ISBN 978-1-4244-5929-2.
84. Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Makarov, S.V.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V.; Golosov, E.V.; Golosova, O.A.; Kolobov, Y.R.; Ligachev, A.E. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces. *Appl. Phys. A* **2012**, *107*, 301–305, doi:10.1007/s00339-012-6849-y.
85. Alamri, S.; Vercillo, V.; Aguilar-Morales, A.I.; Schell, F.; Wetterwald, M.; Lasagni, A.F.; Bonaccurso, E.; Kunze, T. Self-Limited Ice Formation and Efficient De-Icing on Superhydrophobic Micro-Structured Airfoils through Direct Laser Interference Patterning. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 2001231, doi:10.1002/admi.202001231.
86. Xin, G.; Wu, C.; Cao, H.; Liu, W.; Li, B.; Huang, Y.; Rong, Y.; Zhang, G. Superhydrophobic TC4 alloy surface fabricated by laser micro-scanning to reduce adhesion and drag resistance. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *391*, 125707, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125707.
87. Kumari, R.; Scharnweber, T.; Pfleging, W.; Besser, H.; Majumdar, J.D. Laser surface textured titanium alloy (Ti–6Al–4V) – Part II – Studies on bio-compatibility. Applied Surface Science, 357, 750-758. *Applied Surface Science* **2015**, *357*, 750–758, doi:10.1016/J.APSUSC.2015.08.255.

88. Liang, C.Y.; Yang, X.J.; Wei, Q.; Cui, Z.D. Comparison of calcium phosphate coatings formed on femtosecond laser-induced and sand-blasted titanium. *Applied Surface Science* **2008**, *255*, 515–518, doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.054.
89. Symietz, C.; Lehmann, E.; Gildenhaar, R.; Krüger, J.; Berger, G. Femtosecond laser induced fixation of calcium alkali phosphate ceramics on titanium alloy bone implant material. *Acta Biomaterialia* **2010**, *6*, 3318–3324, doi:10.1016/j.actbio.2010.02.016.
90. Hyzy, S.L.; Cheng, A.; Cohen, D.J.; Yatzkaier, G.; Whitehead, A.J.; Clohessy, R.M.; Gittens, R.A.; Boyan, B.D.; Schwartz, Z. Novel hydrophilic nanostructured microtexture on direct metal laser sintered Ti-6Al-4V surfaces enhances osteoblast response in vitro and osseointegration in a rabbit model. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2016**, *104*, 2086–2098, doi:10.1002/jbm.a.35739.
91. Shinonaga, T.; Kinoshita, S.; Okamoto, Y.; Tsukamoto, M.; Okada, A. Formation of Periodic Nanostructures with Femtosecond Laser for Creation of New Functional Biomaterials. *Procedia CIRP* **2016**, *42*, 57–61, doi:10.1016/j.procir.2016.02.188.
92. Dumas, V.; Guignandon, A.; Vico, L.; Mauclair, C.; Zapata, X.; Linossier, M.T.; Bouleftour, W.; Granier, J.; Peyroche, S.; Dumas, J.-C.; et al. Femtosecond laser nano/micro patterning of titanium influences mesenchymal stem cell adhesion and commitment. *Biomed. Mater.* **2015**, *10*, 55002, doi:10.1088/1748-6041/10/5/055002.
93. Dumas, V.; Rattner, A.; Vico, L.; Audouard, E.; Dumas, J.C.; Naisson, P.; Bertrand, P. Multiscale grooved titanium processed with femtosecond laser influences mesenchymal stem cell morphology, adhesion, and matrix organization. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2012**, *100*, 3108–3116, doi:10.1002/jbm.a.34239.
94. Gnilitskyi, I.; Pogorielov, M.; Viter, R.; Ferraria, A.M.; Carapeto, A.P.; Oleshko, O.; Orazi, L.; Mishchenko, O. Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Nanomedicine* **2019**, *21*, 102036, doi:10.1016/j.nano.2019.102036.
95. Wang, C.; Hu, H.; Li, Z.; Shen, Y.; Xu, Y.; Zhang, G.; Zeng, X.; Deng, J.; Zhao, S.; Ren, T.; et al. Enhanced Osseointegration of Titanium Alloy Implants with Laser Microgrooved Surfaces and Graphene Oxide Coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 39470–39483, doi:10.1021/acsami.9b12733.
96. Fadeeva, E.; Truong, V.K.; Stiesch, M.; Chichkov, B.N.; Crawford, R.J.; Wang, J.; Ivanova, E.P. Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation. *Langmuir* **2011**, *27*, 3012–3019, doi:10.1021/la104607g.
97. Luo, X.; Yao, S.; Zhang, H.; Cai, M.; Liu, W.; Pan, R.; Chen, C.; Wang, X.; Wang, L.; Zhong, M. Biocompatible nano-ripples structured surfaces induced by femtosecond laser to rebel bacterial colonization and biofilm formation. *Optics & Laser Technology* **2020**, *124*, 105973, doi:10.1016/j.optlastec.2019.105973.
98. Wang, Q.; Zhou, P.; Liu, S.; Attarilar, S.; Ma, R.L.-W.; Zhong, Y.; Wang, L. Multi-Scale Surface Treatments of Titanium Implants for Rapid Osseointegration: A Review. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10*, doi:10.3390/nano10061244.
99. Scandurra, R.; Scotto d'Abusco, A.; Longo, G. A Review of the Effect of a Nanostructured Thin Film Formed by Titanium Carbide and Titanium Oxides Clustered around

Carbon in Graphitic Form on Osseointegration. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10*, doi:10.3390/nano10061233.
100. Le Harzic, R.; Huot, N.; Audouard, E.; Jonin, C.; Laporte, P.; Valette, S.; Fraczkiewicz, A.; Fortunier, R. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3886–3888, doi:10.1063/1.1481195.
101. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7272–7280, doi:10.1016/j.apsusc.2007.03.006.
102. Chichkov, B.N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F.; Tünnermann, A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 109–115, doi:10.1007/BF01567637.
103. Stefan Nolte, Carsten Momma, Boris N. Chichkov und Herbert Welling. Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen. *Physikalische Blätter* **1999**, 41–44, doi:10.1002/phbl.19990550611.
104. Eduardo Weingärtner, Konrad Wegner, Claus Dold. *Laser Ablation*, Second edition; Springer Berlin Heidelberg, 2019. *CIRP encyclopedia of production engineering*.
105. Pascale Rudolph. Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB2: Dissertation, *2001*.
106. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser & Photonics Reviews* **2013**, *7*, 385–407, doi:10.1002/lpor.201200017.
107. Dahotre, N.B.; Harimkar, S.P. *Laser Fabrication and Machining of Materials*, 1. Aufl.; Springer-Verlag: s.l., 2008, ISBN 0387723439.
108. Claudia Schramm. Ultraschneller Ladungstransfer und Energierelaxation an Grenzflächen, *2006*.
109. Schnell, G.; Lund, H.; Bartling, S.; Polley, C.; Riaz, A.; Senz, V.; Springer, A.; Seitz, H. Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V. *Applied Surface Science* **2021**, *570*, 151115, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151115.
110. Eesley, G.L. Observation of Nonequilibrium Electron Heating in Copper. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2140–2143, doi:10.1103/PhysRevLett.51.2140.
111. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'ma. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys.-JETP*, *1974*.
112. Güdde, J.; Hohlfeld, J.; Müller, J.G.; Matthias, E. Damage threshold dependence on electron–phonon coupling in Au and Ni films. *Applied Surface Science* **1998**, *127-129*, 40–45, doi:10.1016/S0169-4332(98)00002-6.
113. Fujimoto, J.G.; Liu, J.M.; Ippen, E.P.; Bloembergen, N. Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1837–1840, doi:10.1103/PhysRevLett.53.1837.
114. Elsayed-Ali; Norris; Pessot; Mourou. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1212–1215, doi:10.1103/PhysRevLett.58.1212.
115. Wieland, F. Seminarvortrag Optischer Durchbruch.

116. Donges, A. Nichtlineare Optik - ein kurzer Überblick **2006**, *3*.
117. Linde, D. von der; Sokolowski-Tinten, K. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Applied Surface Science* **2000**, *154-155*, 1–10, doi:10.1016/S0169-4332(99)00440-7.
118. Cavalleri, A.; Sokolowski-Tinten, K.; Bialkowski, J.; Schreiner, M.; Linde, D. von der. Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 3301–3309, doi:10.1063/1.369675.
119. Sokolowski-Tinten, K.; Bialkowski, J.; Cavalleri, A.; Linde, D. von der; Oparin, A.; Meyer-ter-Vehn, J.; Anisimov, S.I. Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 224–227, doi:10.1103/PhysRevLett.81.224.
120. Oguri, K.; Okano, Y.; Nishikawa, T.; Nakano, H. Dynamics of femtosecond laser ablation studied with time-resolved x-ray absorption fine structure imaging. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, doi:10.1103/PhysRevB.79.144106.
121. Moritz Adrian Schaefer. Laserstrukturierung transparenter, elektrisch leitfähiger Schichten für die organische Elektronik: Dissertation **2013**.
122. Bulgakova, N.M.; Bourakov, I.M. Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt. *Applied Surface Science* **2002**, *197-198*, 41–44, doi:10.1016/S0169-4332(02)00300-8.
123. Zhigilei, L.V. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 339–350, doi:10.1007/s00339-002-1818-5.
124. Anisimov, S.I.; Luk'yanchuk, B.S. Selected problems of laser ablation theory. *Phys.-Usp.* **2002**, *45*, 293–324, doi:10.1070/PU2002v045n03ABEH000966.
125. Perez, D.; Lewis, L.J. Ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 255504, doi:10.1103/PhysRevLett.89.255504.
126. Inogamov, N.A.; Zhakhovskii, V.V.; Ashitkov, S.I.; Petrov, Y.V.; Agranat, M.B.; Anisimov, S.I.; Nishihara, K.; Fortov, V.E. Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse. *J. Exp. Theor. Phys.* **2008**, *107*, 1–19, doi:10.1134/S1063776108070017.
127. Inogamov, N.A.; Faenov, A.; Khokhlov, V.A.; Zhakhovskii, V.V.; Petrov, Y.; Skobelev, I.; Nishihara, K.; Kato, Y.; Tanaka, M.; Pikuz, T.A.; et al. Spallative Ablation of Metals and Dielectrics. *Contrib. Plasma Phys.* **2009**, *49*, 455–466, doi:10.1002/ctpp.200910045.
128. Miotello, A.; Ossi, P.M. *Laser-Surface Interactions for New Materials Production;* Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-642-03306-3.
129. Oguri, K.; Okano, Y.; Nishikawa, T.; Nakano, H. Dynamical study of femtosecond-laser-ablated liquid-aluminum nanoparticles using spatiotemporally resolved x-ray-absorption fine-structure spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 165003, doi:10.1103/PhysRevLett.99.165003.
130. Semaltianos, N.G.; Logothetidis, S.; Perrie, W.; Romani, S.; Potter, R.J.; Edwardson, S.P.; French, P.; Sharp, M.; Dearden, G.; Watkins, K.G. Silicon nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in a liquid environment. *J Nanopart Res* **2010**, *12*, 573–580, doi:10.1007/s11051-009-9625-y.

131. Russo, R.E.; Mao, X.L.; Liu, H.C.; Yoo, J.H.; Mao, S.S. Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation. *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, S887-S894, doi:10.1007/s003390051553.
132. Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Tognoni, E.; Benedetti, P.A. Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1518, doi:10.1039/B800517F.
133. Stauter, C.; Fontaine, J.; Engel, T. Real-time determination of the amount of removed material during short pulses laser micromachining. *Applied Surface Science* **1996**, *96-98*, 522–527, doi:10.1016/0169-4332(95)00507-2.
134. Aguilera, J.A.; Aragón, C.; Peñalba, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science* **1998**, *127-129*, 309–314, doi:10.1016/S0169-4332(97)00648-X.
135. Tan, S.; Wu, J.; Zhang, Y.; Wang, M.; Ou, Y. A Model of Ultra-Short Pulsed Laser Ablation of Metal with Considering Plasma Shielding and Non-Fourier Effect. *Energies* **2018**, *11*, 3163, doi:10.3390/en11113163.
136. König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses. *Opt. Express* **2005**, *13*, 10597–10607, doi:10.1364/opex.13.010597.
137. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, doi:10.1103/PhysRevB.72.195422.
138. Amoruso, S.; Bruzzese, R.; Wang, X.; Xia, J. Propagation of a femtosecond pulsed laser ablation plume into a background atmosphere. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 41503, doi:10.1063/1.2839582.
139. Zavestovskaya, I.N.; Kanavin, A.P.; Men'kova, N.A. Crystallization of metals under conditions of superfast cooling when materials are processed with ultrashort laser pulses. *J. Opt. Technol.* **2008**, *75*, 353, doi:10.1364/JOT.75.000353.
140. Stratakis, E.; Bonse, J.; Heitz, J.; Siegel, J.; Tsibidis, G.D.; Skoulas, E.; Papadopoulos, A.; Mimidis, A.; Joel, A.-C.; Comanns, P.; et al. Laser engineering of biomimetic surfaces. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2020**, *141*, 100562, doi:10.1016/j.mser.2020.100562.
141. Ahmmed, K.; Grambow, C.; Kietzig, A.-M. Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining. *Micromachines* **2014**, *5*, 1219–1253, doi:10.3390/mi5041219.
142. Moradi, S.; Kamal, S.; Englezos, P.; Hatzikiriakos, S.G. Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 415302, doi:10.1088/0957-4484/24/41/415302.
143. Mannion, P.; Magee, J.; Coyne, E.; O'Connor, G.; Glynn, T. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. *Applied Surface Science* **2004**, *233*, 275–287, doi:10.1016/j.apsusc.2004.03.229.
144. Oliveira, V.; Ausset, S.; Vilar, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 7556–7560, doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.027.

145. Wang, W.; Mei, X.; Jiang, G.; Lei, S.; Yang, C. Effect of two typical focus positions on microstructure shape and morphology in femtosecond laser multi-pulse ablation of metals. *Applied Surface Science* **2008**, *255*, 2303–2311, doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.100.
146. Bonch-Bruevich, A.M. Surface electromagnetic waves in optics. *Opt. Eng.* **1992**, *31*, 718, doi:10.1117/12.56133.
147. Vorobyev, A.Y.; Makin, V.S.; Guo, C. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 34903, doi:10.1063/1.2432288.
148. Yang, H.-D.; Li, X.-H.; Li, G.-Q.; Wen, C.; Qiu, R.; Huang, W.-H.; Wang, J.-B. Formation of colorized silicon by femtosecond laser pulses in different background gases. *Appl. Phys. A* **2011**, *104*, 749–753, doi:10.1007/s00339-011-6340-1.
149. Korol'kov, V.P.; Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V.; Samsonov, R.V.; Maslii, A.I.; Medvedev, A.Z.; Gol'denberg, B.G. Surface nanostructuring of Ni/Cu foilsby femtosecond laser pulses. *Quantum Electron.* **2011**, *41*, 387–392, doi:10.1070/QE2011v041n04ABEH014464.
150. Shen, M.; Carey, J.E.; Crouch, C.H.; Kandyla, M.; Stone, H.A.; Mazur, E. High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. *Nano letters* **2008**, *8*, 2087–2091, doi:10.1021/nl080291q.
151. Stratakis, E.; Zorba, V.; Barberoglou, M.; Fotakis, C.; Shafeev, G.A. Laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in liquids. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 105303, doi:10.1088/0957-4484/20/10/105303.
152. Hwang, T.Y.; Guo, C. Femtosecond laser-induced blazed periodic grooves on metals. *Optics letters* **2011**, *36*, 2575–2577, doi:10.1364/OL.36.002575.
153. Yang, Y.; Yang, J.; Xue, L.; Guo, Y. Surface patterning on periodicity of femtosecond laser-induced ripples. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 141101, doi:10.1063/1.3495785.
154. Okamuro, K.; Hashida, M.; Miyasaka, Y.; Ikuta, Y.; Tokita, S.; Sakabe, S. Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, doi:10.1103/PhysRevB.82.165417.
155. Sakabe, S.; Hashida, M.; Tokita, S.; Namba, S.; Okamuro, K. Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, doi:10.1103/PhysRevB.79.033409.
156. Golosov, E.V.; Ionin, A.A.; Kolobov, Y.R.; Kudryashov, S.I.; Ligachev, A.E.; Novoselov, Y.N.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V. Ultrafast changes in the optical properties of a titanium surface and femtosecond laser writing of one-dimensional quasi-periodic nanogratings of its relief. *J. Exp. Theor. Phys.* **2011**, *113*, 14–26, doi:10.1134/S1063776111050025.
157. Hashida, M.; Miyasaka, Y.; Ikuta, Y.; Tokita, S.; Sakabe, S. Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, doi:10.1103/PhysRevB.83.235413.
158. Hwang, T.Y.; Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced nanostructure formation on metals. Applied Physics Letters, 95(12), 123111. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 123111, doi:10.1063/1.3222937.

159. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Femtosecond laser nanostructuring of metals. *Opt. Express* **2006**, *14*, 2164–2169, doi:10.1364/oe.14.002164.
160. Pereira, A.; Cros, A.; Delaporte, P.; Georgiou, S.; Manousaki, A.; Marine, W.; Sentis, M. Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1433–1437, doi:10.1007/s00339-004-2804-x.
161. Anatoly V Zayats, Igor I Smolyaninov. Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2003**, 16–50.
162. Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 104910, doi:10.1063/1.3261734.
163. Makin, V.S.; Makin, R.S.; Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Dissipative nanostructures and Feigenbaum's universality in the "Metal-high-power ultrashort-pulsed polarized radiation" nonequilibrium nonlinear dynamical system. *Tech. Phys. Lett.* **2008**, *34*, 387–390, doi:10.1134/S1063785008050088.
164. Varlamova, O.; Reif, J.; Varlamov, S.; Bestehorn, M. Modeling of the laser polarization as control parameter in self-organized surface pattern. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2011**, *11*, 9274–9281, doi:10.1166/jnn.2011.4319.
165. Reif, J.; Varlamova, O.; Varlamov, S.; Bestehorn, M. The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation. Applied Physics A, 104(3), 969-973. *Appl. Phys. A* **2011**, *104*, 969–973, doi:10.1007/S00339-011-6472-3.
166. Dufft, D.; Rosenfeld, A.; Das, S.K.; Grunwald, R.; Bonse, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 34908, doi:10.1063/1.3074106.
167. Bonse, J. Quo Vadis LIPSS?-Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10*, doi:10.3390/nano10101950.
168. Zuhlke, C.A.; Anderson, T.P.; Alexander, D.R. Formation of multiscale surface structures on nickel via above surface growth and below surface growth mechanisms using femtosecond laser pulses. *Opt. Express* **2013**, *21*, 8460–8473, doi:10.1364/OE.21.008460.
169. Kolasinski, K.W.; Mills, D.; Nahidi, M. Laser assisted and wet chemical etching of silicon nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2006**, *24*, 1474–1479, doi:10.1116/1.2188414.
170. Bonse, J.; Baudach, S.; Krüger, J.; Kautek, W.; Lenzner, M. Femtosecond laser ablation of silicon–modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 19–25, doi:10.1007/s003390100893.
171. Yong Hwang, T.; Guo, C. Polarization and angular effects of femtosecond laser-induced conical microstructures on Ni. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 83518, doi:10.1063/1.4704394.

172. Tull, B.R.; Carey, J.E.; Mazur, E.; McDonald, J.P.; Yalisove, S.M. Silicon Surface Morphologies after Femtosecond Laser Irradiation. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 626–633, doi:10.1557/mrs2006.160.
173. Zorba, V.; Boukos, N.; Zergioti, I.; Fotakis, C. Ultraviolet femtosecond, picosecond and nanosecond laser microstructuring of silicon: structural and optical properties. *Appl. Opt.* **2008**, *47*, 1846–1850, doi:10.1364/ao.47.001846.
174. Zhu, J.; Yin, G.; Zhao, M.; Chen, D.; Zhao, L. Evolution of silicon surface microstructures by picosecond and femtosecond laser irradiations. *Applied Surface Science* **2005**, *245*, 102–108, doi:10.1016/j.apsusc.2004.09.113.
175. Sánchez, F.; Morenza, J.L.; Aguiar, R.; Delgado, J.C.; Varela, M. Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation. *Appl. Phys. A* **1998**, *66*, 83–86, doi:10.1007/s003390050641.
176. Dyer, P.E.; Jenkins, S.D.; Sidhu, J. Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 453–455, doi:10.1063/1.97113.
177. Oliveira, V.; Vilar, R.; Conde, O. Excimer laser ablation of Al2O3–TiC ceramics: laser induced modifications of surface topography and structure. *Applied Surface Science* **1998**, *127-129*, 831–836, doi:10.1016/S0169-4332(97)00751-4.
178. Cunha, A. Multiscale femtosecond laser surface texturing of titanium and titanium alloys for dental and orthopaedic implants: Dissertaion. Condensed Matter [cond-mat], *2015*.
179. Bonse, J.; Munz, M.; Sturm, H. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 13538, doi:10.1063/1.1827919.
180. He, S.; Nivas, J.J.J.; Vecchione, A.; Hu, M.; Amoruso, S. On the generation of grooves on crystalline silicon irradiated by femtosecond laser pulses. *Opt. Express* **2016**, *24*, 3238–3247, doi:10.1364/OE.24.003238.
181. Tsibidis, 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*, doi:10.1103/PhysRevB.92.041405.
182. Ashkenasi, D.; Rosenfeld, A.; Varel, H.; Wähmer, M.; Campbell, E. Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses. Applied Surface Science, 120(1-2), 65-80. *Applied Surface Science* **1997**, *120*, 65–80, doi:10.1016/S0169-4332(97)00218-3.
183. Nolte, S.; Momma, C.; Jacobs, H.; Tünnermann, A.; Chichkov, B.N.; Wellegehausen, B.; Welling, H. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. Journal of the Optical Society of America B, 14(10), 2716. *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 2716, doi:10.1364/JOSAB.14.002716.
184. Bulgakova, N.M.; Bulgakov, A.V. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion. Applied Physics A Materials Science & Processing, 73(2), 199-208. *Appl. Phys. A* **2001**, *73*, 199–208, doi:10.1007/S003390000686.
185. Raciukaitis, G.; Brikas, M.; Gecys, P.; Gedvilas, M. Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition-rate lasers. In . High-Power Laser Ablation VII, 2008/05/08; SPIE, 2008.

186. Leitz, K.-H.; Redlingshöfer, B.; Reg, Y.; Otto, A.; Schmidt, M. Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses. Physics Procedia, 12, 230-238. *Physics Procedia* **2011**, *12*, 230–238, doi:10.1016/J.PHPRO.2011.03.128.
187. Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Makarov, S.V.; Rudenko, A.A.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V.; Golosov, E.V.; Kolobov, Y.R.; Ligachev, A.E. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime. *Applied Surface Science* **2013**, *284*, 634–637, doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.144.
188. Wöbbeking, K.; Li, M.; Hübner, E.G.; Schade, W. Conical microstructuring of titanium by reactive gas assisted laser texturing. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 37598–37607, doi:10.1039/C9RA05918K.
189. Bashir, S.; Rafique, M.S.; Husinsky, W. Surface topography (nano-sized hillocks) and particle emission of metals, dielectrics and semiconductors during ultra-short-laser ablation: Towards a coherent understanding of relevant processes. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 8372–8376, doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.090.
190. Müller, F.A.; Kunz, C.; Gräf, S. Bio-Inspired Functional Surfaces Based on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Materials (Basel)* **2016**, *9*, doi:10.3390/ma9060476.
191. Fadeeva, E.; Chichkov, B. Biomimetic Liquid-Repellent Surfaces by Ultrafast Laser Processing. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1424, doi:10.3390/app8091424.
192. Chen, H.; Ran, T.; Gan, Y.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhang, D.; Jiang, L. Ultrafast water harvesting and transport in hierarchical microchannels. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 935–942, doi:10.1038/s41563-018-0171-9.
193. Yu, C.; Zhang, L.; Ru, Y.; Li, N.; Li, C.; Gao, C.; Dong, Z.; Jiang, L. Drop Cargo Transfer via Unidirectional Lubricant Spreading on Peristome-Mimetic Surface. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11307–11315, doi:10.1021/acsnano.8b06023.
194. Zhai, L.; Berg, M.C.; Cebeci, F.C.; Kim, Y.; Milwid, J.M.; Rubner, M.F.; Cohen, R.E. Patterned superhydrophobic surfaces: toward a synthetic mimic of the Namib Desert beetle. *Nano letters* **2006**, *6*, 1213–1217, doi:10.1021/nl060644q.
195. Zhang, J.; Wang, J.; Zhao, Y.; Xu, L.; Gao, X.; Zheng, Y.; Jiang, L. How does the leaf margin make the lotus surface dry as the lotus leaf floats on water? *Soft Matter* **2008**, *4*, 2232, doi:10.1039/b807857b.
196. Zhao, Y.; Yu, C.; Lan, H.; Cao, M.; Jiang, L. Improved Interfacial Floatability of Superhydrophobic/Superhydrophilic Janus Sheet Inspired by Lotus Leaf. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701466, doi:10.1002/adfm.201701466.
197. Koch, K.; Bhushan, B.; Barthlott, W. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. *Progress in Materials Science* **2009**, *54*, 137–178, doi:10.1016/j.pmatsci.2008.07.003.
198. Ju, J.; Bai, H.; Zheng, Y.; Zhao, T.; Fang, R.; Jiang, L. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1247, doi:10.1038/ncomms2253.
199. L. Feng, S. H. Li, Y. S. Li, H. J. Li, L. J. Zhang, J. Zhai, Y. L. Song, B. Q. Liu, L. Jiang. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*, 1857–1860.

200. Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter* **2007**, *3*, 178–182, doi:10.1039/b612667g.
201. Yenmiş, M.; Ayaz, D.; Sherbrooke, W.C.; Veselý, M. A comparative behavioural and structural study of rain-harvesting and non-rain-harvesting agamid lizards of Anatolia (Turkey). *Zoomorphology* **2016**, *135*, 137–148, doi:10.1007/s00435-015-0285-4.
202. Srinivasan, V.; Pamula, V.K.; Fair, R.B. Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *507*, 145–150, doi:10.1016/j.aca.2003.12.030.
203. Burns, M.A.; Johnson, B.N.; Brahmasandra, S.N.; Handique, K.; Webster, J.R.; Krishnan, M.; Sammarco, T.S.; Man, P.M.; Jones, D.; Heldsinger, D.; et al. An integrated nanoliter DNA analysis device. *Science* **1998**, *282*, 484–487, doi:10.1126/science.282.5388.484.
204. Steigert, J.; Grumann, M.; Brenner, T.; Riegger, L.; Harter, J.; Zengerle, R.; Ducrée, J. Fully integrated whole blood testing by real-time absorption measurement on a centrifugal platform. *Lab Chip* **2006**, *6*, 1040–1044, doi:10.1039/b607051p.
205. Baret, J.-C.; Decré, M.; Herminghaus, S.; Seemann, R. Electroactuation of fluid using topographical wetting transitions. *Langmuir* **2005**, *21*, 12218–12221, doi:10.1021/la052228b.
206. Yang, D.; Krasowska, M.; Priest, C.; Popescu, M.N.; Ralston, J. Dynamics of Capillary-Driven Flow in Open Microchannels. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18761–18769, doi:10.1021/jp2065826.
207. Li, Q.; Guo, Z. Fundamentals of icing and common strategies for designing biomimetic anti-icing surfaces. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13549–13581, doi:10.1039/C8TA03259A.
208. Barthwal, S.; Lee, B.; Lim, S.-H. Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil. *Applied Surface Science* **2019**, *496*, 143677, doi:10.1016/j.apsusc.2019.143677.
209. Wan, F.; Pei, X.; Yu, B.; Ye, Q.; Zhou, F.; Xue, Q. Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4557–4565, doi:10.1021/am300912w.
210. Cao, L.; Jones, A.K.; Sikka, V.K.; Wu, J.; Di Gao. Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir* **2009**, *25*, 12444–12448, doi:10.1021/la902882b.
211. Yue, G.; Wang, Y.; Li, D.; Hou, L.; Cui, Z.; Li, Q.; Wang, N.; Zhao, Y. Bioinspired surface with special wettability for liquid transportation and separation. *Sustainable Materials and Technologies* **2020**, *25*, e00175, doi:10.1016/j.susmat.2020.e00175.
212. DROPLET. *Droplet wetting and evaporation*: *From pure to complex fluids;* Elsevier/AP Academic Press: Amsterdam, Boston, Heidelberg, 2015, ISBN 9780128007228.
213. Berthier, J. Silberzan, P. Microfluidics for biotechnology, *2008*.
214. Fowkes, F.M. ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 40–52, doi:10.1021/ie50660a008.
215. Bormashenko, E.Y. *Wetting of real surfaces*, 2nd edition; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Boston, 2019, ISBN 9783110581065.

216. Sepeur, S. *Nanotechnologie*: *Grundlagen und Anwendungen;* Vincentz Network: Hannover, 2008, ISBN 3878703333.
217. Heib, F. *Statistische Kontaktwinkelanalysen mit der high-precision drop shape analysis (HPDSA) : Grundlegende Prinzipien und Anwendungen*, 2016.
218. Nikolov A, Wasan D T, Chengara A. Superspreading driven by Marangoni flow. *Advances in Colloid and Interface Science*, *2002*, 325–338.
219. Popov, V.L. *Kontaktmechanik und Reibung;* Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-642-13301-5.
220. Koch, K.; Bennemann, M.; Bohn, H.F.; Albach, D.C.; Barthlott, W. Surface microstructures of daisy florets (Asteraceae) and characterization of their anisotropic wetting. *Bioinspir. Biomim.* **2013**, *8*, 36005, doi:10.1088/1748-3182/8/3/036005.
221. Raimbault, O.; Benayoun, S.; Anselme, K.; Mauclair, C.; Bourgade, T.; Kietzig, A.-M.; Girard-Lauriault, P.-L.; Valette, S.; Donnet, C. The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2016**, *69*, 311–320, doi:10.1016/j.msec.2016.06.072.
222. Wenzel, R.N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994, doi:10.1021/ie50320a024.
223. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546, doi:10.1039/tf9444000546.
224. Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **2002**, *18*, 5818–5822, doi:10.1021/la020088p.
225. Park, C.I.; Jeong, H.E.; Lee, S.H.; Cho, H.S.; Suh, K.Y. Wetting transition and optimal design for microstructured surfaces with hydrophobic and hydrophilic materials. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 298–303, doi:10.1016/j.jcis.2009.04.022.
226. Yu, D. in; Doh, S.W.; Kwak, H.J.; Kang, H.C.; Ahn, H.S.; Park, H.S.; Kiyofumi, M.; Kim, M.H. Wetting state on hydrophilic and hydrophobic micro-textured surfaces: Thermodynamic analysis and X-ray visualization. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 171602, doi:10.1063/1.4919136.
227. Khedir, K.R.; Kannarpady, G.K.; Ryerson, C.; Biris, A.S. An outlook on tunable superhydrophobic nanostructural surfaces and their possible impact on ice mitigation. *Progress in Organic Coatings* **2017**, *112*, 304–318, doi:10.1016/j.porgcoat.2017.05.019.
228. Spori, D.M.; Drobek, T.; Zürcher, S.; Ochsner, M.; Sprecher, C.; Mühlebach, A.; Spencer, N.D. Beyond the lotus effect: roughness influences on wetting over a wide surface-energy range. *Langmuir* **2008**, *24*, 5411–5417, doi:10.1021/la800215r.
229. Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *206*, 41–46, doi:10.1016/S0927-7757(02)00061-4.
230. Ishino, C.; Okumura, K. Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces. *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **2008**, *25*, 415–424, doi:10.1140/epje/i2007-10308-y.
231. Bhushan, B.; Nosonovsky, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 4713–4728, doi:10.1098/rsta.2010.0203.

232. Feng, L.; Zhang, Y.; Xi, J.; Zhu, Y.; Wang, N.; Xia, F.; Jiang, L. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir* **2008**, *24*, 4114–4119, doi:10.1021/la703821h.
233. Teisala, H.; Tuominen, M.; Kuusipalo, J. Adhesion Mechanism of Water Droplets on Hierarchically Rough Superhydrophobic Rose Petal Surface. *Journal of Nanomaterials* **2011**, *2011*, 1–6, doi:10.1155/2011/818707.
234. Cheng, Y.T.; Rodak, D.E.; Wong, C.A.; Hayden, C.A. Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1359–1362, doi:10.1088/0957-4484/17/5/032.
235. Marmur, A. The Lotus effect: superhydrophobicity and metastability. *Langmuir* **2004**, *20*, 3517–3519, doi:10.1021/la036369u.
236. Nosonovsky, M.; Bormashenko, E. Lotus Effect: Superhydrophobicity and Self-Cleaning. In *Functional properties of bio-inspired surfaces*: *Characterization and technological applications*; Favre, E.A., Fuentes, N.O., Eds.; WORLD SCIENTIFIC: Hackensack, NJ, 2009; pp 43–78, ISBN 978-981-283-701-1.
237. Adam, N.K.; Elliott, G.E.P. 424. Contact angles of water against saturated hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2206, doi:10.1039/jr9620002206.
238. Schulze, R.-D.; Possart, W.; Kamusewitz, H.; Bischof, C. Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces. Part I. An empirical determination. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1989**, *3*, 39–48, doi:10.1163/156856189X00038.
239. Possart, W.; Kamusewitz, H. Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 899–902, doi:10.1007/s00339-002-1972-9.
240. Tadmor, R. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir* **2004**, *20*, 7659–7664, doi:10.1021/la049410h.
242. Good, R.J. Contact Angles and the Surface Free Energy of Solids. In *Surface and Colloid Science*: *Volume 11: Experimental Methods*; Good, R.J., Stromberg, R.R., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1979; pp 1–29, ISBN 978-1-4615-7971-7.
243. Wu, J.; Xia, J.; Lei, W.; Wang, B. Advanced understanding of stickiness on superhydrophobic surfaces. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3268, doi:10.1038/srep03268.
244. Moffat, J.R.; Sefiane, K.; Shanahan, M.E.R. Effect of TiO2 nanoparticles on contact line stick-slip behavior of volatile drops. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8860–8866, doi:10.1021/jp902062z.
245. Moffat, J.; Sefiane, K.; Shanahan, M.E. Nanofluid Droplet Evaporation Kinetics and Wetting Dynamics on Flat Substrates. *JNanoR* **2009**, *7*, 75–80, doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.75.
246. Joanny, J.F.; Gennes, P.G. de. A model for contact angle hysteresis. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 552–562, doi:10.1063/1.447337.
247. Herrmann C. M. Experimentelle Untersuchungen zum Benetzungsverhalten fester und elastischer linearer Grabenstrukturen: Dissertation **2015**.
248. Zhang, H.; Chen, S.; Guo, Z.; Liu, Y.; Bresme, F.; Zhang, X. Contact Line Pinning Effects Influence Determination of the Line Tension of Droplets Adsorbed on Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17184–17189, doi:10.1021/acs.jpcc.8b03588.

249. Suzuki, S.; Ueno, K. Apparent Contact Angle Calculated from a Water Repellent Model with Pinning Effect. *Langmuir* **2017**, *33*, 138–143, doi:10.1021/acs.langmuir.6b03832.
250. Forsberg, P.S.H.; Priest, C.; Brinkmann, M.; Sedev, R.; Ralston, J. Contact line pinning on microstructured surfaces for liquids in the Wenzel state. *Langmuir* **2010**, *26*, 860–865, doi:10.1021/la902296d.
251. Zhang, H.; Chen, S.; Guo, Z.; Liu, Y.; Bresme, F.; Zhang, X. Contact Line Pinning Effects Influence Determination of the Line Tension of Droplets Adsorbed on Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17184–17189, doi:10.1021/acs.jpcc.8b03588.
252. Mazloomi Moqaddam, A.; Derome, D.; Carmeliet, J. Dynamics of Contact Line Pinning and Depinning of Droplets Evaporating on Microribs. *Langmuir* **2018**, *34*, 5635–5645, doi:10.1021/acs.langmuir.8b00409.
253. Popov, V. Kapillarkräfte. In *Kontaktmechanik und Reibung*; Popov, V.L., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 43–57, ISBN 978-3-642-13301-5.
254. Extrand, C.W. Designing for optimum liquid repellency. *Langmuir* **2006**, *22*, 1711–1714, doi:10.1021/la052540l.
255. Extrand C. W., Kumagai Y. Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 515–521.
256. Lee, L.-H. Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces , by H. Yildirim Erbil. *The Journal of Adhesion* **2007**, *83*, 507–508, doi:10.1080/00218460701388948.
257. Wilhelmy, L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Ann. Phys. Chem.* **1863**, *195*, 177–217, doi:10.1002/andp.18631950602.
258. Gao, L.; McCarthy, T.J. Contact angle hysteresis explained. *Langmuir* **2006**, *22*, 6234–6237, doi:10.1021/la060254j.
259. Samanta, A.; Wang, Q.; Shaw, S.K.; Ding, H. *Roles of chemistry modification for laser textured metal alloys to achieve extreme surface wetting behaviors*, 2020.
260. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 4821–4827, doi:10.1021/la8037582.
261. Wada, Y.; Yoshida, T.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. CO2-decomposition capacity of H2-reduced ferrites. *Energy Conversion and Management* **1995**, *36*, 641–644, doi:10.1016/0196-8904(95)00087-T.
262. Long, J.; Zhong, M.; Zhang, H.; Fan, P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *441*, 1–9, doi:10.1016/j.jcis.2014.11.015.
263. Cardoso, J.T.; Garcia-Girón, A.; Romano, J.M.; Huerta-Murillo, D.; Jagdheesh, R.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Influence of ambient conditions on the evolution of wettability properties of an IR-, ns-laser textured aluminium alloy. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39617–39627, doi:10.1039/C7RA07421B.
264. Huerta-Murillo, D.; García-Girón, A.; Romano, J.M.; Cardoso, J.T.; Cordovilla, F.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Wettability modification of laser-fabricated hierarchical surface structures in Ti-6Al-4V titanium alloy. *Applied Surface Science* **2019**, *463*, 838–846, doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.012.

265. Jagdheesh, R.; Diaz, M.; Marimuthu, S.; Ocaña, J.L. Hybrid laser and vacuum process for rapid ultrahydrophobic Ti-6Al-4 V surface formation. *Applied Surface Science* **2019**, *471*, 759–766, doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.047.
266. Jagdheesh, R.; Diaz, M.; Ocaña, J.L. Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 72933–72941, doi:10.1039/C6RA12236A.
267. Yang, Z.; Liu, X.; Tian, Y. Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 268–277, doi:10.1016/j.jcis.2018.08.082.
268. Gentleman, M.M.; Ruud, J.A. Role of hydroxyls in oxide wettability. *Langmuir* **2010**, *26*, 1408–1411, doi:10.1021/la903029c.
269. van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir* **1988**, *4*, 884–891, doi:10.1021/la00082a018.
270. Tian, Y.; Jiang, L. Wetting: intrinsically robust hydrophobicity. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 291–292, doi:10.1038/nmat3610.
271. Tong, S.R.; Wu, L.Y.; Ge, M.F.; Wang, W.G.; Pu, Z.F. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α-$Al_2O_3$ at different relative humidities. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 7561–7574, doi:10.5194/acp-10-7561-2010.
272. van den Brand, J.; van Gils, S.; Beentjes, P.; Terryn, H.; Wit, J. de. Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups. *Applied Surface Science* **2004**, *235*, 465–474, doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.002.
273. Eng; Trainor; Brown; Waychunas; Newville; Sutton; Rivers. Structure of the hydrated alpha-Al(2)O(3) (0001) surface. *Science* **2000**, *288*, 1029–1033, doi:10.1126/science.288.5468.1029.
274. Grönberg, L.; Shen, Y.; Jönsson, J.Å. Ion chromatographic determination of carboxylic acids in air with on-line liquid membrane pretreatment. *Journal of Chromatography A* **1993**, *655*, 207–215, doi:10.1016/0021-9673(93)83225-H.
275. Dabek-Zlotorzynska, E.; McGrath, M. Determination of low-molecular-weight carboxylic acids in the ambient air and vehicle emissions: a review. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 507–518, doi:10.1007/s002160000376.
276. Ngo, C.-V.; Chun, D.-M. Effect of Heat Treatment Temperature on the Wettability Transition from Hydrophilic to Superhydrophobic on Laser-Ablated Metallic Surfaces. *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1701086, doi:10.1002/adem.201701086.
277. Lutey, A.H.A.; Gemini, L.; Romoli, L.; Lazzini, G.; Fuso, F.; Faucon, M.; Kling, R. Towards Laser-Textured Antibacterial Surfaces. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 10112, doi:10.1038/s41598-018-28454-2.
278. Ngo, C.-V.; Chun, D.-M. Control of laser-ablated aluminum surface wettability to superhydrophobic or superhydrophilic through simple heat treatment or water boiling post-processing. *Applied Surface Science* **2018**, *435*, 974–982, doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.185.

279. Sun, R.-D.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO 2 Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1984–1990, doi:10.1021/jp002525j.
280. Yang, C.; Jing, X.; Wang, F.; Ehmann, K.F.; Tian, Y.; Pu, Z. Fabrication of controllable wettability of crystalline silicon surfaces by laser surface texturing and silanization. *Applied Surface Science* **2019**, *497*, 143805, doi:10.1016/j.apsusc.2019.143805.
281. Li, B.; Li, H.; Huang, L.; Ren, N.; Kong, X. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Applied Surface Science* **2016**, *389*, 585–593, doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.137.
282. Wu, B.; Zhou, M.; Li, J.; Ye, X.; Li, G.; Cai, L. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Applied Surface Science* **2009**, *256*, 61–66, doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.061.
283. Schnell, G.; Duenow, U.; Seitz, H. Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces. Available online: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/4/969 (accessed on 15 June 2021).
284. Schnell, G.; Polley, C.; Bartling, S.; Seitz, H. Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces. Available online: https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1241 (accessed on 15 June 2021).
285. Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V. Available online: https://www.mdpi.com/2075-4701/9/9/938 (accessed on 15 June 2021).
286. Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces—Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. Available online: https://www.mdpi.com/1996-1944/12/13/2210 (accessed on 15 June 2021).
287. Daniel, D.; Chia, A.Y.T.; Moh, L.C.H.; Liu, R.; Koh, X.Q.; Zhang, X.; Tomczak, N. Hydration lubrication of polyzwitterionic brushes leads to nearly friction- and adhesion-free droplet motion. *Commun Phys* **2019**, *2*, doi:10.1038/s42005-019-0205-x.
288. Nan Gao; Florian Geyer; Dominik W. Pilat; Sanghyuk Wooh; Doris Vollmer; Hans-Jürgen Butt; Rüdiger Berger. How drops start sliding over solid surfaces.
289. Pilat, D.W.; Papadopoulos, P.; Schäffel, D.; Vollmer, D.; Berger, R.; Butt, H.-J. Dynamic measurement of the force required to move a liquid drop on a solid surface. *Langmuir* **2012**, *28*, 16812–16820, doi:10.1021/la3041067.
290. Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Patterned nonadhesive surfaces: superhydrophobicity and wetting regime transitions. *Langmuir* **2008**, *24*, 1525–1533, doi:10.1021/la702239w.
291. Xiu, Y.; Zhu, L.; Hess, D.W.; Wong, C.P. Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11403–11407, doi:10.1021/jp711571k.
292. Gentleman, M.M.; Gentleman, E. The role of surface free energy in osteoblast–biomaterial interactions. *International Materials Reviews* **2014**, *59*, 417–429, doi:10.1179/1743280414Y.0000000038.

293. Hallab, N.J.; Bundy, K.J.; O'Connor, K.; Moses, R.L.; Jacobs, J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 55–71, doi:10.1089/107632700300003297.
294. Mörke, C.; Rebl, H.; Finke, B.; Dubs, M.; Nestler, P.; Airoudj, A.; Roucoules, V.; Schnabelrauch, M.; Körtge, A.; Anselme, K.; et al. Abrogated Cell Contact Guidance on Amino-Functionalized Microgrooves. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10461–10471, doi:10.1021/acsami.6b16430.

# PUBLIKATIONEN

## Auflistung eigener Veröffentlichungen der publikationsbasierten Dissertation

Studie 1: Schnell, G.; Duenow, U.; Seitz, H. Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces. Materials 2020, 13, 969. https://doi.org/10.3390/ma13040969

Studie 2: Schnell, G.; Lund, H.; Bartling, S.; Polley, C.; Riaz, A.; Senz, V.; Springer, A.; Seitz, H. Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V. Applied Surface Science 2021, 570, 151115, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151115.

Studie 3: Schnell, G.; Polley, C.; Bartling, S.; Seitz, H. Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces. Nanomaterials 2020, 10, 1241. https://doi.org/10.3390/nano10061241.

Studie 4: Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-Dependent Anisotropic Wet-ting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V. Metals 2019, 9, 938. https://doi.org/10.3390/met9090938

Studie 5: Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces - Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. Materials 2019, 12, 2210. https://doi.org/10.3390/ma12132210

**Darstellung des Beitrags an den eigenen Veröffentlichungen der publikationsbasierten Dissertation**

| Studie | Eigener Beitrag |
|---|---|
| 1 | • Konzeptionierung und Design der Experimente (vollständig)<br>• Laserbearbeitung, Analyse Oberflächentopografie mittels CLSM und Benetzung (teilweise)<br>• Datenauswertung und -visualisierung (vollständig)<br>• Interpretation der Ergebnisse (vollständig)<br>• Verfassen Veröffentlichung (fast vollständig) |
| 2 | • Konzeptionierung und Design der Experimente (vollständig)<br>• Laserbearbeitung (vollständig)<br>• Datenauswertung und -visualisierung (teilweise)<br>• Interpretation der Ergebnisse:<br>  o REM-Aufnahmen (vollständig)<br>  o XRD-Daten (teilweise)<br>  o XPS-Daten (überwiegend)<br>• Verfassen Veröffentlichung (überwiegend) |
| 3 | • Konzeptionierung und Design der Experimente (fast vollständig)<br>• Laserbearbeitung und Nachbehandlung (vollständig)<br>• Datenauswertung und -visualisierung (überwiegend)<br>• Interpretation der Ergebnisse:<br>  o REM-Aufnahmen (vollständig)<br>  o Benetzungsverhalten (vollständig)<br>  o XPS-Daten (überwiegend)<br>• Verfassen Veröffentlichung Entwurf (überwiegend) |
| 4 | • Konzeptionierung und Design der Experimente (vollständig)<br>• Laserbearbeitung, Analyse Oberflächentopografie mittels CLSM und Benetzungsverhalten (teilweise)<br>• Datenauswertung und -visualisierung (überwiegend)<br>• Interpretation der Ergebnisse:<br>  o REM-Aufnahmen (vollständig)<br>  o Benetzungsverhalten (vollständig)<br>  o EDX (vollständig)<br>• Verfassen Veröffentlichung Entwurf (vollständig) |
| 5 | • Konzeptionierung und Design der Experimente (überwiegend)<br>• Interpretation der Ergebnisse:<br>  o REM-Aufnahmen Topografie (vollständig)<br>  o Benetzungsverhalten (vollständig) |

- Verfassen Veröffentlichung (zusammen mit Zweitautor zu gleichen Teilen)

**Auflistung weiterer Veröffentlichungen**

Drescher, P.; Oldorf, P.; Dreier, T.; Schnell, G.; Peters, R.; Seitz, H. Ring-Shaped Surface Microstructures for Improved Lubrication Performance of Joint Prostheses. Lubricants 2020, 8, 45. https://doi.org/10.3390/lubricants8040045

Hutsaylyuk, V.; Lytvynenko, I.; Maruschak, P.; Dzyura, V.; Schnell, G.; Seitz, H. A New Method for Modeling the Cyclic Structure of the Surface Microrelief of Titanium Alloy Ti6Al4V After Processing with Femtosecond Pulses. Materials 2020, 13, 4983. https://doi.org/10.3390/ma13214983

Backes, L.T.; Oldorf, P.; Peters, R.; Wendlandt, R.; Schnell, G.; Schulz, A.-P. Study of the tribological properties of surface structures using ultrashort laser pulses to reduce wear in endoprosthetics. J. Orthop. Surg. Res. 2020, 15, 205. https://doi.org/10.1186/s13018-020-01719-1

## Studie 1: Einfluss des Puls- und Bahnüberlapps auf die Morphologie und Topografie von selbstorganisierten Nano- und Mikrostrukturen

Schnell, G.; Duenow, U.; Seitz, H. Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces. Materials **2020**, 13, 969. https://doi.org/10.3390/ma13040969

Lizenz: Schnell el al., steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020).

*materials*

MDPI

*Article*

# Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces

**Georg Schnell [1,*], Ulrike Duenow [1] and Hermann Seitz [1,2]**

[1] Microfluidics, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Justus-von-Liebig-Weg 6, 18059 Rostock, Germany; ulrike.duenow@uni-rostock.de (U.D.); hermann.seitz@uni-rostock.de (H.S.)

[2] Department Life, Light & Matter, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 25, 18059 Rostock, Germany

* Correspondence: georg.schnell@uni-rostock.de; Tel.: +49-381-498-9093

Received: 18 December 2019; Accepted: 20 February 2020; Published: 21 February 2020

**Abstract:** Surface structuring is a key factor for the tailoring of proper cell attachment and the improvement of the bone-implant interface anchorage. Femtosecond laser machining is especially suited to the structuring of implants due to the possibility of creating surfaces with a wide variety of nano- and microstructures. To achieve a desired surface topography, different laser structuring parameters can be adjusted. The scanning strategy, or rather the laser pulse overlap and scanning line overlap, affect the surface topography in an essential way, which is demonstrated in this study. Ti6Al4V samples were structured using a 300 fs laser source with a wavelength of 1030 nm. Laser pulse overlap and scanning line overlap were varied between 40% and 90% over a wide range of fluences ($F$ from 0.49 to 12.28 J/cm$^2$), respectively. Four different main types of surface structures were obtained depending on the applied laser parameters: femtosecond laser-induced periodic surface structures (FLIPSS), micrometric ripples (MR), micro-craters, and pillared microstructures. It could also be demonstrated that the exceedance of the strong ablation threshold of Ti6Al4V strongly depends on the scanning strategy. The formation of microstructures can be achieved at lower levels of laser pulse overlap compared to the corresponding value of scanning line overlap due to higher heat accumulation in the irradiated area during laser machining.

**Keywords:** femtosecond laser; ultrashort laser pulse; ablation threshold; Ti6Al4V; laser pulse overlap; scanning line overlap

## 1. Introduction

The topography of implants affects the cellular response and, consequently, the implant performance [1–6]. Therefore, the surfaces of titanium, as a widely common material for many biomedical applications, such as dental and orthopedic implants, has been treated in various ways to adjust a proper surface design. Sandblasting [7–11], chemical etching [9–11], and coatings [10] have been used for roughness modification of titanium surfaces for a long time and have been well investigated. Laser treatment of titanium has been found to be particularly advantageous compared to conventional surface structuring methods because it leads to less contamination of the surfaces [12] and offers the possibility of creating stochastic as well as precise deterministic structures in the micro- and nanometer range [5,13,14]. In particular, the potential of femtosecond (fs) laser structuring of titanium for use in biomedical implants has been shown in several studies [15–18]. This technique is superior to nanosecond laser treatments due to opportunity of creating surface topographies with a greater variety of patterns [19]. Basically, ultra-short pulse laser machining, such as fs laser structuring,

also offers many advantages over short pulse laser treatment [20,21], for instance, a widely reduced deposition of debris and trace of melting or molten material [19].

Several studies focused on the effect of different fs laser parameters on the formation of nano- and microstructures on titanium surfaces. For example, the influence of laser fluence as well as the number and duration of pulses on the formation of surface structures on titanium has been studied. It has been demonstrated that the spatial periodicity of ripples is affected by the laser pulse duration, which ranges from 200 fs to 800 fs [16]. Furthermore, an increasing number of pulses per spot leads to a decreasing spatial periodicity of ripples [16], whereas the spatial periodicity of microstructures rises with a growing number of laser pulses [22]. An increase of the spatial periodicity of micrometric ripples (MR) has been observed with a rising number of laser pulses on Ti6Al4V surfaces [23]. Moreover, the formation of sharp conical microstructures on titanium surfaces due to fs laser irradiation in vacuum and in a helium atmosphere has been shown [24]. Other studies investigated the formation of highly regular laser-induced periodic surface structures [25] and the manipulation of the nanotopology by a spatially asymmetric fluence on titanium surfaces leading to the result that a shaped laser beam irradiation can result in smooth microstructures in contrast to a laser treatment with a Gaussian beam profile, which typically results in a pronounced double-scale roughness [26].

The process parameters laser pulse overlap and scanning line overlap, which also strongly affect the formation of structures on Ti6Al4V, have not been examined thoroughly in previous studies. This study systematically investigates the effects of both laser parameters on the surface texture of Ti6Al4V at different fluences. The laser pulse overlap is varied whereas the scanning line overlap is maintained constant and vice versa. Essentially, the resulting different dynamics of the fs laser structuring process are analyzed. The results can ultimately be used to optimize the scanning strategies for fs laser surface machining.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Material

The experimental investigations were carried out with Ti6Al4V samples that were cut by waterjet technology to a plate size of 8 cm × 6 cm × 0.4 cm. The plates were purchased from S + D Spezialstahl Handelsgesellschaft mbH, Stelle, Germany and the specifications of the material complies with the requirements of AMS4911 and WL 3.7164 Part 1. In order to ensure uniform surfaces with low roughness, the samples were polished with silicon carbide abrasive sandpaper under pure water in three steps. Initially, sandpaper with a grain size of P320 was applied for 8 min followed by sandpaper with a grain size of P600 for 4 min and then a grain size of P1200 for a further 4 min resulting in an average area surface roughness *Sa* of approximately 0.065 ± 0.003 µm. The abrasive treatment was followed by cleaning in a Sonorex Super RK 100/K ultrasonic bath (Bandelin electronic GmbH and Co. KG, Berlin, Germany) with ultrapure water for 15 min. Drying was applied with dust-free wipes and compressed air.

### 2.2. Laser Treatment

A 300 fs UFFL_60_200_1030_SHG fiber laser (Active Fiber Systems GmbH, Jena, Germany) featuring an amorphous glass Yb-doped core was used for laser structuring. The laser system is integrated into a Microgantry GU4 five-axis micromachining center (Kugler GmbH, Salem, Germany). The pulse repetition rate of the laser system can be varied from 50.3 kHz to 18.6 MHz, with an average power of up to 60 W. The laser emits linear polarized light with a wavelength of 1030 nm. An f-theta lens with a focal length of 163 mm leads to a circular focus diameter of $d_f$ = 36 microns at $1/e^2$ intensity (Gaussian laser beam profile). This spot diameter is used for all laser parameter calculations. A schematic illustration of the scanning arrangement and related scanning parameters are given in Figure 1.

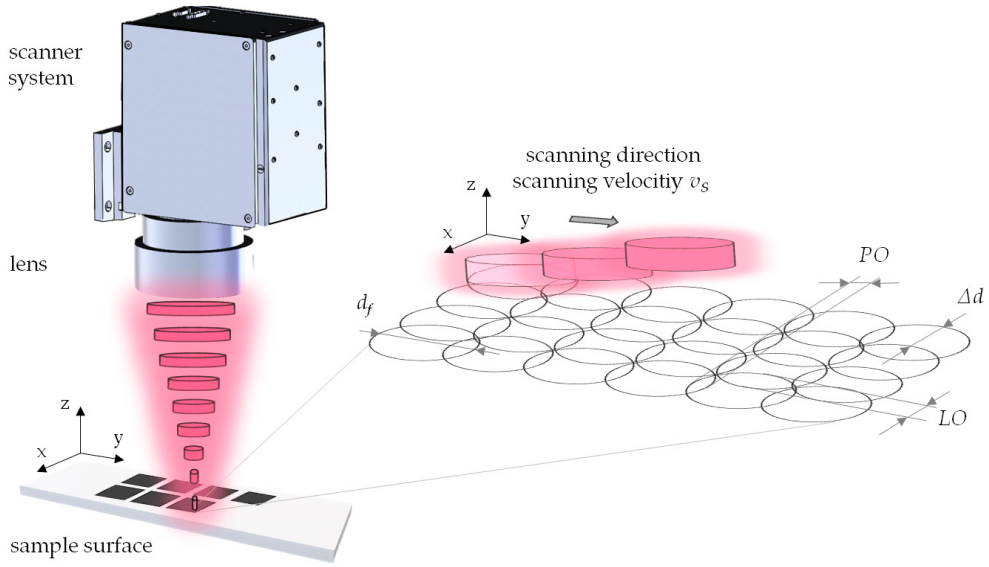



**Figure 1.** Schematic illustration of the laser surface structuring using a line-wise scanning strategy leading to a defined laser pulse overlap (*PO*) and scanning line overlap (*LO*). Deflecting in the x and y directions of the Gaussian laser beam is evoked by the movement of galvanic mirrors within the scanning system.

The laser pulse overlap *PO* is calculated from Equation (1):

$$PO = \left(1 - \frac{v_S}{d_f \times f_{REP}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

where $v_S$ is the scanning velocity, $d_f$ the circular focus diameter and $f_{REP}$ the repetition rate. The *LO* is calculated according to Equation (2):

$$LO = \left(1 - \frac{\Delta d}{d_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

where $\Delta d$ is the space in scanning line arrangement and $d_f$ denotes the focus diameter. The *PO* is varied in a range from 40% to 90% at a fixed *LO* of 50% and vice versa. It is reported that the forming of periodic ripples on titanium surfaces starts at a fluence *F* of about 0.5 J/cm$^2$ [27]. Accordingly, this value is used as the starting point for the applied fluence. Fluence is increased systematically, aiming at extensive formation of microstructures. Consequently, for every combination of *PO* and *LO*, the pulse energy is varied from 5 to 125 µJ leading to a corresponding fluence range from 0.49 to 12.28 J/cm$^2$ (see Table 1). In the following, special attention is given to the fluence as the crucial laser parameter in material processing.

**Table 1.** Laser parameter setting. Laser pulse and scanning line overlap were varied for each pulse energy/fluence value.

| **Laser Parameter Variations** | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Pulse energy (µJ)** | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 |
| **Fluence (J/cm$^2$)** | 0.49 | 0.98 | 1.47 | 1.96 | 2.46 | 4.91 | 7.37 | 9.82 | 12.28 |
| **Laser pulse overlap (*PO*) (%) at fix *LO* of 50%** | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | | | |
| **Scanning line overlap (*LO*) (%) at fix *PO* of 50%** | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | | | |

The repetition rate of the laser was maintained constant at $f_{REP}$ = 226.8 kHz to ensure a constant time interval between consecutive laser pulses. The different *POs* are achieved by the adjustment of the scanning velocities ($v_S$ from 0.82 to 4.9 m/s) in accordance with Equation (1) and different *LOs* are realized by setting corresponding spacings ($\Delta d$ from 4 to 32 µm) between the scanning lines in accordance with Equation (2). The number of overscans was maintained at a constant of 50. The structuring area is 0.7 cm × 0.7 cm.

### 2.3. Surface Characterisation

A LEXT OLS 4000 confocal laser scanning microscope (CLSM) (Olympus, Hamburg, Germany) was utilized to determine the elevation profile (depth and width of the resulting pillars and profiles, respectively) and the average area surface roughness (*Sa*). A constant optical magnification (50×) was used leading to a scan area of 256 µm × 256 µm. The resulting scans have a resolution of 1024 × 1024 pixels. For data calculation and visualization, OLS4000 software (Version 2.2.3, Olympus, Hamburg, Germany) was applied. For detailed images, a StereoScan360 scanning electron microscope (SEM) (Cambridge Instruments, Cambridge, UK) was used. The spatial periodicities of the femtosecond laser-induced periodic surface structures (FLIPSS) $\lambda_1$ and of the micrometric ripples (MR) $\lambda_2$ were determined by measuring the distances between periodic structures in the SEM images using ImageJ software (Version 1.52, available as freeware online from https://imagej.nih.gov/ij/), respectively. Each measurement was repeated five times.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Surface Characterization

All structuring experiments have been performed successfully leading to surfaces with different structural characteristics depending on the applied laser parameters and scanning strategy. When considering the results, four different types of structures can be basically distinguished. Figure 2 exemplarily shows the resulting structures for the structuring parameters *PO* of 50% and *LO* of 80% for different fluences. Structures can be found on the nanometer-scale, so-called femtosecond laser-induced periodic surface structures (FLIPSS) featuring a spatial periodicity $\lambda_1$ (see Figure 2a), as well as on the micrometer-scale, where micrometric ripples (MR) with a spatial periodicity $\lambda_2$ (see Figure 2b) can be distinguished from micro-craters (see Figure 2c,d) and pillared microstructures (see Figure 2e). Microstructures are typically superimposed by nanostructures.

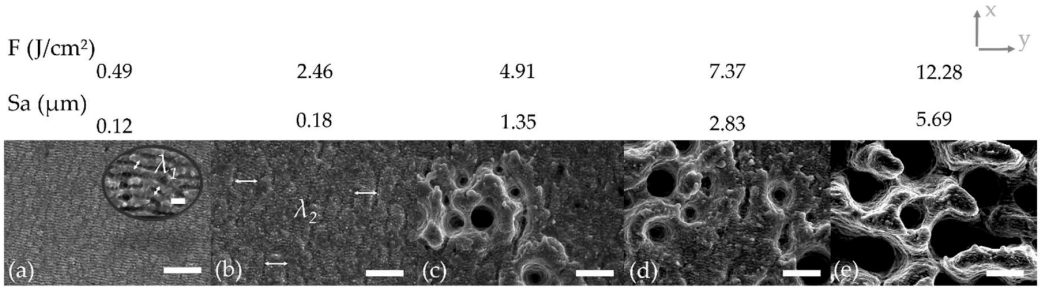



**Figure 2.** Formation of nano- and microstructures at a *PO* of 50% and *LO* of 80% with increasing laser fluence *F*. The y-axis indicates the scanning direction for the *PO*. The x-axis indicates the line feed direction for the *LO*. (**a**) Femtosecond laser-induced periodic surface structures, $\lambda_1$ = 0.859 ± 0.056 µm, scale bar 10 µm and in detail 1 µm. (**b**) Micrometric ripples, $\lambda_2$ = 5.038 ± 0.829 µm, scale bar 10 µm. (**c**,**d**) Formation of micro-craters, scale bar 10 µm. (**e**) Pillared microstructures, scale bar 10 µm.

The ablation threshold, which represents the minimum energy density to remove material by laser treatment, plays a key role when considering the structuring results. The ablation threshold principally depends on the applied laser pulse duration [28], the laser wavelength [29], the number of pulses applied on the irradiated spot [30,31] and on the material itself [32]. Fluences slightly

higher than the ablation threshold lead to the formation of FLIPSS. Interferences between the linearly polarized laser light and the excited surface plasmon polaritons lead to a uniform formation and orientation of these structures. The periodic FLIPSS arranged perpendicularly to the laser electric field polarization vector and the periodicity match the wavelength or is slightly smaller than the applied wavelength [22,31,33,34]. The determined spatial periodicity of the FLIPSS in Figure 2a in the study is $\lambda_1 = 0.859 \pm 0.056$ µm and, therefore, slightly lower than the applied laser wavelength of 1030 nm. Furthermore, micro-ripples can be observed that are oriented parallel to the polarization of the laser beam. The formation of MR is related to hydrodynamic effects due to heat exposure in the liquid area by melting processes [23]. This double-scale formation of structures is caused by nonuniformity of the intensity distribution of the Gaussian laser beam and uniform motion of the spot, which is evoked by deflecting the laser light by the scanner system in this study [35]. The spatial periodicity of the MR in Figure 2b was determined as $\lambda_2 = 5.038 \pm 0.829$ µm. Low laser fluences in this so-called gentle ablation lead to an increase in temperature on the surface and, consequently, to melting and low evaporation, or rather sublimation of metals in tens of nanometers [36]. Therefore, the amount of ablated material depends on the optical penetration depth [31,37,38]. Melt splashing in this regime is negligible and phase explosion did not occur [32]. Once the fluence exceeds the strong ablation threshold, the ablation rate depends on the electron heat diffusion length [31,37] and is determined by the effective heat penetration depth [38]. The heat penetration depth characterizes the distance of effective heat energy transport via electrons [31]. The change of the ablation regime is explained by non-linear heating (superheating) of electrons in the conduction band [36,38] and the ablation in the regime is caused by phase explosion [31,36,39]. Particles mixed with the overheated liquid phase are emitted [30] and the resulting surface is substantially coarser leading to an increased roughness, as shown in Figure 2c–e. Phase explosion, also referred to as explosive boiling, results in an immense ejection of vapor and molten material that leads to a rapid and very large increase of the ablation rate [32,39] which can be observed in Figure 2e at a fluence of 12,28 J/cm$^2$. A more precise gradation of the ablation regimes is given in [32] where melt displacement and melt splashing are considered as new regimes between gentle and strong ablation. Melt displacement and melt splashing are explained by internal inhomogeneous vaporization of matter with different elements or external effects of vapor recoil or generated plasma pressure [32]. Melt displacement can be observed in Figure 2c,d for the used titanium alloy and starts at a fluence of 4.91 J/cm$^2$ at a *PO* of 50% and *LO* of 80%. Furthermore, the Gaussian-shaped laser beam features fluences in the strong ablation regime in the center of the spot whereas the intensity of the laser beam in the surrounding area is much lower. This leads to a partial coverage of the microstructures with nanostructures.

### *3.2. Effects of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Texturing of Ti6Al4V*

The results of the parameter study with variable *PO* at a fix *LO* of 50% are shown in Figure 3 and with variable *LO* at a fix *PO* of 50% in Figure 4, respectively. The results are depicted as a matrix of SEM images where the rows correspond to certain levels of fluence. The presented results at a certain position in matrices in both figures have been laser-treated with the same total energy since the levels of *PO* and *LO*, respectively, are identical. Furthermore, the y-axis indicates the scanning direction for the laser beam (and, consequently, the direction for the *PO*) whereas the x-axis indicates the line feed direction for the *LO* (Figures 3 and 4). Figures 5 and 6 show height elevation profiles for the structures created at two selected levels of fluence ($F = 4.91$ J/cm$^2$ and $F = 0.49$ J/cm$^2$) for three levels of *POs* (40%, 70%, and 90%) and for three levels of *LOs* (40%, 70%, and 90%), respectively. The associated SEM images of the structures can be found at the corresponding positions in the matrices in Figures 3 and 4, respectively.

Through comparison of Figures 3 and 4 it can be concluded that the different scanning strategies have a major impact on the formed structures. Firstly, a low level of *LO* leads to a clear formation of trenches in scanning direction. This effect can clearly be seen in Figure 3 at low fluences. Figure 5b also shows that the depth of the trenches increases with increasing fluence. A low level of *PO* results in the

formation of dimple-like cavities, especially at low fluences as depicted in Figure 3. On the one hand, trenches can be avoided if the fluence exceeds the strong ablation threshold and microstructures are formed, as shown in Figure 5a. On the other hand, trenches can also be avoided by a sufficient level of *LO*, as can be seen in Figures 4 and 6. In particular, a sufficient level of *LO* leads to a homogenous formation of nanostructures, as depicted in Figure 6b. The roughness data in Figure 7b reflects the decrease in waviness by a lower *Sa* with increased levels of *LO*. Apart from fluences higher than the ablation threshold, all effects can be attributed to inhomogeneous energy distributions within the Gaussian laser beam profile and, therefore, nonuniform ablation. At a certain level of superimposition of laser pulses, a widely homogenous surface can be achieved.

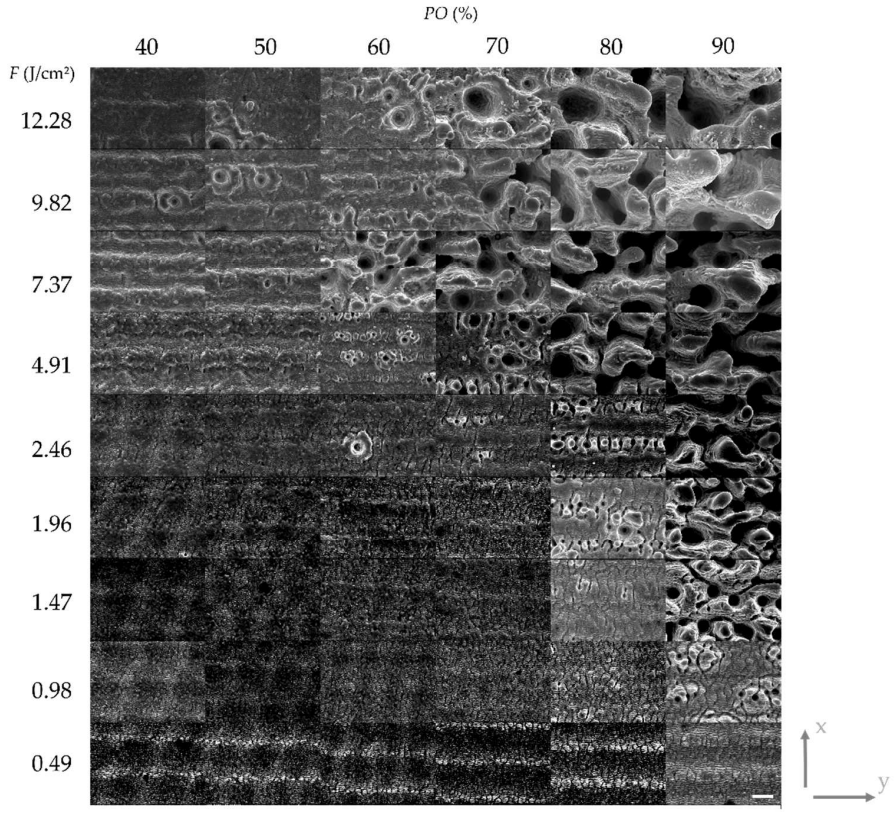



**Figure 3.** Structured Ti6Al4V surfaces with varied fluence *F* and laser pulse overlap *PO* in a matrix of SEM images. The y-axis indicates the scanning direction for the *PO*. The x-axis indicates the line feed direction for the *LO*. Formation of microstructures can be observed at a fluence of approx. 0.98 J/cm$^2$ and higher. In particular at low fluences, a clear formation of trenches can be observed due to the *LO* of 50% and inhomogeneous energy distributions within the Gaussian laser beam profile. By comparison of the structures irradiated with a constant *PO* of, e.g., 90%, it can be observed that the ablated craters become larger in terms of diameter and depth with increasing fluence (compare roughness data in Figure 7 and elevation profile in Figure 5). Scale bar: 10 µm.

It can be deduced from Figures 3 and 7a, that high levels of *PO* lead to a formation of microstructures already at low fluences. In contrast, Figures 5 and 7b demonstrate that, at the corresponding levels of *LO*, microstructures only formed at higher fluences (e.g., compare *PO* of 90% at 1.47 J/cm$^2$ in Figure 3 and *LO* of 90% at 1.47 J/cm$^2$ in Figure 4). Even if the applied fluence is the same, it seems that the time sequence of the series of pulses plays a major role, especially in achieving the strong ablation threshold. This phenomenon is also confirmed by the comparison of roughness values resulting from different *POs* and *LOs*, as seen in Figure 7. Basically, the average area surface roughness *Sa* increases more at certain high levels of *PO* than at corresponding levels of *LO*. Similar values for the *Sa* only achieved at higher fluences for the *LO* if comparing corresponding levels of *PO* and *LO* (e.g., *Sa* = 3.42

µm for *PO* = 90% at *F* = 1.47 J/cm$^2$ vs. *Sa* = 3.684 µm for *LO* = 90% at *F* = 2.46 J/cm$^2$). To gain a better understanding of the responsible reasons for differences in *PO* and *LO* texturing, it is necessary to consider the dynamic of the ablation process in detail at various time-scales.

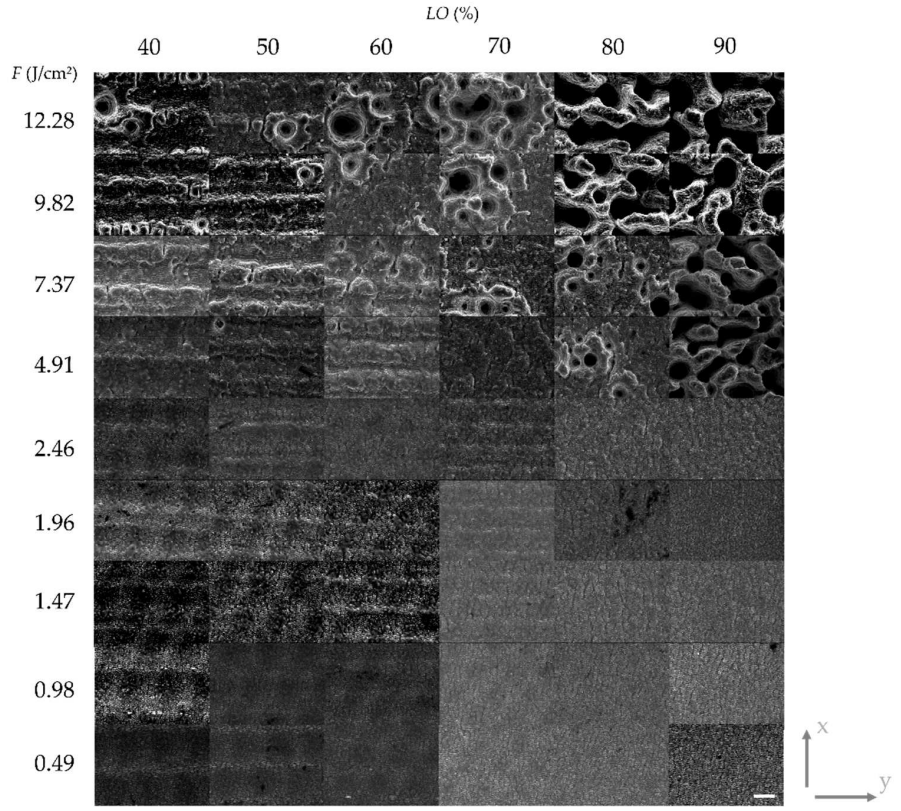



**Figure 4.** Structured Ti6Al4V surfaces with varied fluence *F* and scanning line overlap *LO* in a matrix of SEM images. The y-axis indicates the scanning direction for the *PO*. The x-axis indicates the line feed direction for the *LO*. Formation of microstructures can be observed at a *F* of approx. 4.91 J/cm$^2$ and higher. With an increasing *LO*, a more homogeneous surface with smoother trench formation is apparent (confirmed by elevation height profiles in Figure 6). Scale bar: 10 µm.

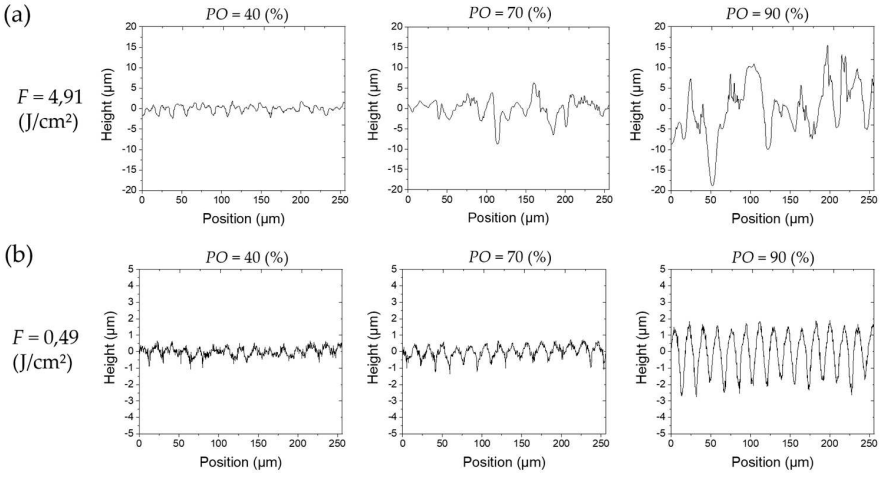



**Figure 5.** Exemplary height elevation profiles in x-direction for different *PO* (40%, 70%, and 90%) and different fluences (*F* = 4.91 J/cm$^2$ and *F* = 0.49 J/cm$^2$), respectively. (**a**) A clear formation of stochastic microstructures can be observed at a high level of *PO* at *F* = 4.91 J/cm$^2$. Width and height of the structures rise with increasing *PO*. (**b**) At *F* = 0.49 J/cm$^2$, the height of deterministic structures grows and periodicity remains constant with increasing *PO*. Structures are covered with nanoscale roughness.

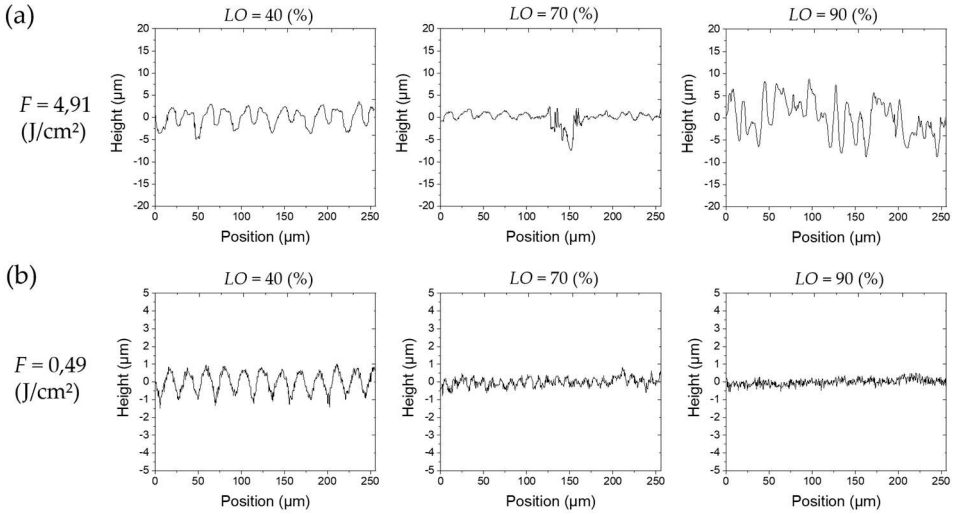



**Figure 6.** Exemplary height elevation profiles in x-direction at different *LO* (40%, 70% and 90%) and different fluences ($F = 4.91$ J/cm$^2$ and $F = 0.49$ J/cm$^2$). (**a**) Low levels of *LO* lead to considerable formation of trenches (*LO* = 40%). Firstly, structures become smaller with increasing *LO* (*LO* from 40% to 70%). After reaching the high ablation regime, stochastic microstructures gradually grow with increasing *LO* at high levels of *F*. (**b**) The periodicity and height of structures decreases with increasing *LO*. High *LO* leads to a clear homogenous nanoscale roughness.

When discussing the creation of the surface structure depending on the different *LO* and *PO* parameters, the dynamics of the laser structuring process itself has to be considered. Firstly, when looking at a single femtosecond laser pulse, heat conduction occurs if the boiling temperature is not exceeded [40]. Initial absorption of the laser irradiation of a laser pulse occurs from the free electrons in the first femtoseconds due to inverse bremsstrahlung. Subsequently, fast energy relaxation in the electron subsystem, energy transfer to the lattice (induced by electron-phonon coupling) and thermal diffusion in the material occurs [38,41]. If the material temperature crosses the boiling point of the material, evaporation or rather sublimation of material takes place as a direct solid-vapor/plasma transition [20]. This effect is caused by inhibited or restricted energy transverse of heated electrons to the lattice and rapid electron cooling at a time scale of around 1–3 ps [42–44]. Energy from the electron gas cannot be migrated into the ion lattice and leads to a temperature gap between electron and lattice [45]. Hot excited electrons are in a thermal non-equilibrium with high pressure in the first picoseconds [46]. Ultra-high heating rates lead to a transition to an overcritical fluid with a temperature close to the critical thermodynamic temperature [47] and thermionic and photoelectric effects lead to an emission of electrons [48]. This high-pressure mixture expands rapidly and leads to phase explosion [45]. A plasma plume is consequently formed afterwards with constituents of electrons in tens of picoseconds. Atomic, or rather ionic, mass is ejected up to nanoseconds and greater particles (nm) are cast out in a microsecond time scale [49].

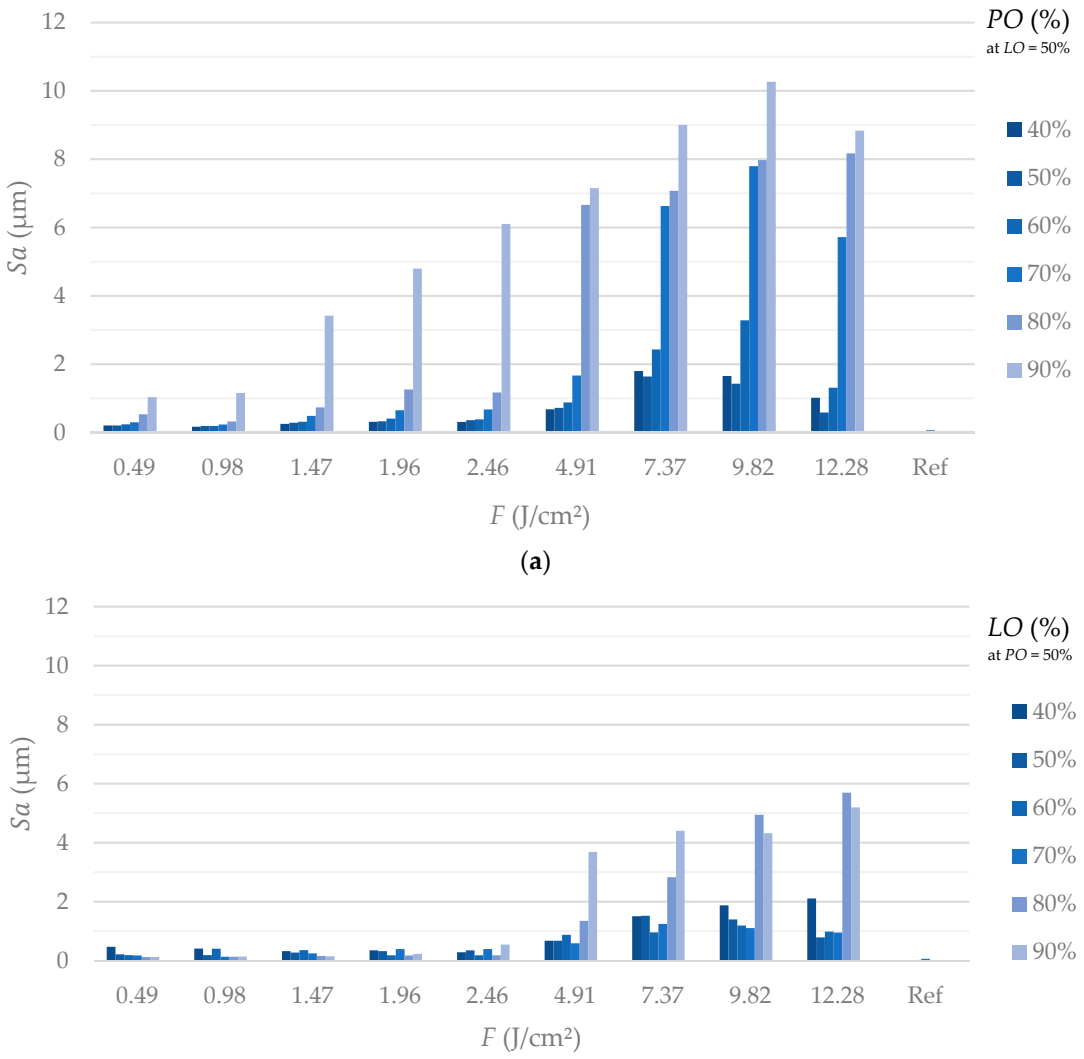



**Figure 7.** Average area surface roughness (*Sa*) after laser processing related to the reference (Ref). (**a**) A clear increase of the roughness can be obtained with increasing *PO* at all fluences. (**b**) A higher scanning line overlap leads also to an increase in roughness above a fluence of approx. 4.91 J/cm$^2$. Firstly, a higher *LO* leads to a decreased roughness at low fluences. Generally, the determined average area surface roughness is less compared to that obtained at corresponding levels of *PO* (and the same energy input). At fluences from 7.37 J/cm$^2$ to 12.28 J/cm$^2$, a minor increase in roughness can be detected at a low level of *LO* due to a clear trench formation.

When considering multiple laser shots at high repetition rates, several effects occur. If the ablated material results in a plasma plume, interaction with the incoming laser light by the next laser pulse takes place and leads to an inefficiency of energy deposition in the laser spot, which is referred to as plasma shielding [40,49]. Photoionization of excited atoms and electron-ion as well as electron-neutral bremsstrahlung are the mechanisms that lead to an absorption of a part of the incident photons before hitting the target and, consequently, to an increase of the plasma temperature [32]. The absorption coefficient of the plasma is proportional to the amount of vaporized material [50,51]. Conglomerated material after laser ablation in air represent a further source for absorption of the incident light and is expected at a repetition rate of hundreds of kHz [41]. This study was conducted with a repetition rate of 226.8 kHz. Consequently, plasma shielding must be considered, especially at a high *PO*. However, even though the applied repetition rate was the same for *PO* and *LO*, plasma shielding cannot be the

driving force for different surface characteristics since it would instead lead to a decrease in ablation at increasing levels of *PO* or *LO*.

Ablation threshold reduction by a sequence of laser pulses with low repetition rates is explained by chemical changes and crystallographic material modifications and shown on titanium nitride films [52], where heat dissipation has taken place and the initial surface temperature is given. Consequently, even a single laser pulse below the gentle threshold can lead to structural or chemical modifications [30]. For multiple laser pulse irradiation with low repetition rates, it was reported that previous pulses result in an accumulation of defects, specified as long-lived bulk defects, like Frenkel defects. The accumulation is related to a storage cycle of thermal stress-strain energy due to the number of pulses and explained by the incubation model [46]. Due to the accumulation of defects, phase explosion can be evoked at lower fluences after a sufficient number of incubation pulses at low repetition rates [36]. A reduction in the ablation threshold with an increasing number of laser pulses at stationary irradiation and a repetition rate of 100 Hz was shown on different metals and explained by the incubation effect [23]. Physical mechanisms of the incubation effect have not yet been fully elucidated. A strengthened incubation effect was observed for a repetition rate of over 600 kHz and can be explained by heat accumulation [53]. In this study, the repetition rate and number of over scans were maintained at a constant of 226.8 kHz and a number of 50, respectively, for all *PO* and *LO* parameters. Thus, the incubation effect due to structural changes must be taken into consideration, but the time sequence of the pulses and scanning strategy probably has the dominant role.

If a high repetition rate is used, yielded energy cannot dissipate. The following laser pulses lead to heat accumulation and heating of the illuminated area takes place. It is obvious, by considering Figures 3 and 4, that the formation of microstructures and higher amount of ablation is achieved at lower levels of *PO* compared to *LO* at a constant energy input. This effect is confirmed by the height elevation profiles at high fluences, as depicted in Figures 5a and 6a. Height profiles show, that microstructures are formed at higher levels of *LO* in comparison to corresponding levels of *PO*. Furthermore, a higher *PO* ablates more material even at lower fluences which ultimately results in higher roughnesses, as can be seen in Figure 7. The duration for the structuring of one line (7 mm) in this study is in the range of several milliseconds ($v_S$ from 0.82 to 4.9 m/s). The time interval between two consecutive laser pulses is several microseconds due to the repetition rate of 226.8 kHz. Thus, a higher *PO* seems to lead to a stronger accumulation effect than is the case at corresponding levels of *LO* due to a shorter time sequence in laser pulse irradiation. Heat dissipation through thermal conduction is insufficient and the temperature of the material in the irradiated spot gradually increases due to consecutive laser pulses applied on the same area. Consequently, pronounced phase explosion is evoked due to a higher *PO* and a formation of microstructures occurs at lower *PO* values compared to the corresponding *LO* values. Higher repetition rates usually result in lower pulse energies, which makes this conclusion interesting for multiple-beam laser treatment. By means of a nanosecond laser, an increase of crater depth was caused by the heat accumulation effect at repetition rates around 100–1000 Hz [54]. Consecutive laser pulses lead to a continuous heating of the illuminated area even at kilohertz repetition rates [30]. Consequently, the ablation process takes place at different surface temperatures. In an extreme case at a repetition rate of 133 MHz, quasi-CW heating effects have been shown on aluminum foils with a burst of mode-locked picosecond laser [50,55]. Therefore, with a repetition rate of 226.8 kHz applied in this study, it can be concluded that the aforementioned phenomena for high repetition rates are responsible for presented different surface characteristics achieved at corresponding levels of *PO* and *LO*. At high *POs*, microstructures can be formed at lower fluences and a higher roughness modification is evoked compared to laser structuring at corresponding *LOs*. Numerical models have shown the effect of heat accumulation on surface temperature in multi-pulse laser processing [56,57]. Adsorbed energy that is not used for rapid evaporation or sublimation of the material remains in the surface and can lead to heat accumulation in laser processes with a high repetition rate. Consequently, ablation by the next pulse starts at an increased surface temperature and affects the ablation threshold, which is consistent with the findings of this study.

In summary, scanning strategies should aim at high pulse overlap if fast modification of the surface, a maximized volume of ablated material and a high roughness increase is desired. An appropriate or relatively higher scanning line overlap leads to a homogenous distribution of nanostructures and helps avoid strong waviness of the laser treated surface. Several studies have already shown that laser induced periodic surface structures (FLIPSS, LIPSS) provide favorable conditions for cell attachment [15,17,58,59]. The impact of two selected micro and two selected FLIPSS structures presented in the current study on the cell adhesion of MG-63 cells have already been investigated [15]. It could be demonstrated, that the osteoblasts adhered tightly, especially to the two investigated FLIPSS-structured surfaces, and it was found that the spreading was superior on these surfaces. The findings of this cell study can be used in conjunction with the current study for tailoring of Ti6Al4V implant surfaces with improved cell behavior

It is reported in the literature, fs laser treatment affects the crystallographic, chemical, and mechanical properties of the sublayer on the surface in a range of several hundreds of nanometers [60–62] and, consequently, the implant performance. Therefore, further research should focus on the effect of laser treatment parameters on the dimension and properties of the heat affected zone (HAZ) and internal structure in the nano- and microstructures on Ti6Al4V, such as layer thickness, grain size and growth within the layer, and derived mechanical properties. Furthermore, to enhance the mechanical properties of the surface such as the tribological behavior or nanohardness, additional coating and sputtering processes [63–65] or chemical modifications of the titanium alloy or surface could be beneficial [66–68].

## 4. Conclusions

The effects of laser pulse overlap (*PO*) and scanning line overlap (*LO*), as well as applied fluence on the surface topography of Ti6Al4V, have been investigated in detail. Four different surface patterns could be identified depending on the applied laser parameters and scanning strategy. Micrometric ripples (MR) and femtosecond laser-induced periodic surface structures (FLIPSS) could be distinguished. Furthermore, the formation of micro-craters and pillared microstructures have also been observed. The microstructure is partially superimposed by the nanostructure, leading to a double scale formation. The average area surface roughness has been determined to quantify the ablation amount in order to specify the ablation regime. In particular, it has been found that the effects of *PO* and *LO* on the strong ablation regime are essentially different.

The results can be summarized as follows:

- It has been demonstrated that the strong ablation threshold depends on *PO* and *LO* as well as on the fluence.
- High *POs* cause extended phase explosion and heat accumulation which ultimately leads to a decrease of the strong ablation threshold.
- Higher *POs* should be preferred if high efficiency regarding the ablation amount and roughness is desired.
- A higher *LO* leads to a homogenous formation of nanostructures at low fluences with less waviness.

The influence of the pulse duration and the laser wavelength on the formation of nano and microstructures should be quantified in further studies to enhance laser processing strategies on Ti6Al4V, particularly with regard to high repetition laser processes and ultrafast laser systems. Lastly, the laser parameter findings presented in this study can be used for tailoring of proper structural designs of biomedical implants in order to adjust the cell material interaction of medical implants for dental and orthopedic applications. Further studies should also focus on the adhesion and proliferation of cells seeded onto laser-structured surfaces with regard to specific applications.

**Author Contributions:** Conceptualization: G.S., U.D. and H.S.; data curation: G.S.; formal analysis: G.S.; funding acquisition: H.S.; investigation: G.S. and U.D.; methodology: G.S.; supervision: H.S.; validation: G.S.;

visualization: G.S. and U.D.; writing—original draft: G.S.; writing—review and editing: G.S. and H.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by the Federal Ministry of Education and Research (funding code: 03WKCU6B; Innovative Regional Growth Cores "MikroLas" which is part of the initiative "Entrepreneurial Regions"—"The BMBF Innovation Initiative for the New German Länder"). This work was supported by the German Research Foundation (DFG, grant number INST 264/124-1 FUGG). We also acknowledge financial support by the DFG and the University Rostock within the funding program Open Access Publishing.

**Acknowledgments:** The authors thank D. Hohlfeld and F. Lange ("Micro- and Nanotechnology of Electronic Systems", Rostock) for SEM-Imaging.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

## References

1. Brunette, D.M.; Tengvall, P.; Textor, M.; Thomsen, P. *Titanium in Medicine. Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2001; ISBN 9783642631191.
2. Flemming, R.G.; Murphy, C.J.; Abrams, G.A.; Goodman, S.L.; Nealey, P.F. Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior. *Biomaterials* **1999**, *20*, 573–588. [CrossRef]
3. Sykaras, N.; Iacopino, A.M.; Marker, V.A.; Triplett, R.G.; Woody, R.D. Implant materials, designs, and surface topographies: Their effect on osseointegration. A literature review. *Int. J. Oral Maxillofac. Implant.* **2000**, *15*, 675–690.
4. Nuutinen, T.; Silvennoinen, M.; Päiväsaari, K.; Vahimaa, P. Control of cultured human cells with femtosecond laser ablated patterns on steel and plastic surfaces. *Biomed. Microdevices* **2013**, *15*, 279–288. [CrossRef] [PubMed]
5. Wang, C.; Hu, H.; Li, Z.; Shen, Y.; Xu, Y.; Zhang, G.; Zeng, X.; Deng, J.; Zhao, S.; Ren, T.; et al. Enhanced Osseointegration of Titanium Alloy Implants with Laser Microgrooved Surfaces and Graphene Oxide Coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 39470–39483. [CrossRef]
6. Staehlke, S.; Koertge, A.; Nebe, B. Intracellular calcium dynamics dependent on defined microtopographical features of titanium. *Biomaterials* **2015**, *46*, 48–57. [CrossRef]
7. Bowers, K.T.; Keller, J.C.; Randolph, B.A.; Wick, D.G.; Michaels, C.M. Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses in vitro. *Int. J. Oral Maxillofac. Implant.* **1992**, *7*, 302–310.
8. Wennerberg, A. Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography. *Biomaterials* **1996**, *17*, 15–22. [CrossRef]
9. Taborelli, M.; Jobin, M.; François, P.; Vaudaux, P.; Tonetti, M.; Szmukler-Moncler, S.; Simpson, J.P.; Descouts, P. Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium. (I) Surface characterization. *Clin. Oral Implant. Res.* **1997**, *8*, 208–216. [CrossRef]
10. Cordioli, G.; Majzoub, Z.; Piattelli, A.; Scarano, A. Removal torque and histomorphometric investigation of 4 different titanium surfaces: An experimental study in the rabbit tibia. *Int. J. Oral Maxillofac. Implant.* **2000**, *15*, 668–674.
11. Zinger, O.; Zhao, G.; Schwartz, Z.; Simpson, J.; Wieland, M.; Landolt, D.; Boyan, B. Differential regulation of osteoblasts by substrate microstructural features. *Biomaterials* **2005**, *26*, 1837–1847. [CrossRef]
12. Gaggl, A.; Schultes, G.; Müller, W.D.; Kärcher, H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces—A comparative study. *Biomaterials* **2000**, *21*, 1067–1073. [CrossRef]
13. Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V. *Metals* **2019**, *9*, 938. [CrossRef]
14. Cunha, A.; Serro, A.P.; Oliveira, V.; Almeida, A.; Vilar, R.; Durrieu, M.-C. Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti–6Al–4V surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *265*, 688–696. [CrossRef]
15. Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces-Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. *Materials* **2019**, *12*, 2210. [CrossRef]

16. Shinonaga, T.; Kinoshita, S.; Okamoto, Y.; Tsukamoto, M.; Okada, A. Formation of Periodic Nanostructures with Femtosecond Laser for Creation of New Functional Biomaterials. *Procedia CIRP* **2016**, *42*, 57–61. [CrossRef]
17. Gnilitskyi, I.; Pogorielov, M.; Viter, R.; Ferraria, A.M.; Carapeto, A.P.; Oleshko, O.; Orazi, L.; Mishchenko, O. Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Nanomedicine* **2019**, *21*, 102036. [CrossRef] [PubMed]
18. Dumas, V.; Guignandon, A.; Vico, L.; Mauclair, C.; Zapata, X.; Linossier, M.T.; Bouleftour, W.; Granier, J.; Peyroche, S.; Dumas, J.-C.; et al. Femtosecond laser nano/micro patterning of titanium influences mesenchymal stem cell adhesion and commitment. *Biomed. Mater.* **2015**, *10*, 55002. [CrossRef] [PubMed]
19. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7272–7280. [CrossRef]
20. Chichkov, B.N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F.; Tünnermann, A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 109–115. [CrossRef]
21. Le Harzic, R.; Huot, N.; Audouard, E.; Jonin, C.; Laporte, P.; Valette, S.; Fraczkiewicz, A.; Fortunier, R. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3886–3888. [CrossRef]
22. Tsukamoto, M.; Asuka, K.; Nakano, H.; Hashida, M.; Katto, M.; Abe, N.; Fujita, M. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. *Vacuum* **2006**, *80*, 1346–1350. [CrossRef]
23. Bizi-Bandoki, P.; Benayoun, S.; Valette, S.; Beaugiraud, B.; Audouard, E. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5213–5218. [CrossRef]
24. Nayak, B.K.; Gupta, M.C.; Kolasinski, K.W. Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation. *Appl. Phys. A* **2008**, *90*, 399–402. [CrossRef]
25. Gnilitskyi, I.; Derrien, T.J.-Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N.M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: Physical origin of regularity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8485. [CrossRef]
26. Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Makarov, S.V.; Rudenko, A.A.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V.; Golosov, E.V.; Kolobov, Y.R.; Ligachev, A.E. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *284*, 634–637. [CrossRef]
27. Oliveira, V.; Ausset, S.; Vilar, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7556–7560. [CrossRef]
28. Hashida, M.; Semerok, A.F.; Gobert, O.; Petite, G.; Izawa, Y.; Wagner, J.F. Ablation threshold dependence on pulse duration for copper. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *197–198*, 862–867. [CrossRef]
29. Trtica, M.S.; Radak, B.B.; Gakovic, B.M.; Milovanovic, D.S.; Batani, D.; Desai, T. Surface modifications of Ti6Al4V by a picosecond Nd:YAG laser. *Laser Part. Beams* **2009**, *27*, 85–90. [CrossRef]
30. Raciukaitis, G.; Brikas, M.; Gecys, P.; Gedvilas, M. Accumulation Effects in Laser Ablation of Metals with High-Repetition-Rate Lasers. In Proceedings of the High-Power Laser Ablation VII, High-Power Laser Ablation 2008, Taos, NM, USA, 20 April 2008.
31. Mannion, P.T.; Magee, J.; Coyne, E.; O'Connor, G.M.; Glynn, T.J. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *233*, 275–287. [CrossRef]
32. Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Tognoni, E.; Benedetti, P.A. Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air. *J. Anal. Spectrom.* **2008**, *23*, 1518. [CrossRef]
33. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407. [CrossRef]
34. Bonse, J.; Hohm, S.; Kirner, S.V.; Rosenfeld, A.; Kruger, J. Laser-Induced Periodic Surface Structures—A Scientific Evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, *23*, 1. [CrossRef]
35. Wu, B.; Zhou, M.; Li, J.; Ye, X.; Li, G.; Cai, L. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, 61–66. [CrossRef]
36. Ashkenasi, D.; Rosenfeld, A.; Varel, H.; Wahmer, M.; Campbell, E.E.B. Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *120*, 65–80. [CrossRef]

37. Wang, W.; Mei, X.; Jiang, G.; Lei, S.; Yang, C. Effect of two typical focus positions on microstructure shape and morphology in femtosecond laser multi-pulse ablation of metals. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2303–2311. [CrossRef]
38. Nolte, S.; Momma, C.; Jacobs, H.; Tünnermann, A.; Chichkov, B.N.; Wellegehausen, B.; Welling, H. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 2716. [CrossRef]
39. Bulgakova, N.M.; Bulgakov, A.V. Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion. *Appl. Phys. A* **2001**, *73*, 199–208. [CrossRef]
40. Tan, S.; Wu, J.; Zhang, Y.; Wang, M.; Ou, Y. A Model of Ultra-Short Pulsed Laser Ablation of Metal with Considering Plasma Shielding and Non-Fourier Effect. *Energies* **2018**, *11*, 3163. [CrossRef]
41. König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses. *Opt. Express* **2005**, *13*, 10597–10607. [CrossRef] [PubMed]
42. Wang, X.Y.; Riffe, D.M.; Lee, Y.-S.; Downer, M.C. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1994**, *50*, 8016–8019. [CrossRef]
43. Fann, W.S.; Storz, R.; Tom, H.W.K.; Bokor, J. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1992**, *46*, 13592–13595. [CrossRef] [PubMed]
44. Schoenlein, R.W.; Lin, W.Z.; Fujimoto, J.G.; Eesley, G.L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1680–1683. [CrossRef] [PubMed]
45. Leitz, K.-H.; Redlingshöfer, B.; Reg, Y.; Otto, A.; Schmidt, M. Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses. *Phys. Procedia* **2011**, *12*, 230–238. [CrossRef]
46. Güdde, J.; Hohlfeld, J.; Müller, J.; Matthias, E. Damage threshold dependence on electron–phonon coupling in Au and Ni films. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127*, 40–45. [CrossRef]
47. Rethfeld, B.; Sokolowski-Tinten, K.; Temnov, V.V.; Kudryashov, S.I.; Bialkowski, J.; Cavalleri, A.; von der Linde, D. Ablation Dynamics of Solids Heated by Femtosecond Laser Pulses. In Proceedings of the Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-10), St. Petersburg, Russia, 21 August 2000; pp. 186–196.
48. Korte, F.; Serbin, J.; Koch, J.; Egbert, A.; Fallnich, C.; Ostendorf, A.; Chichkov, B. Towards nanostructuring with femtosecond. *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 229–235. [CrossRef]
49. Russo, R.E.; Mao, X.L.; Liu, H.C.; Yoo, J.H.; Mao, S.S. Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation. *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, S887–S894. [CrossRef]
50. Stauter, C.; Fontaine, J.; Engel, T. Real-time determination of the amount of removed material during short pulses laser micromachining. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *96–98*, 522–527. [CrossRef]
51. Aguilera, J.A.; Aragón, C.; Peñalba, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127–129*, 309–314. [CrossRef]
52. Bonse, J.; Sturm, H.; Schmidt, D.; Kautek, W. Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air. *Appl. Phys. A* **2000**, *71*, 657–665. [CrossRef]
53. Di Niso, F.; Gaudiuso, C.; Sibillano, T.; Mezzapesa, F.P.; Ancona, A.; Lugarà, P.M. Influence of the Repetition Rate and Pulse Duration on the Incubation Effect in Multiple-Shots Ultrafast Laser Ablation of Steel. *Phys. Procedia* **2013**, *41*, 698–707. [CrossRef]
54. Brygo, F.; Dutouquet, C.; Le Guern, F.; Oltra, R.; Semerok, A.; Weulersse, J.M. Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2131–2138. [CrossRef]
55. Lapczyna, M.; Chen, K.P.; Herman, P.R.; Tan, H.W.; Marjoribanks, R.S. Ultra high repetition rate (133 MHz) laser ablation of aluminum with 1.2-ps pulses. *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, S883–S886. [CrossRef]
56. Weber, R.; Graf, T.; Berger, P.; Onuseit, V.; Wiedenmann, M.; Freitag, C.; Feuer, A. Heat accumulation during pulsed laser materials processing. *Opt. Express* **2014**, *22*, 11312–11324. [CrossRef] [PubMed]
57. Bauer, F.; Michalowski, A.; Kiedrowski, T.; Nolte, S. Heat accumulation in ultra-short pulsed scanning laser ablation of metals. *Opt. Express* **2015**, *23*, 1035–1043. [CrossRef]
58. Bonse, J.; Kirner, S.V.; Höhm, S.; Epperlein, N.; Spaltmann, D.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Applications of Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS). In Proceedings of the Laser-based Micro- and Nanoprocessing XI, SPIE LASE, San Francisco, CA, USA, 28 January 2017.
59. Raimbault, O.; Benayoun, S.; Anselme, K.; Mauclair, C.; Bourgade, T.; Kietzig, A.-M.; Girard-Lauriault, P.-L.; Valette, S.; Donnet, C. The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2016**, *69*, 311–320. [CrossRef]

60. Thompson, H.; Lammatao, J.; Hecht, M.D.; Yousif, A.; Campbell, B.R.; Picard, Y.N. Ultrashort Pulsed Laser Induced Heat Affected Zones Characterized by Ion Channeling Contrast Imaging. *Microsc. Microanal.* **2014**, *20*, 1480–1481. [CrossRef]
61. Kolobov, Y.R.; Golosov, E.V.; Vershinina, T.N.; Zhidkov, M.V.; Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Makarov, S.V.; Seleznev, L.V.; Sinitsyn, D.V.; Ligachev, A.E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of $\alpha$ + $\beta$ titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. A* **2015**, *119*, 241–247. [CrossRef]
62. Bonse, J.; Krüger, J. Probing the heat affected zone by chemical modifications in femtosecond pulse laser ablation of titanium nitride films in air. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *107*, 54902. [CrossRef]
63. Amanov, A.; Sasaki, S. A study on the tribological characteristics of duplex-treated Ti–6Al–4V alloy under oil-lubricated sliding conditions. *Tribol. Int.* **2013**, *64*, 155–163. [CrossRef]
64. Bonse, J.; Kirner, S.V.; Koter, R.; Pentzien, S.; Spaltmann, D.; Krüger, J. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium nitride coatings for tribological applications. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *418*, 572–579. [CrossRef]
65. Kim, Y.S.; Park, H.J.; Mun, S.C.; Jumaev, E.; Hong, S.H.; Song, G.; Kim, J.T.; Park, Y.K.; Kim, K.S.; Jeong, S.I.; et al. Investigation of structure and mechanical properties of TiZrHfNiCuCo high entropy alloy thin films synthesized by magnetron sputtering. *J. Alloy. Compd.* **2019**, *797*, 834–841. [CrossRef]
66. Long, M.; Rack, H. Titanium alloys in total joint replacement—A materials science perspective. *Biomaterials* **1998**, *19*, 1621–1639. [CrossRef]
67. Hwang, Y.J.; Hong, S.H.; Kim, Y.S.; Park, H.J.; Jeong, Y.B.; Kim, J.T.; Kim, K.B. Influence of silicon content on microstructure and mechanical properties of Ti-Cr-Si alloys. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *737*, 53–57. [CrossRef]
68. Liu, X.; Chu, P.; Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2004**, *47*, 49–121. [CrossRef]

© 2020 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 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

## Studie 2: Wärmeakkumulation während der Laserbearbeitung mit hoher Pulsrepetitionsrate - Auswirkungen auf die morphologischen, chemischen und kristallografischen Eigenschaften selbstorganisierter Strukturen

Schnell, G.; Lund, H.; Bartling, S.; Polley, C.; Riaz, A.; Senz, V.; Springer, A.; Seitz, H. Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V. Applied Surface Science 2021, 570, 151115, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151115.

Lizenz: Schnell el al., steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2021).

Applied Surface Science 570 (2021) 151115

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

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

Full Length Article

# Heat accumulation during femtosecond laser treatment at high repetition rate – A morphological, chemical and crystallographic characterization of self-organized structures on Ti6Al4V

Georg Schnell [a,*], Henrik Lund [b], Stephan Bartling [b], Christian Polley [a], Abdullah Riaz [a], Volkmar Senz [c], Armin Springer [d,e], Hermann Seitz [a,e]

[a] Microfluidics, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Justus-von-Liebig Weg 6, 18059 Rostock, Germany
[b] Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany
[c] Institute for Biomedical Engineering, Rostock University Medical Center, F.-Barnewitz-Str. 4, 18119 Rostock, Germany
[d] Medical Biology and Electron Microscopy Centre, Rostock University Medical Center, Strempelstr. 14, 18057 Rostock, Germany
[e] Department Life, Light & Matter, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 25, 18059 Rostock, Germany

ARTICLE INFO

*Keywords:*
Self-organized nano- and microstructures
Titanium
Heat accumulation
Heat-affected zone
Scanning strategies

ABSTRACT

This study presents a detailed characterization of self-organized nano- and microstructures on Ti6Al4V evoked by different scanning strategies and fluences with a 300 fs laser operating at a laser wavelength of 1030 nm. The resulting surface morphology was visualized via field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) images of the surface and cross-sections. X-ray diffraction (XRD)-analysis was performed to analyse changes in crystal structures. The chemical surface composition of the near-surface layer was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show a significant influence of heat accumulation while processing with high laser repetition rates on the formation, crystallinity and chemical composition of self-organized structures depending on the scanning strategy. The ablation with different laser scanning strategies led to varying dynamics of growth-mechanisms of self-organized structures, formation of intermetallic phases ($Ti_3Al$), sub-oxides and oxides ($Ti_6O$, TiO) as well as ions ($Ti^{3+}$, $Ti^{4+}$) in surface layer reliant on applied fluence. Furthermore, investigations revealed a heat-affected zone up to several micrometers in non-ablated material.

## 1. Introduction

Titanium alloys have a long history in various fields of application such as aerospace and automotive industry or medicine due to their excellent mechanical properties. The mechanical properties have not only led to titanium becoming established in many of these fields. Its surface properties and bioinertness, which are created by encapsulating the metallic core with a passivating oxide layer, have also played a key role [1]. However, from a technical perspective, titanium's surface partially reveals weak attributes such as low hardness, high friction coefficient and poor wear resistance [2]. From a biological perspective, smooth titanium offers only inadequate cell growth, which initially limits the use of titanium as an implant material [3]. Therefore, numerous processes have been applied in recent decades to overcome these mentioned issues and make the alloy's surface more resistant to external stresses or provide the surface with unique features. It transpires that surface processing with short and ultrashort laser pulses has a special significance. The process allows the fabrication of a diversity of surface structures with extraordinary physical, chemical and biological properties [4–6].

Although the processing of materials with pulsed lasers present a unique opportunity to customise the surface, adverse morphology, crystallinity or chemical effects of the LT on the non-ablated material have to be considered. Heat accumulation in the non-ablated material is

*Abbreviations:* LT, laser treatment; HAZ, heat-affected-zone; PVA, preferential valley ablation; VLS, vapour-liquid-solid growth; ASG, above surface growth; BSG, below surface growth; SOT, surface offset temperature.

* Corresponding author.
*E-mail addresses:* georg.schnell@uni-rostock.de (G. Schnell), henrik.lund@catalysis.de (H. Lund), stephan.bartling@catalysis.de (S. Bartling), christian.polley@uni-rostock.de (C. Polley), abdullah.riaz@uni-rostock.de (A. Riaz), volkmar.senz@uni-rostock.de (V. Senz), armin.springer@med.uni-rostock.de (A. Springer), hermann.seitz@uni-rostock.de (H. Seitz).

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151115
Received 21 June 2021; Received in revised form 23 August 2021; Accepted 27 August 2021
Available online 1 September 2021
0169-4332/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

of particular significance in this context. It accelerates chemical reactions, causes phase transformations or can lead to the formation of microcracks. The non-ablated area with altered material properties after LT is referred to as the heat-affected zone (HAZ). The HAZ is of critical relevance for the structural-mechanical performance of a component impacting crack initiation and propagation and the influence on the fatigue strength of the component [7]. The dimension and properties of the HAZ and thermal effects, such as melt formation, strongly depend on the lattice temperature of the material, which determine the material's thermo-physical response. The duration of the applied laser pulses and the physical principle of electron diffusion out of the irradiated spot and electron–phonon coupling, which are in the range of tens to several tens of picoseconds, play an essential role during LT. These interactions are schematically illustrated in Fig. 1. In the case of ablation with nanosecond laser pulses, the electrons and the irradiated solid's lattice system can be defined as a thermal equilibrium and heat transfer can occur due to electron–phonon relaxation. Thus, the HAZ dimension or laser ablation depth can be mathematically quantified by the heat diffusion length [8]. Both experimental and theoretical investigations reveal that the HAZ dimensions at ns laser irradiation can have a range from a few micrometers up to tens of micrometers [9,10]. It was shown that on Ti6Al4V surfaces, ns laser irradiation can lead to refined grains of α-Ti (size of 0.3–3 μm) with the presence of β-Ti particles next to small fragments of rutile, anatase and titanium(III) oxide ($Ti_2O_3$) [11]. In contrast, a transfer of heat between the electron and lattice system can, in principle, be avoided mainly by the fast interaction time of light and matter with ultra-short pulsed LT. Therefore, the electron-lattice-system's thermal behavior during the interaction with ultra-short laser pulses is described by the two-temperature model. Thus, it is assumed that sub-pico or fs pulse durations lead to lower heat input in the non-ablated material and the process is sometimes referred to as "cold ablation". Numerical studies show that the thickness of the HAZ is approximately in the nm range for fs-LT on aluminum [13]. Moreover, experimental studies have reported that a HAZ is not observable or are very small (up to a few hundreds of nanometers) in the case of ultrashort pulse laser treatment of Al [9] and TiNi [14] due to the limited thermal diffusion in the non-ablated material. But a change in grain structure Ti6Al4V due to fs-laser treatment at a fluence of 0.35 J/cm$^2$ has already been shown by Kolobov et al. [15]. Next to the initial structure, the authors obtained a nano grained sublayer of 1 μm thickness on the surface with a grain size of 80 ± 9 nm due to ultrafast cooling after LT. However, in the literature, there are also more indications of a pronounced HAZ on other metals after fs LT. For the drilling of holes in copper, a plastic strain within the grain structure in the range of 5 μm around the drilled hole has already been observed and referred to thermal expansion and mechanical shock after LT [16]. A pronounced HAZ was reported on Cu [17] (up to 3.5 μm) and Al [10] (up to 1.5 μm) at higher fluences than the ablation threshold. Therefore, assumptions of no or small dimensions of the HAZ seem to be valid for laser-inscribed structures with an appropriate setting of the laser parameters and low repetition rates.

However, to produce the whole diversity of self-organized nano- and microstructures, an increase of the laser energy input on the surface is unavoidable since self-organized microstructures can only be realized at a certain level of fluence or number of laser shots. Fig. 2 shows the

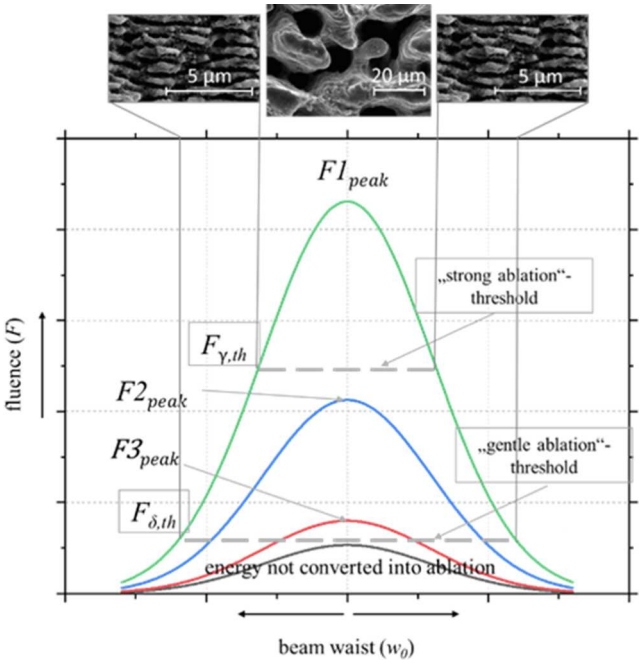



**Fig. 2.** Laser beam energy profile with Gaussian intensity distribution and associated formation of self-organized structures at stationary conditions. FEG-SEM-images serve as an exemplary for the uniform formation of self-organized structures at stationary laser irradiation. Graphical illustration according to [23].

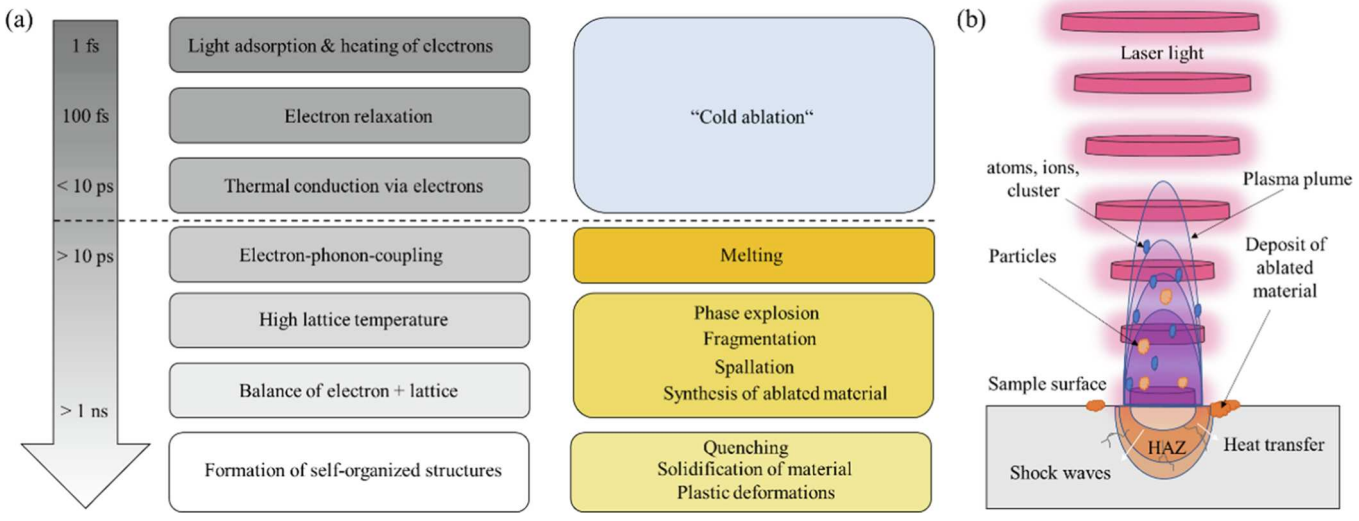



**Fig. 1.** Schematic illustration of the interaction principle between pulsed laser light and matter, energy transfer and associated physical phenomena and (a) ablation process and optical interaction of the laser light with the plasma plume at high repetition rates (b). Graphical illustration according to [18,19].

formation of self-organized nano- and microstructures depending on the fluence under stationary laser irradiation in a spot, sufficient laser shots and similar conditions. Essentially, LIPSS (laser-induced periodic surface structures) and microstructures can be realized via pulsed LT. These can be further divided into many difference forms (e.g. cones, spikes, pillars, grooves, microcrater) [20]. LIPSS are typically formed at fluences slightly over the ablation threshold $F_{\delta,th}$ of the material ("gentle ablation"-regime). This is the case when processing with low peak fluences (referred to as $F3_{peak}$ in Fig. 2). Moreover, in the border area with high peak fluences (referred to as $F1_{peak}$ in Fig. 2), LIPSS can be formed due to the gradual gaussian laser intensity distribution. Self-organized microstructures are typically formed in the center of the laser spot at high fluences. The abrupt increase in the ablation rate is described as the "strong ablation" threshold over a critical fluence of $F_{\gamma,th}$. The change of the ablation regime is explained by the non-linear heating of the electrons in the conduction band and subsequent electron–phonon coupling [21]. The formation of self-organized structures on titanium depending on the number of laser shots is discussed by Oliveira et al. [22]. Besides the number of laser shots, the formation also depends on several more parameters that demonstrate the complexity of these phenomena, such as the laser wavelength $\lambda$, the pulse duration $t_P$, the material-specific absorption coefficient $\alpha$ and ambient process gases. Therefore, extensive scientific effort has been made to understand the formation of self-organized structures to make these structures usable for technical applications.

For instance, LIPSS are deeply investigated, but physical fundamentals underlying this phenomenon are inconclusively clarified. The formation, the dimensions and the partly morphological and the chemical structure of LIPSS are discussed in different articles and reviews [24,25]. Nevertheless, there is an agreement that LIPSS arise from electromagnetic interactions between material and laser light [20]. These interactions affect the chemical and crystallographic properties of the surface, but this is likely to only have a minor effect on the overall performance of such a structured component. However, the altered surface properties inherent in the LIPSS can be exploited for a variety of surface functionalizations [27]. Currently, little is reported about the properties of self-organized microstructures and the formation of these structures is also under debate. Important insights have been given by Zuhlke et al. [28], who generally classified the formation of microstructures into BSG (below surface growth) and ASG (above surface growth) mounds. It is assumed that preferential valley ablation (PVA) is the primary mechanism that leads to BSG and the redeposition of ablated material and fluid flow for ASG. Even so, it is particularly striking that studies with non-stationary laser irradiation are still rare. However, non-stationary experiments and an effective scanning strategy are increasingly important in developing even faster-scanning systems, high laser pulse repetition rates, and the desire to transfer small-scale laboratory experiments to large areas. Existing literature with non-stationary irradiation mainly focuses on the number of the total over scans [29,30]. In our previous study, it was shown that, in addition to the number of over scans, the scanning pulse and line overlap significantly determine the topographical and morphological appearance of self-organized nano- and microstructures [31]. It seemed that heat accumulation is a major factor at high pulse repetition rates when discussing the formation of self-organized structures. Yet, fundamental research on this topic is rare. The dimensions of the HAZs and the characteristics of self-organized structures depending on the laser scanning strategy and fluence remain unevaluated in literature, especially on the extensively used titanium alloy Ti6Al4V.

The purpose of this study is to evaluate the effect of different laser scanning strategies on self-organizing structures on the titanium surface. In particular, the subject of the investigation is the impact of the applied scan strategy on the formation of a characteristic morphology and microstructure. The changes in the HAZ were investigated on the basis of cross-sections and conclusions were drawn about possible thermal effects in relation to the applied scan strategy. The microstructure was analyzed in detail on the basis of cross-sections using field-emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Consequently, guidelines for fs-LT with high repetition rates are given, which can be used for tailoring the morphology, crystallinity and chemical composition of the surface.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample preparation and fs-laser treatment

Ti6Al4V plates (10 × 10 × 4) mm, S + D Spezialstahl Handelsgesellschaft GmbH (Stelle, Germany) were mechanically polished with silicon carbide abrasive sandpaper from P320 ($t_1$ = 4 min) to P600 ($t_2$ = 4 min) and afterwards with P1200 ($t_3$ = 8 min) to ensure homogeneity and low roughness of the initial surface ($Sa = (0.03 \pm 0.01)$ µm).

A commercial Yb-doped fiber laser of the type of UFFL (Active Fiber Systems GmbH, Jena, Germany) with a pulse duration of 300 fs was used to irradiate the polished Ti6Al4V surfaces. The settings for the fluence are listed in Table 1. The pulse energy required to calculate the fluence was determined from the average power of the laser, which was measured using a power meter of the type F150A-BB-Sh-26 (Ophir Optronics, Israel, Jerusalem). The repetition rate $f_{REP}$ was set to 226.8 kHz. For this research, linear polarized light with a wavelength of 1030 nm was applied. The laser system is integrated into a five-axis micromachining center of the type Microgantry GU4 (Kugler GmbH, Salem, Germany). Each structure pattern was produced four times on a squared shaped area of 7 × 7 mm under similar laser-irradiation conditions for the subsequently performed analysis.

Two fundamentally different scanning strategies (*S1* and *S2*) were used to assess the impact of those on the surface features. The processing was based on the results of a previous study. A high scanning pulse overlap (*PO*) and a high line overlap (*LO*) have found to be particularly interesting for obtaining a high roughness modification or a homogeneous distribution of nanostructures, respectively [31]. The *PO* was controlled by varying the scanning speed $v_{Si}$. The *LO* was set by the scanning line feed $\Delta d$ as schematically illustrated in Fig. 3. The calculation for the *PO* and *LO* are based on Eqs. (1) and (2), respectively:

$$PO = \left(1 - \frac{v_{Si}}{d_f \times f_{REP}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$LO = \left(1 - \frac{\Delta d_{Si}}{d_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

where $d_f$ is the circular focus diameter, $f_{REP}$ is the repetition rate and $\Delta d$ is the space in scanning line feed [32].

For scanning strategy *S1*, *PO* was 90 % ($v_{S1}$ = 0.81 m/s) and *LO* was set to 50 % ($\Delta d_{S1}$ = 18 µm). Similarly, for scanning strategy *S2*, *PO* ($v_{S2}$ = 4.08 m/s) was 50 % and *LO* ($\Delta d_{S1}$ = 4 µm) was set to 90 %. For both strategies, the number of over scans was 50. Thus, the energy input on the surface by laser irradiation is on a comparative level. The beam was positioned via two galvanometric mirrors integrated in a scan head of the type intelliSCAN 14 (Scanlab GmbH, Puchheim, Germany) and focused by an F-theta lens with a focal length of 163 mm, leading to a circular focus diameter of $d_f$ = 36 µm at $1/e^2$ intensity (Gaussian laser beam profile). The spot diameter was used for all laser parameter calculations.

After LT, cross-sections were made from the structured samples to provide detailed information about the structure formation and

**Table 1**
Variation for the laser fluence valid for both *S1* and *S2*.

| **Pulse energy [µJ]** | 1.41 | 4.98 | 8.77 | 28.66 | 48.50 |
|---|---|---|---|---|---|
| **Fluence [J/cm²]** | 0.14 | 0.49 | 0.86 | 2.81 | 4.76 |

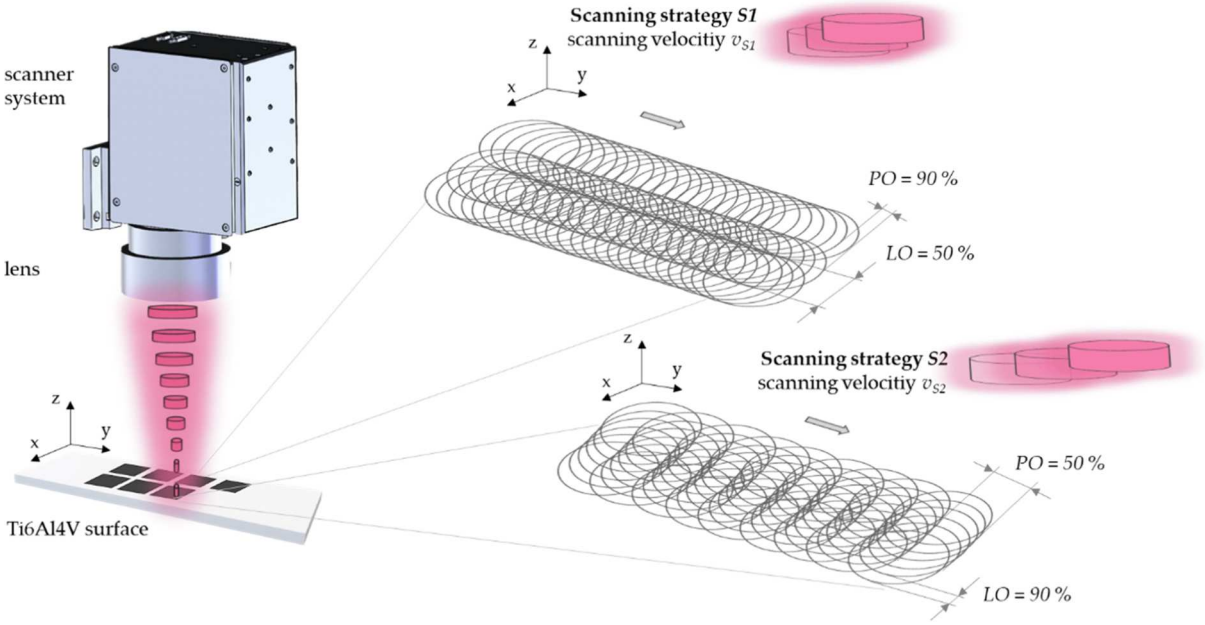



**Fig. 3.** Schematic illustration for laser scanning strategies *S1* and *S2*. Graphical illustration according to [31].

dimensions of the HAZ for different scanning strategies and fluences. Therefore, specimens were face embedded in EpoxiCure™2 Epoxy Resin and EpoxiCure™2 Epoxy Hardener (Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen, Germany) and finished with Tegra-Pol 15 grinding and polishing device (Struers GmbH, Willich, Germany) in the following steps: (1) Grinding with 1200, 2000 and 4000 grit sandpaper, (2) polishing with Diamond Suspension 3 µm and 1 µm, (3) polishing with Fumed Silica Suspension 0.2 µm waterfree (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Germany), (4) polishing cloth of the type Chemomet Polishing cloth (Buehler ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen, Germany). Etching was subsequently carried out with ammonium bifluoride and then cleaned with distilled water and ethanol.

### 2.2. Characterization and analysis

#### 2.2.1. FEG-SEM-Imaging

The top-imaging and cross-section-imaging of the laser-treated samples were performed via field-emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM (abbreviated below as SEM)) of the type Merlin VP compact (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). ImageJ software (Version 1.52, available as freeware online from https://imagej.nih.gov/ij/) was used to characterize the dimension of the microstructures and HAZs.

#### 2.2.2. XRD-Analysis

XRD patterns were recorded either on a Panalytical Empyrean θ/2θ-diffractometer (PANalytical GmbH, Almelo, Netherlands) equipped with a PIXcel 3D detector system or a Panalytical X'Pert θ/2θ-diffractometer equipped with Xcelerator detector both using automatic divergence slits and Cu kα1/α2 radiation (40 kV, 40 mA; λ = 0.15406 nm, 0.154443 nm). Cu beta-radiation was excluded by using nickel filter foil. Data collection was done with a velocity of $0.011°s^{-1}$ (XPert) or $0.017°s^{-1}$ (Empyrean), respectively. The reference and the laser-structured samples (small plates) were mounted on modelling clay and fixed at the correct specimen height within the sample holder. The intensities obtained as a result of the incidence of the X-Ray beam on the surface of the sample were converted from automatic to fixed divergence slits (0.25°) for further analysis. Peak positions and profile were fitted with Pseudo-Voigt function using the HighScore Plus software package (Panalytical). Phase identification was done by using the PDF-2 database 2016 of the International Center of Diffraction Data (ICDD).

#### 2.2.3. XPS-Analysis

The XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) measurements were performed on an ESCALAB 220iXL (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with monochromated Al Kα radiation (E = 1486.6 eV). Samples were prepared on a stainless-steel holder with conductive double-sided adhesive carbon tape. The electron binding energies were obtained with charge compensation using a flood electron source when necessary and referenced to the C 1 s core level of adventitious carbon at 284.8 eV (C–C and C–H bonds). For quantitative analysis, the peaks were deconvoluted with Gaussian-Lorentzian curves using the software Unifit 2021 (Unifit Scientific Software GmbH, Leipzig, Germany, 2020). The peak areas were normalized by the transmission function of the spectrometer and the element-specific sensitivity factor of Scofield.

## 3. Results & discussion

### 3.1. SEM of cross-sections and top surfaces

All laser parameter settings resulted in successful modification of the surface, as summarized in Fig. 4 for both scanning strategies. Detailed SEM-images (appendix A.1-A.5) reveal the formation of LIPSS, micrometric ripples (MR, also designated as micron-spaced grooves), microcraters (also designated as domes) and cones on the irradiated surfaces, which also occur in hybrid patterns leading to a dual-scale roughness. A comparison of the surfaces obtained with both scanning strategies at equal levels of applied fluences reveals clear differences in the extent and dimension of the self-organized structures. The SEM-images revealed that a high scanning *PO* (identical to strategy *S1*) resulted in a pronounced waviness evoked by trenches, whereas an equivalent level of scanning line overlap (similar to strategy *S2*) leads to a homogeneous distribution of nanostructures at low fluences. The formation of microstructures starts at a lower level of fluences with *S1* compared to *S2* (see Fig. 4). These results are in line with our comprehensive study on various settings of *PO* and *LO* [31].

We assumed that the reason for the formation of self-organized microstructures at a lower level of *PO* compared to a high level of *LO* with a comparable fluence is the occurrence of heat accumulation at high repetition rates and the resulting different temporal and geometric

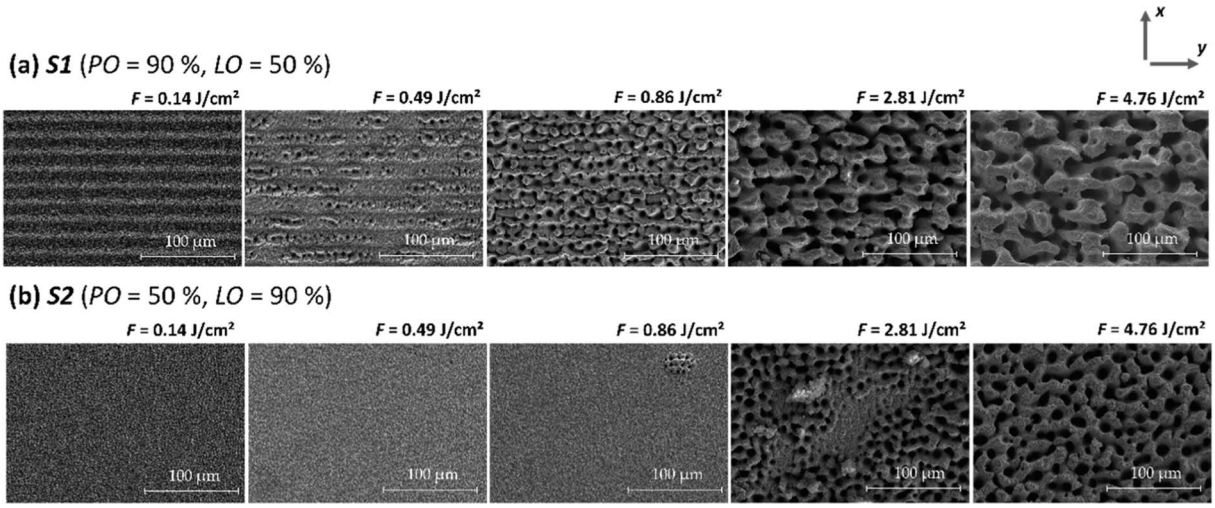



**Fig. 4.** SEM-Images of structured surfaces with *S1* (a) and *S2* (b) at increasing laser fluence.

distribution of heat on the surface. First, the hypothesis is in agreement with the findings of other groups that pointed out that heat accumulation is an essential part of the ablation process when realizing laser-inscribed structures at stationary conditions with similar, high repetition rates as used in this study. Heat accumulation was considered to be a significant phenomenon for drilling micro holes from specific energy input with increasing repetition rates [33]. The authors explain that residual heat remains when the energy absorbed exceeds the energy required for the ablation of the material, which is always the case when processing with ultrashort laser pulses. If only evaporation is considered as the removal mechanism of the material, the amount of heat remaining in the non-ablated material, according to Weber et al. [33], can be calculated as follows:

$$Q_{heat} = \eta_{Abs} x E_{Pulse} - V_{Evap} x h_{Evap} - Q_{Vapor}. \quad (3)$$

Here, $\eta_{Abs} \times E_{Pulse}$ quantifies the absorbed energy, by the absorptance of the material and the applied energy on the surface. $V_{Evap} \times h_{Evap}$ represents the ablation energy, where the evaporated volume and the volume-specific enthalpy for the evaporation are considered. $Q_{Vapor}$ specifies the energy amount by which the vapor is overheated during expansion. In addition to this assumption, it should be noted that ablation is probably also caused by other mechanisms such as thermo-mechanical fragmentation or spallation [34] or phase explosion [35]. When examining the processing with single pulses or low repetition rates, the heat input in the non-ablated material is low and the effects on the performance of the workpiece are marginal. But when considering processing with high repetition rates, the heat introduced cannot be sufficiently dissipated and heat accumulation occurs. Heat accumulation had already been observed for laser-inscribed structures at repetition rates over 200 kHz [36] and at 250 kHz [37]. A workpiece temperature increase was demonstrated by numerical simulation at high repetition rates [33,38]. According to the findings, the melting point of the material can be exceeded and consequently the process quality is affected by undesirable melting phenomena. In sum, the effect of thermal input in the non-ablated material was demonstrated for laser-inscribed structures for stationary irradiation and represents important findings for the discussion of the formation of self-organized structures.

At low fluences ($F = 0.14$ J/cm$^2$), the resulting morphology of the scanning strategy *S1* and *S2* looks relatively similar (Fig. 5 (a) and (b)). Both surfaces reveal an overall cover by LIPSS and MR. The generation of LIPSS on titanium and titanium alloys has been demonstrated in numerous studies applying fluences from 0.067 J/cm$^2$ up to a few tenths of J/cm$^2$ [26,31,39,40]. As previously mentioned, the formation of LIPSS is still under discussion, but experimental results show that the appearance of LIPSS on metals can be understood as a successive process. The first applied laser pulses lead to a randomly distributed nanostructure. It is assumed that the random formation of nanostructures after a few pulses results from a differentially distributed plasmonic absorption due to nanostructural defects [18]. These nanostructures are followed by the formation of a nanoscale dynamic melt due to electron–phonon coupling and diffusion of hot electrons [41]. Subsequently, hydrodynamic effects such as spallation of cavitation bubbles and melt flow due to surface tension gradients result in nanoprotrusions, nanocavities and nanorims after solidification [42]. The

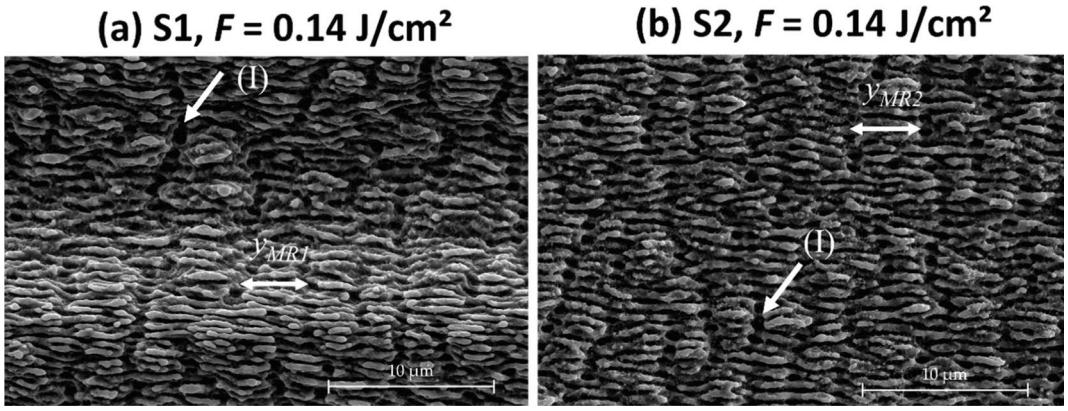



**Fig. 5.** Surface-SEM-Images for strategy *S1* (a) and *S2* (b) at a fluence of 0.14 J/cm$^2$, (I) MR, $y_{MRi}$ indicate the determination of the spatial distances of MR.

interference between the laser light and the polarization of the surface plasmons leads to the spatial modulation of the introduced energy on the surface if enough free electrons are present due to non-linear processes in the conduction band [43]. Due to the refraction at the incident nanostructures, the incident light is coupled, and surface plasmons are polarized in the subsequent laser pulses [44]. As a result, a spatially modulated heating of the surface after the laser pulse interaction with the surface and the formation of periodic structures is evoked. Resonant coupling of the laser light with the polarized surface plasmons occurs from a certain degree of surface modification, which leads to a much more effective build-up of nanostructures. The clear delineation of fused periodic regions can be characterized as low spatial LIPSS, which are typically orientated perpendicular to the polarization and clearly visible for scanning strategy *S1* and *S2* at a fluence of 0.14 J/cm$^2$ [45]. Detailed insights into this phenomenon are given in the literature [18,28]. MR (Fig. 5 (a)+(b)-(I)) are orientated parallel to the polarization of the laser light with a typically spatial periodicity of 2.5–5 µm [31,47,48]. Therefore, the measured distances between the MR with $y_{MR1} = 3.4 \pm 0.7$ µm for *S1* and $y_{MR2} = 3.3 \pm 0.7$ µm for *S2* at $F = 0.14$ J/cm$^2$are in good agreement with previous studies. The formation of MR is not yet fully understood, but is associated with electromagnetic scattering due to interferences of excitation of surface plasmon waves with the incident laser light, heat transfer and hydrodynamic effects during laser treatment [47–49]. Up to a fluence of 0.14 J/cm$^2$, the entire formation process of self-organized features can be summarized as phase 1 (denoted as formation of self-organized-nanostructures and MR).

When considering Fig. 6 (a) and (b), it is evident that MR (I) serve as precursor sites for the formation of larger features. At fluences of 0.49 J/cm$^2$ and 0.86 J/cm$^2$, microcraters (II) are formed where MR have been located, regardless of the scanning strategy. The growth of the microcraters is attributed to scattering effects on the walls of the precursor sites, which lead to an increasing local level of fluence and consequently to the successive expansion of the interspaces by the following laser shots. This ablation phenomenon is described as preferential valley ablation (PVA) and therefore, our observations agree with the literature [28]. However, a closer comparison of the scanning strategies in Fig. 6 reveals that the formation of cone-like features (phase 2) differ fundamentally. At a fluence of 0.49 J/cm$^2$, strategy *S1* evoked a high area percentage of cone-like microstructures (Fig. 6 (a) –(III)), which are primarily located in the trenches and thus evoked by high laser intensities in the centre of the Gaussian laser beam. The cones are covered with piled-up melt, which indicates that the melting temperature of the material has been exceeded. The corresponding cross-section (Fig. 6 (a) –(IV)) reveals that the grain structure within the cones has been modified. Therefore, the underlying mechanism leading to the formation of self-organized microstructures in phase 2 appears to be predominantly characterised by the redeposition of material ablated in the valleys on the peaks of the surface for *S1*. This mechanism is designated as vapor–liquid-solid (VLS) growth and had already been shown for ablation with nanosecond pulsed laser [50], whereby heat accumulation basically occurs. VLS describes the interaction of the plasma plume and particles, which is caused by PVA, with the molten tops and results in a successive build-up of self-organized structures. This mechanism is critical to the applied fluence [28]. With strategy *S2* at a fluence of 0.86 J/cm$^2$, island-like microscale clusters are formed randomly on the surface (Fig. 6 (b)), which are probably evoked by material inhomogeneities, resulting in different local ablation. The growth seems to be based on the PVA principle. Even at this much higher applied fluence compared to strategy *S1*, only nanoscale melts can be observed on the surface. This observation suggests a subordinate role of the melt in the formation of the cones by strategy *S2*. In contrast to *S1*, the grain structure within the cones has not changed noticeably with *S2* (Fig. 6 (b) – (V)), which emphasizes the assumption of PVA of growth for microstructures at $F = 0.86$ J/cm$^2$. The build-up of the microcrater progresses until cones are formed, which can be seen in Figure A4 (*S2*) and corresponds with findings in the literature [25]. Self-organized microstructures (columns, spikes, cones) were also observed on titanium and its alloys at fluences ranging from 0.35 to 47 J/cm$^2$ [29,31,39,51].

It can be concluded that heat accumulation by $Q_{heat}$ plays an important role in the formation of self-organized features, at least at a

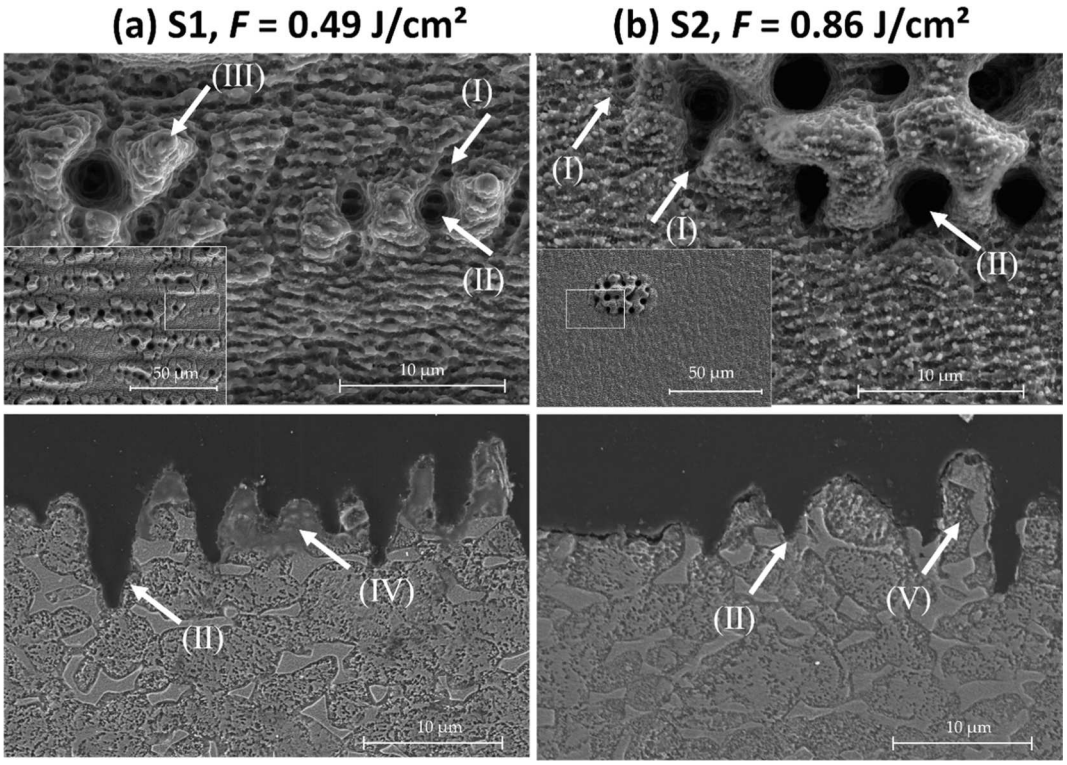



**Fig. 6.** SEM-Images of surfaces and cross-sections for strategy *S1* at a fluence of 0.49 J/cm$^2$ (a) and *S2* (b) at a fluence of 0.86 J/cm$^2$. (I) MR serve as precursor sites for (II) microcrater and (III) cone-like microstructures with modified (IV) and original grain structure (V) depending on the scanning strategy.

fluence of 0.49 J/cm$^2$ while processing with *S1*. For strategy *S1*, which is based on a high pulse overlap, it can also be inferred that the surface does not significantly cool down as it probably does for strategy *S2*. The local interaction time is considerably greater on the same irradiated area with strategy *S1* than with strategy *S2* due to the geometric distribution of consecutive pulses. This local interaction time can be calculated according to $t_{int} = d_f/v_{Si}$. For *S1* the interaction time amounts to $t_{intS1} =$ 44.1 µs and for *S2* to $t_{intS2} = 8.8$ µs. This difference leads to a different distribution of $Q_{heat}$ on the surface for *S1* compared to *S2*. It can be concluded that LT with *S1* results in inefficient heat dissipation and a higher level of heat accumulation at the surface. The time delay of approximately 4.4 µs between subsequent pulses at a repetition rate of 226.8 kHz seems to evoke a surface offset temperature (SOT) due to insufficient heat dissipation by the limited thermal conductivity of the material. The SOT can result in a phase transformation to the liquid phase of the material when crossing the melting point of titanium ($T_M =$ 1680 °C). These assumptions and observations are consistent with numerical simulations of the heat accumulation phenomenon on other metals [33]. The results show that the surface cannot cool down to the initial temperature when using high repetition rates since a significant surface cool down can last tens of µs. Therefore the SOT can be increased steadily from pulse to pulse. Thus, subsequent pulses reach a still heated or liquid phase, which favors hydrodynamic effects and structure formation in the sense of VLS growth for *S1*. This is even more evident when considering the formation of microstructures with strategy *S1* at a fluence of 2.81 J/cm$^2$ in Fig. 7. The cones are covered with melt or even consist entirely of reformed material, which can be seen in Fig. 7 (a) – (IV). It is particularly interesting that partial micro-cracks are visible with strategy *S1* (Fig. 7 (a) – (I)). For LT following strategy *S1* microcracks were observed starting from a fluence of 2.81 J/cm$^2$ (Figure A4-A5 (*S1*)).

All these phenomena can be related to a high heat exposure and suggest a high level of residual $Q_{Heat}$.In contrast, the growth mechanism for scanning strategy *S2* at 2.81 J/cm$^2$ was still dominated by PVA. Here the material seems to be ablated rather than melted. But Fig. 7 (b)-(V) also shows signs of melting and merging of adjacent structures. However, the original grain structure in the underlying substrate is barely affected and the self-organized microstructures evince a HAZ of $l_{HAZ2} =$ 1.5 ± 0.2 µm at a fluence of 2.81 J/cm$^2$ for *S2*. It should be noted that structural changes resulting from heat diffusion in the non-ablated material cannot be clearly separated from already ablated and remelted material on the surface. A merging of cones can be observed for both strategies with increasing fluence, and therefore, the total number of cones is decreasing (Fig. A3 (*S1*) to A.5 (*S1*) and A.4 (*S2*) to A.5 (*S2*)). The cones grow in diameter, and the spaces between them also increase. This is in line with other studies [28]. Moreover, a significant amount of micrometer-sized agglomerates ((Fig. 7 (a + b) –(II) and A.4-A.5)) are deposited on the structured surfaces at both strategies from fluence from 2.81 J/cm$^2$, which represents an additional source for the VLS growth. Similar large agglomerates could not be observed at lower fluences.

Lastly, if the fluence is increased further to 4.76 J/cm$^2$, the build-up of the structures by melt flow takes on a crucial role for strategy *S1*, which is evident when considering the SEM-image in Fig. 8 (a)-(I). The solidified melts on the crater walls indicate a creep up of molten material. The Marangoni convection is under discussion to evoke the flow of melt from the valleys to the peaks [48]. The effect is known to be induced by temperature gradients. In the valleys, the temperature rises due to laser irradiation and where the interfacial tension is low, leading to the creep of the melt due to the surface tension gradient. The hydrodynamic growth mechanism was also suggested for the growth of cones on silicon [53]. The high differences in temperature cause residual stresses and subsequently the formation of cracks in the solidified melt (Fig. 8 (a)-(II)). With *S2*, growth seems to still be dominated by PVA and VLS (Fig. 8 (b)-(III)). However, changes in grain structure were determined up to $l_{HAZ2} = 9$ µm. Melting phenomena were also observed applying strategy *S2*, but with significantly less pronounced and fewer cracks (Fig. 8 (b)-(IV)). For a fluence of 4.76 J/cm, it can be concluded

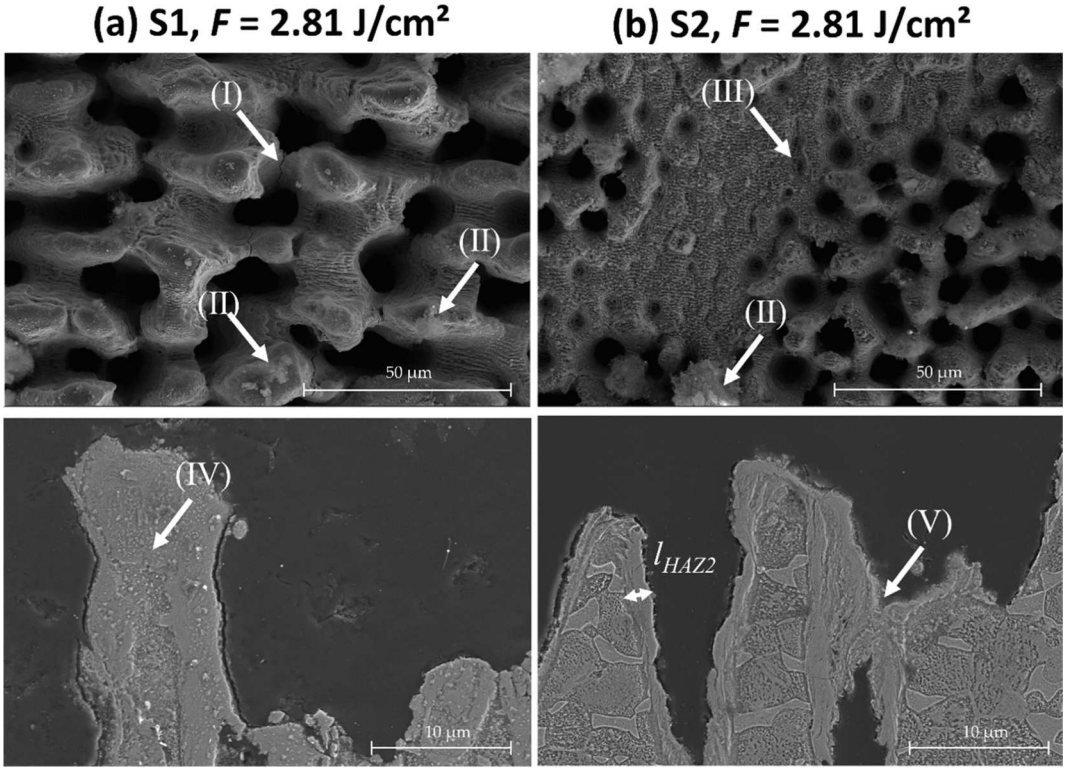



**Fig. 7.** SEM-Images of surfaces and cross-sections for strategy S1 (a) and S2 (b) at a fluence of 2.81 J/cm$^2$, (I) microcracks, (II) agglomerates, (III) MR, (IV) cone (V) merging of cones, $l_{HAZ2}$ indicate the determination of the length of a HAZ for *S2*.

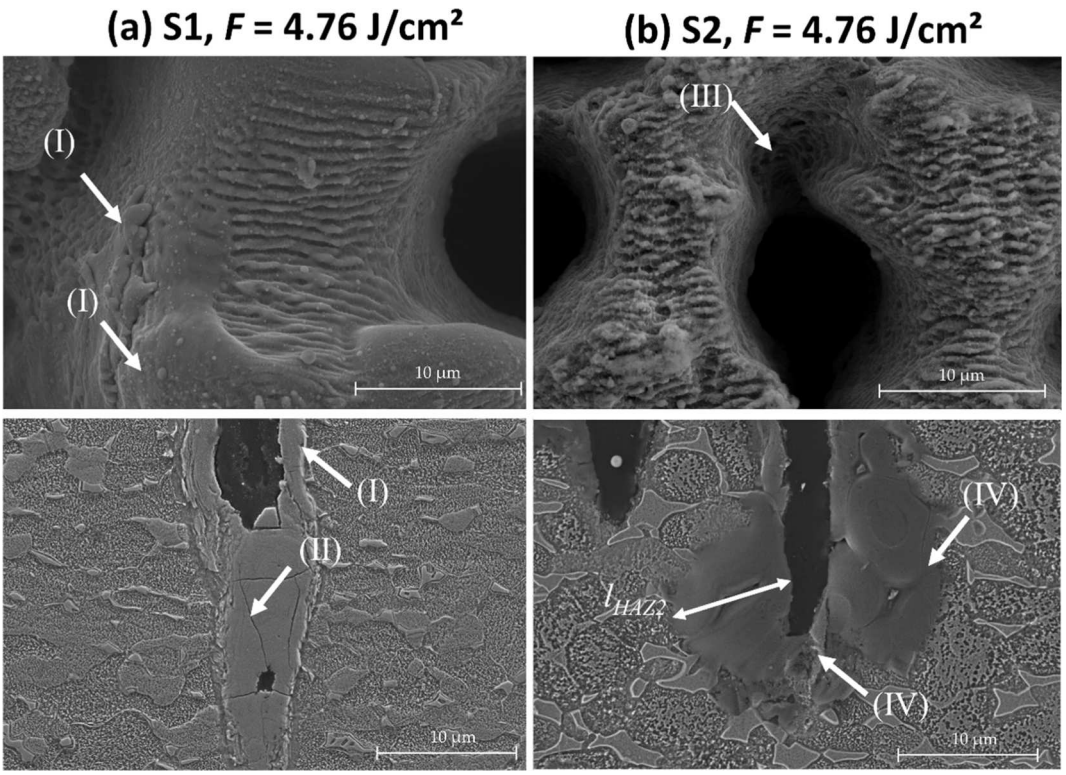



**Fig. 8.** SEM-Images of surfaces and cross-sections for strategy *S1* (a) and *S2* (b) at a fluence of 4.76 J/cm$^2$, (I) solidified melt flow, (II) microcracks in lagging melt, (III) micro craters, (IV) heat impact on grain structure, $l_{HAZ2}$ indicate the determination of the maximum length of a HAZ for *S2*.

that also *S2* leads to a pronounced HAZ.

In summary, the formation of self-organized microstructures is determined by PVA, VLS and melt flow and strongly depends on the applied laser fluence and scanning strategy, as illustrated in Fig. 9. The SEM images have primarily confirmed these findings and show that a good balance is needed between the applied energy and the design of the scan strategy in order to specifically use effects such as ablation and heat accumulation for the formation of the microstructures.

### 3.2. XRD-analysis

First, diffraction data of an untreated specimen were recorded in Bragg-Brentano-geometry to gain peak positions, composition and unit cell data of the present phases. Two phases were found, which can be identified as hexagonal closed (Ti-hcp, α) and cubic closed (Ti-ccp, β) packed structures, exhibiting strongly preferred orientation features. However, peak positions were shifted compared to pure Ti references.

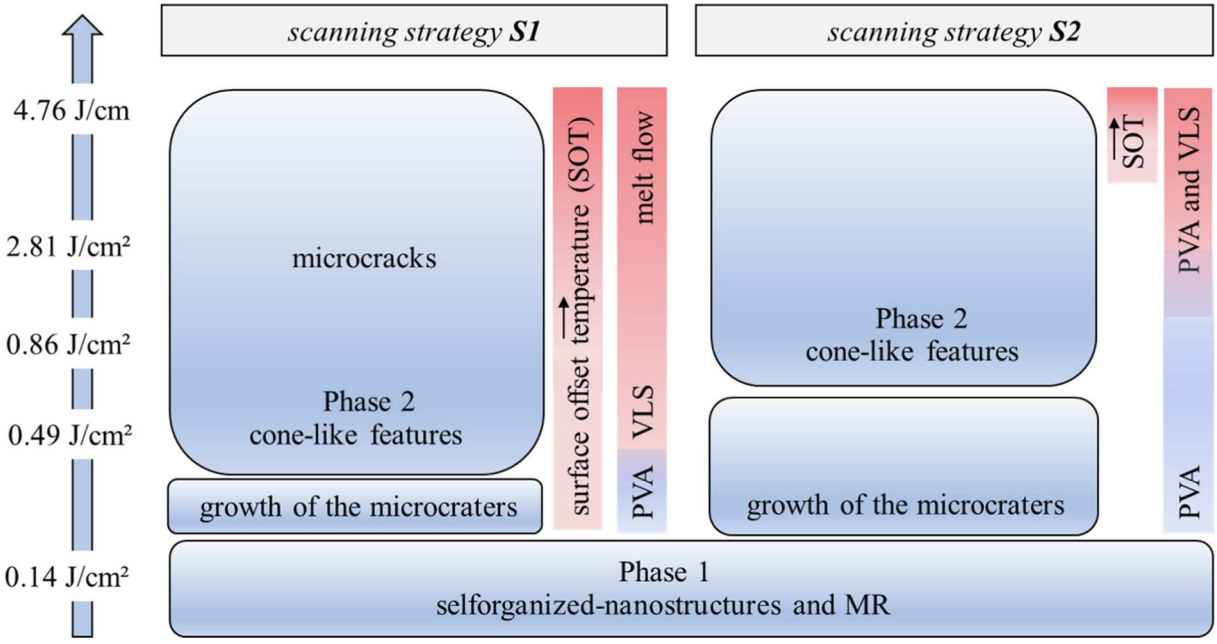



**Fig. 9.** Schematic illustration on the formation of self-organized structures with corresponding, dominating growth mechanism depending on scanning strategy and applied fluence.

Unit cell data, received by the Pawley-fitting method, were in agreement with previously published datasets and were used to further analyse LT samples by applying identical data collection strategy (Table B1).

The evaluation of different phases present after LT employing *S1* with different fluences is visualized in Fig. 10. Even at low fluences of 0.49 J/cm$^2$ the formation of titanium oxides ($Ti_6O$, ICDD pdf 01–073-1118) can be seen. Its content is increasing as seen by the increase of corresponding $(\overline{1}12)$ Bragg peak intensity at 40.38° 2θ, if the fluence is further increased to a value of 0.86 J/cm$^2$. Ti is oxidized to a higher extent since TiO is identified from the diffraction data (ICDD pdf 01–089-0510) in addition as a minor phase. Formation of Ti-oxides during LT have been reported for ns-LT by Lavisse et al. [54] reasoned by diffusion of oxygen into the substrate due to melting of laser-treated near-surface regions. Further, Kolobov et al. [55] assume a deposition of oxidized particles as a mechanism for the formation of an oxide layer on the surface during fs-LT with a repetition rate of 250 kHz, which is in line with the observation of $TiO_x$ formation. Therefore, it is suggested that a strong oxygen diffusion into the alloy occurred possibly by melting of the surface layer or redeposition of ablated material in the air from a value of 0.49 J/cm$^2$. The finding agrees with the assumption of VLS growth revealed by SEM-Images (Fig. 6 (a)) for *S1* starting from 0.49 J/cm$^2$ (due to SOT > $T_M$).

Due to a shoulder at 40.68° 2θ the formation of $AlTi_3$ can be assumed, which is also present if higher fluences (≥2.81 J/cm$^2$) are applied. Intermetallic compounds are commonly observed in the melt zone of laser joined materials [56]. Its formation may be caused by the reduction of Ti content in the alloy due to ongoing oxidation to $TiO_X$ combined with LT induced melting and Al enrichment. As mentioned later, Al content in the first few nm-range of the surface decreased with an increasing level of fluence (see XPS data in Fig. 12) and a prerequisite for the genesis of pronounced $Ti_3Al$ phases is a sufficiently high content of Al [1]. At 2.87 J/cm$^2$ the formation of TiO is visible more clearly by the presence of intense main reflection peaks at 37.24 (111), 43.19 (200) and 62.67° (220), respectively (ICDD pdf 01–072-2741). In addition, the intensity of Bragg peaks with regard to $Ti_6O$ are much more intense, emphasizing a higher extent of oxidation during LT with increased fluences. Other Ti oxides, i. e. $Ti_6O$, $Ti_3O$, $Ti_2O$ or even $TiO_2$ [57], were not observed unequivocally due to similar hexagonal unit cell dimension, diffraction peak width and overlapping but these cannot be ruled out as minor phases. In addition, other oxides formed from the alloy ($Al_2O_3$, $VO_X$) were not observed, mainly because of the low content of Al and V. An effect of surface roughnes on data quality was not observed because data collection in grazing incidence mode have not been performed in this study.

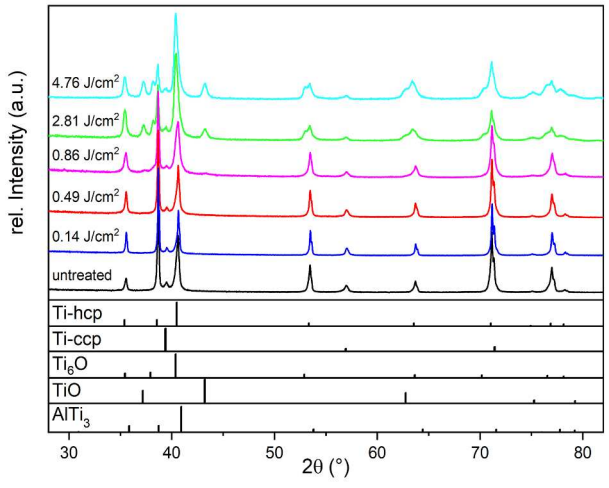



**Fig. 10.** X-ray diffraction pattern of LT treated Ti6Al4V using *S1* and different fluences. Reference diffraction peak positions are given according to ICDD pdf reference cards. $Ti_6O$ (01–073-1118), TiO (01–072-2741) and $AlTi_3$ (01–072-5005), respectively.

Quantitative evidence can be derived by analysis of diffraction data by the RIR method [58], which was chosen due to several uncertainties as mentioned above. However, the trends describe the process outlined before sufficiently, especially the increased formation of Ti oxides if higher fluences are applied (Fig. 11 (a)).

If *S2* is applied for LT the formation of Ti oxides is firstly observed at a fluence of 2.81 J/cm$^2$ (Fig. 11 (b) and Figure B1), which is in line with the assumption of dominating PVA growth of microstructures for *S2* up to that level of fluence. In addition, a $AlTi_3$ phase is present from a fluence of 2.81 /cm$^2$ with *S2*. To summarize, findings from the XRD data confirm the assumptions of different dynamics of the formation of self-organized microstructures driven by heat accumulation.

### 3.3. XPS-analysis

XPS investigations were carried out to qualitatively and quantitatively describe the chemical changes of the surfaces and the near-surface regions caused by LT and heat accumulation. Serious chemical changes have a direct influence on the physical properties of the surface and can thus change the performance as an implant material or high-performance construction material. For example, chemical changes contribute to biocompatibility and associated changes in surface energy affect cell reactions and wetting properties [40,51,59]. Since only the electrons generated in the first nm of the surface escape and can be detected, XPS is chosen to analyse changes in surface chemistry of samples after LT with *S1* and *S2*.

The XPS-survey spectra for the reference and LT samples with both strategies *S1* and *S2* (Figure C1 (a,d,g,j)) show O, C, Ti, Al and minor amounts of V and N as the most abundant elements at the surface. Also, negligible amounts of F can be detected, which could be a result of sample handling and/or mounting. The corresponding concentrations of O, C, Ti, Al, V and N are shown in Table 2 and Table C1 for all samples. The detected amount of Al is separately depicted in Fig. 12. At low fluences, the Al concentration on the surface is increased compared to the reference due to an enrichment of $Al^{3+}$ after LT for both *S1* and *S2* [40]. With increasing fluence, a decrease of the Al concentration is observed. Interestingly for the two highest fluence values for *S2*, the Al concentration drops below the reference sample. The Ti content is reduced after LT for all samples, but changes depending on the fluence are not visible (see Table C1). The different portions of Al and Ti elements on the surface depending on the fluence, can be explained by a significant higher ablation threshold of Al compared to Ti [60], which results in different ablation dynamics during LT. Furthermore, all laser-treated surfaces exhibit a higher concentration of C compared to the reference (Table 2), which is attributed to the adsorption of hydrocarbons over a period of time in the ambient air. Detailed insights into the adsorption of hydrocarbons on laser structured surfaces and correlations to surface wettability are reported in the literature [40]. A relevant amount of N can be observed in the XPS spectra, which is well described for Ti and its affinity for attracting O and N [1]. However, no significant alteration in O or N could be observed after LT.

More insights into the chemical composition of the near-surface layer are presented in corresponding high-resolution spectra of Ti 2p, Al 2p, C 1 s and O 1 s regions (see Figure C1 and C2). Due to exposure to air, oxidation of the surface on all samples is evident by the appearance of peaks at 530.1 eV and 531.2 eV in O 1 s (see representative Figure C2d) related to $TiO_2$ and $Al_2O_3$ [62], respectively. Contrary to XRD, the formation of $Al_2O_3$ is confirmed by a peak at 74.0 eV in Al 2p spectra (Figure C1) [63]. The observed native oxide layer with a thickness of several nm on the reference is in line with the literature [65]. Up to $F$ = 0.49 J/cm$^2$, a peak at 71.2 eV in Al 2p spectra can be found, suggesting the presence of metallic Al. For Ti, the corresponding metal peak at about 453.2 eV disappears at $F$ > 0.86 J/cm$^2$. Compared with the reference sample, the thickness of the oxidic layer increases by LT and

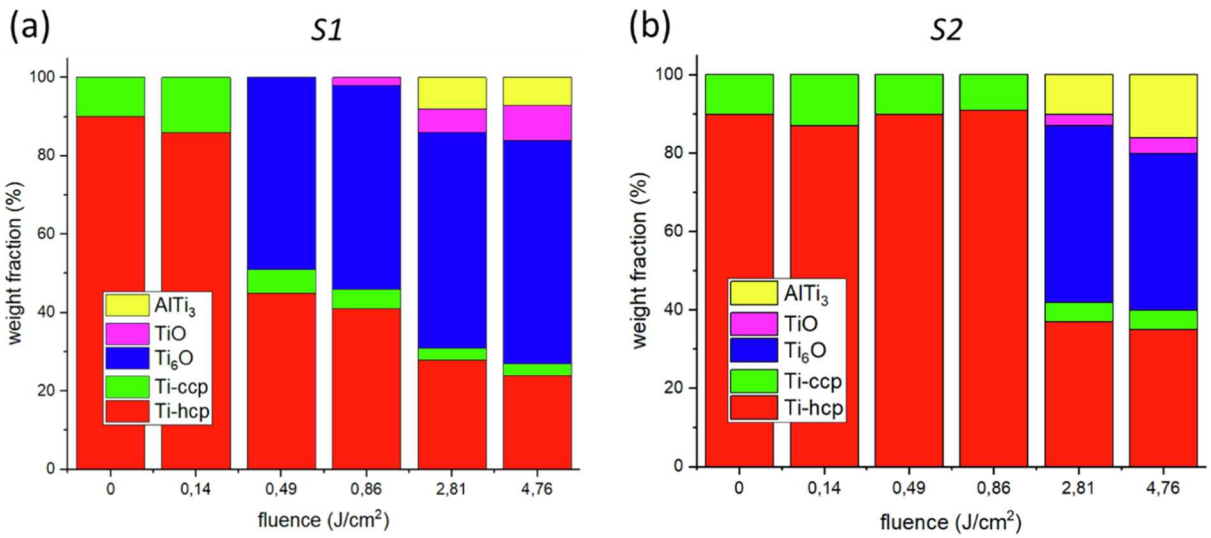



**Fig. 11.** Composition of Ti6Al4V after laser treatment using *S1* (a) and *S2* (b) calculated by the RIR-method.

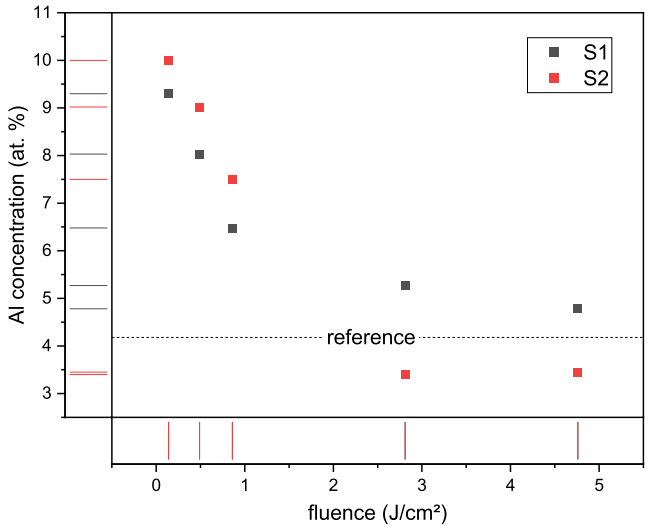



**Fig. 12.** Total portion of Al on the surface of reference and structured samples with *S1* and *S2* depending on the fluence.

**Table 2**
Chemical composition (at.%) of the samples obtained by XPS-analysis. Only main components on the surface are listed. The changes in Al-concentration are illustrated in Fig. 12.

| Sample | O (at.%) | C (at.%) | Ti (at.%) | Al (at. %) | N (at.%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Reference | 50.8 | 25.5 | 18.3 | 4.2 | 0.7 |
| *S1* at 4.76 J/cm$^2$ | 48.6 | 28.4 | 16.9 | 4.9 | 0.6 |
| *S2* at 4.76 J/cm$^2$ | 46.6 | 33.9 | 14.2 | 3.5 | 0.8 |

grows with the applied fluence for both *S1* and *S2* (see Table C1). It should be further noted that this finding seems to be independent of the generated surface morphology. A significantly increased oxide layer thickness after LT determined by glow-discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) was also reported by Florian et al. [65]. In contrast to all other samples, an additional peak at 457.3 eV in the Ti 2p spectra can be observed for *S2* with $F = 2.81$ J/cm$^2$ (Figure C1k) and $F = 4.76$ J/cm$^2$ (Figure C1h), characteristic for $Ti^{3+}$ [62]. At the same time, the peak at 458.7 eV in Ti 2p reveals that $Ti^{4+}$ concentration has decreased [59]. Interestingly additional peaks at 528.9 eV and 528.2 eV appear in the O 1 s region of these samples, which might be assigned to metal sub oxides bound to unsaturated sites [66]. The deconvolution of the C 1 s spectra shows that carbon is implanted into the surface layer and can be attributed to the formation of metal (Ti and/or Al) carbides or oxicarbides with a binding energy of 283.2 eV [67]. At least in the case of Al, the formation of Al–C or Al–O–C is supported by the relative strong peak at 72.3 eV [67]. However, the formation of $Ti^{3+}$ and of metal carbides at the sample surface is only observed for *S2* with $F = 2.81$ J/cm$^2$ and $F = 4.76$ J/cm$^2$. For scanning strategy *S2* a high *LO* of 90% is used so that each point on the sample is treated multiple times with each new line. Since laser-treated surfaces are highly reactive (e.g. oxidation) and show higher surface concentrations of adventitious carbon (compared to reference sample, see Table C1) [40] the high *LO* probably leads to incorporation of the adsorbed carbon species into the surface. Moreover, this could lead to a stabilization of lower oxidation states of the Ti when a structured and already oxidized/saturated spot is irradiated repeatedly with each new line. However, although the phenomenon of heat accumulation during LT cannot be directly inferred from the XPS data, different scanning strategies lead to the formation of various chemical groups in the near-surface layer, which is known to determine physical, biological, and chemical interactions. As already reported in literature, oxygen species affect the cell response on Ti [68]. Thus the relationship between oxide groups and other species generated at the surface and the cell behavior evoked with different scanning strategies should be considered for using materials after LT, for example, as implant material.

## 4. Conclusions

This study demonstrates morphological, crystallographic and chemical insights of self-organized nano- and microstructures on Ti6Al4V evoked by 300 fs-laser treatment. To the best of our knowledge, this is the first report describing the dynamic of the formation of self-organized structures with different scanning strategies with high repetition rates. The detailed investigations allow the following conclusions to be made:

(1) The formation of self-organized structures depends on the laser scanning strategy (level of pulse and line overlap) next to laser fluence.
(2) Small spatial distance between successive pulses with high repetition rates lead to the formation of melt due to pronounced heat accumulation during laser irradiation. Therefore, the growth mechanism of microstructures is dominated by heat-driven

phenomena (vapor–liquid solid growth and melt flow) depending on the fluence.
(3) A high scanning line overlap leads primarily to preferential valley ablation (PVA) next to VLS growth, depending on the fluence.
(4) Fs-laser treatment can lead to phase changes compared to originally present phases in received samples depending on fluence and the scanning strategy. Next to Ti-hcp and Ti-ccp, phases of $Ti_6O$, $Ti_3Al$ were revealed by X-ray diffraction (XRD), which is in agreement with previous publications.
(5) Significant heat-affected-zones (HAZ) were observed after fs-laser treatment, which can extend several micrometers into the non-ablated material, especially at high fluences. This phenomenon has been given insufficient attention so far and should be considered when applying fs-treatment, since the HAZ is of critical relevance for the structural-mechanical performance of a component.
(6) Surface chemistry can be tailored by the scanning strategy and laser fluence. Ti have been observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in oxidation states of + 2, +3 and + 4, respectively. These findings can, for instance, be used in future studies to evaluate biological interactions with laser-structured surfaces and the effects of various oxidation states on cell behavior.

Therefore, this study presents insights into the fundamental dynamics of the formation of self-organized structures. By investigation of different scanning strategies, the control of chemical, structural and morphological properties of self-organized structures is made possible and help to form guidelines for process designs to tailor large scale surfaces with preferred self-organized features.

The development of ultra-short pulsed laser systems with average powers of a few kW is progressing and will increasingly be used. Therefore, the findings of this study help to transfer stationary irradiation experiments to large areas and provide key information to use power scaling via high repetition rates. Beyond the scope of this study, mechanical and biological tests should be performed to evaluate the potential of surface properties and to research useful correlations with both scanning strategies. Further research should also investigate the influence of laser shock waves together with heat accumulation on the resulting phase composition after fs laser treatment. Via different settings for the applied repetition rate and fluence, the phase transformations need to be investigated in terms of critical laser settings for both phenomena and their contribution to temperature and deformation effects of the irradiated material.

## CRediT authorship contribution statement

**Georg Schnell:** Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft. **Henrik Lund:** Data curation, Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft. **Stephan Bartling:** Data curation, Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft. **Christian Polley:** Methodology, Writing – review & editing. **Abdullah Riaz:** Methodology, Writing – review & editing. **Volkmar Senz:** Investigation, Visualization. **Armin Springer:** Investigation, Visualization. **Hermann Seitz:** Resources, Supervision, Methodology, 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.

*Acknowledgement*

Technical assistance by Ingeburg Rühl and Katja Hahn is gratefully acknowledged.

*Funding*

This study is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) [grant number SFB 1270/1-299150580]. This work was supported by the Federal Ministry of Education and Research [funding code 03WKCU6B, 03WKCU5B; Innovative Regional Growth Cores “MikroLas” which is part of the initiative “Entrepreneurial Regions”—“The BMBF Innovation Initiative for the New German Länder”] and the German Research Foundation [grant number INST 264/124-1 FUGG]. This research was supported by the Federal Ministry for Econmic Affairs and Energy [funding code ZF4018413LL9].

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151115.

## References

[1] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium: With 51 tables, 2. ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
[2] P.D. Miller, J.W. Holladay, Friction and wear properties of titanium, Wear 2 (2) (1958) 133–140, https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90428-9.
[3] H.W. Wiskott, U.C. Belser, Lack of integration of smooth titanium surfaces: a working hypothesis based on strains generated in the surrounding bone, Clin. Oral Implants Res. 10 (1999) 429–444, https://doi.org/10.1034/j.1600-0501.1999.100601.x.
[4] A. Cunha, A.P. Serro, V. Oliveira, A. Almeida, R. Vilar, M.-C. Durrieu, Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti–6Al–4V surfaces, Appl. Surf. Sci. 265 (2013) 688–696, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.085.
[5] G. Schnell, C. Jagow, A. Springer, M. Frank, H. Seitz, Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V, Metals 9 (2019) 938, https://doi.org/10.3390/met9090938.
[6] C. Wang, H. Hu, Z. Li, Y. Shen, Y. Xu, G. Zhang, X. Zeng, J. Deng, S. Zhao, T. Ren, Y. Zhang, Enhanced Osseointegration of Titanium Alloy Implants with Laser Microgrooved Surfaces and Graphene Oxide Coating, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (43) (2019) 39470–39483, https://doi.org/10.1021/acsami.9b1273310.1021/acsami.9b12733.s001.
[7] Y.P. Kathuria, Laser microprocessing of metallic stent for medical therapy, J. Mater. Process. Technol. 170 (3) (2005) 545–550, https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.05.041.
[8] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Kding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske, The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films, Appl. Phys. A 58 (1994) 129–136, https://doi.org/10.1007/BF00332169.
[9] R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, R. Fortunier, Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy, Appl. Phys. Lett. 80 (21) (2002) 3886–3888, https://doi.org/10.1063/1.1481195.
[10] S. Valette, E. Audouard, R. Le Harzic, N. Huot, P. Laporte, R. Fortunier, Heat affected zone in aluminum single crystals submitted to femtosecond laser irradiations. Applied Surface Science, 239(3-4), 381-386. Applied Surface Science 239 (2005) 381–386, doi:10.1016/J.APSUSC.2004.06.003.
[11] W. Pfleging, R. Kumari, H. Besser, T. Scharnweber, J.D. Majumdar, Laser surface textured titanium alloy (Ti–6Al–4V): Part 1 – Surface characterization, Appl. Surf. Sci. 355 (2015) 104–111, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.175.
[13] S. Valette, R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, R. Fortunier, 2D calculations of the thermal effects due to femtosecond laser-metal interaction, Appl. Surf. Sci. 247 (1-4) (2005) 238–242, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.080.
[14] J. Bonse, J. Krüger, Probing the heat affected zone by chemical modifications in femtosecond pulse laser ablation of titanium nitride films in air. Journal of Applied Physics, 107(5), 054902. Journal of Applied Physics 107 (2010) 54902, doi: 10.1063/1.3311552.
[15] Y.R. Kolobov, E.V. Golosov, T.N. Vershinina, M.V. Zhidkov, A.A. Ionin, S. I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.E. Ligachev, Structural transformation and residual stresses in surface layers of α + β titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses, Appl. Phys. A 119 (2015) 241–247, https://doi.org/10.1007/s00339-014-8954-6.
[16] H. Thompson, J. Lammatao, M.D. Hecht, A. Yousif, B.R. Campbell, Y.N. Picard, Ultrashort Pulsed Laser Induced Heat Affected Zones Characterized by Ion Channeling Contrast Imaging, Microsc Microanal 20 (S3) (2014) 1480–1481, https://doi.org/10.1017/S1431927614009131.
[17] Y. Hirayama, M. Obara, Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser, J. Appl. Phys. 97 (6) (2005) 064903, https://doi.org/10.1063/1.1852692.

[18] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, Laser Photonics Rev. 7 (3) (2013) 385–407, https://doi.org/10.1002/lpor.201200017.

[19] E. Weingärtner, K. Wegener, C. Dold, in: CIRP Encyclopedia of Production Engineering, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019, pp. 1006–1009, https://doi.org/10.1007/978-3-662-53120-4_6474.

[20] E. Stratakis, J. Bonse, J. Heitz, J. Siegel, G.D. Tsibidis, E. Skoulas, A. Papadopoulos, A. Mimidis, A.-C. Joel, P. Comanns, J. Krüger, C. Florian, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, W. Baumgartner, Laser engineering of biomimetic surfaces, Materials Science and Engineering: R: Reports 141 (2020) 100562, https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100562.

[21] P.T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G.M. O'Connor, T.J. Glynn, The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air, Appl. Surf. Sci. 233 (1-4) (2004) 275–287, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.229.

[22] V. Oliveira, S. Ausset, R. Vilar, Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation, Appl. Surf. Sci. 255 (17) (2009) 7556–7560, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.027.

[23] S. Moradi, S. Kamal, P. Englezos, S.G. Hatzikiriakos, Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity, Nanotechnology 24 (41) (2013) 415302, https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/41/415302.

[24] J. Bonse, S. Gräf, Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures, Laser Photonics Rev. 14 (10) (2020) 2000215, https://doi.org/10.1002/lpor.v14.1010.1002/lpor.202000215.

[25] J. Bonse, S. Höhm, S. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, Laser-induced Periodic Surface Structures (LIPSS) – A Scientific Evergreen. In CLEO: QELS_Fundamental Science, Part of CLEO: 2016 : 5-10 June 2016, San Jose, California, United States. CLEO: Science and Innovations, San Jose, California; CLEO, Ed.; OSA, The Optical Society: Washington, D.C., USA, 2016; STh1Q.3, ISBN 978-1-943580-11-8.

[26] J. Bonse, S.V. Kirner, S. Höhm, N. Epperlein, D. Spaltmann, A. Rosenfeld, J. Krüger, Applications of laser-induced periodic surface structures (LIPSS). In Laser-based Micro- and Nanoprocessing XI. SPIE LASE, San Francisco, California, United States, Saturday 28 January 2017; Klotzbach, U., Washio, K., Kling, R., Eds.; SPIE, 2017; 100920N.

[27] J. Bonse, S. Kirner, M. Griepentrog, D. Spaltmann, J. Krüger, Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications, Materials (Basel) 11 (5) (2018) 801, https://doi.org/10.3390/ma11050801.

[28] C.A. Zuhlke, T.P. Anderson, D.R. Alexander, Formation of multiscale surface structures on nickel via above surface growth and below surface growth mechanisms using femtosecond laser pulses, Opt. Express 21 (7) (2013) 8460, https://doi.org/10.1364/OE.21.008460.

[29] E.J.Y. Ling, J. Saïd, N. Brodusch, R. Gauvin, P. Servio, A.-M. Kietzig, Investigating and understanding the effects of multiple femtosecond laser scans on the surface topography of stainless steel 304 and titanium, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 512–521, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.137.

[30] C. Florian Baron, A. Mimidis, D. Puerto, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel, Biomimetic surface structures in steel fabricated with femtosecond laser pulses: influence of laser rescanning on morphology and wettability, Beilstein J. Nanotechnol. 9 (2018) 2802–2812, https://doi.org/10.3762/bjnano.9.262.

[31] G. Schnell, U. Duenow, H. Seitz, Effect of Laser Pulse Overlap and Scanning Line Overlap on Femtosecond Laser-Structured Ti6Al4V Surfaces, Materials (Basel) 13 (4) (2020) 969, https://doi.org/10.3390/ma13040969.

[32] J.-T. Finger, Puls-zu-Puls-Wechselwirkungen beim Ultrakurzpuls-Laserabtrag mit hohen Repetitionsraten, 1. Auflage; Apprimus Verlag: Aachen, 2017, ISBN 9783863595418.

[33] R. Weber, T. Graf, P. Berger, V. Onuseit, M. Wiedenmann, C. Freitag, A. Feuer, Heat accumulation during pulsed laser materials processing, Opt. Express 22 (2014) 11312–11324, https://doi.org/10.1364/OE.22.011312.

[34] N.A. Inogamov, A.Y. Faenov, V.A. Khokhlov, V.V. Zhakhovskii, Y.V. Petrov, I. Y. Skobelev, K. Nishihara, Y. Kato, M. Tanaka, T.A. Pikuz, M. Kishimoto, M. Ishino, M. Nishikino, Y. Fukuda, S.V. Bulanov, T. Kawachi, S.I. Anisimov, V.E. Fortov, Spallative Ablation of Metals and Dielectrics, Contrib. Plasma Phys. 49 (7-8) (2009) 455–466, https://doi.org/10.1002/ctpp.v49:7/810.1002/ctpp.200910045.

[35] N.M. Bulgakova, I.M. Bourakov, Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 41–44, https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00300-8.

[36] S. Eaton, H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Arai, Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate, Opt. Express 13 (2005) 4708–4716, https://doi.org/10.1364/opex.13.004708.

[37] M. Sakakura, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250kHz irradiation of femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett. 93 (23) (2008) 231112, https://doi.org/10.1063/1.3046101.

[38] F. Bauer, A. Michalowski, T. Kiedrowski, S. Nolte, Heat accumulation in ultra-short pulsed scanning laser ablation of metals, Opt. Express 23 (2015) 1035–1043, https://doi.org/10.1364/OE.23.001035.

[39] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Femtosecond laser structuring of titanium implants, Appl. Surf. Sci. 253 (17) (2007) 7272–7280, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.006.

[40] G. Schnell, C. Polley, S. Bartling, H. Seitz, Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces, Nanomaterials (Basel) 10 (2020), https://doi.org/10.3390/nano10061241.

[41] T.Y. Hwang, A.Y. Vorobyev, C. Guo, Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced nanostructure formation on metals. Applied Physics Letters, 95(12), 123111. Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 123111, doi:10.1063/1.3222937.

[42] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Femtosecond laser nanostructuring of metals, Opt. Express 14 (2006) 2164–2169, https://doi.org/10.1364/oe.14.002164.

[43] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Krüger, On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses, J. Appl. Phys. 106 (10) (2009) 104910, https://doi.org/10.1063/1.3261734.

[44] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 5 (4) (2003) S16–S50.

[45] A.Y. Vorobyev, V.S. Makin, C. Guo, Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals, J. Appl. Phys. 101 (3) (2007) 034903, https://doi.org/10.1063/1.2432288.

[47] S. He, J.J.J. Nivas, A. Vecchione, M. Hu, S. Amoruso, On the generation of grooves on crystalline silicon irradiated by femtosecond laser pulses, Opt. Express 24 (2016) 3238–3247, https://doi.org/10.1364/OE.24.003238.

[48] G.D. Tsibidis, C. Fotakis, E. Stratakis, From ripples to spikes: A hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures, Phys. Rev. B 92 (2015) doi:10.1103/PhysRevB.92.041405.

[49] T.-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 (8) (2013) 083104, https://doi.org/10.1063/1.4818433.

[50] D.H. Lowndes, J.D. Fowlkes, A.J. Pedraza, Early stages of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF6, Appl. Surf. Sci. 154–155 (2000) 647–658, https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00369-4.

[51] G. Schnell, S. Staehlke, U. Duenow, J.B. Nebe, H. Seitz, Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces-Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion, Materials (Basel) 12 (13) (2019) 2210, https://doi.org/10.3390/ma12132210.

[53] F. Sánchez, J.L. Morenza, V. Trtik, Characterization of the progressive growth of columns by excimer laser irradiation of silicon, Appl. Phys. Lett. 75 (21) (1999) 3303–3305, https://doi.org/10.1063/1.125332.

[54] L. Lavisse, D. Grevey, C. Langlade, B. Vannes, The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates, Appl. Surf. Sci. 186 (1-4) (2002) 150–155, https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00761-9.

[55] Y.R. Kolobov, M.V. Zhidkov, E.V. Golosov, T.N. Vershinina, S.I. Kudryashov, S. V. Makarov, A.A. Ionin, A.E. Ligachev, Phase composition and structure of femtosecond laser-produced oxide layer on VT6 alloy surface, Laser Phys. Lett. 13 (7) (2016) 076103, https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/7/076103.

[56] Z. Song, K. Nakata, A. Wu, J. Liao, Interfacial microstructure and mechanical property of Ti6Al4V/A6061 dissimilar joint by direct laser brazing without filler metal and groove, Mater. Sci. Eng., A 560 (2013) 111–120, https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.044.

[57] A. Del Pérez Pino, P. Serra, J. Morenza, Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 887–890, https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00447-6.

[58] F.H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis, J Appl Crystallogr 7 (6) (1974) 519–525, https://doi.org/10.1107/S0021889874010375.

[59] E.C. Landis, K.C. Phillips, E. Mazur, C.M. Friend, Formation of nanostructured TiO 2 by femtosecond laser irradiation of titanium in O 2, J. Appl. Phys. 112 (6) (2012) 063108, https://doi.org/10.1063/1.4752276.

[60] J. Mildner, C. Sarpe, N. Götte, M. Wollenhaupt, T. Baumert, Emission signal enhancement of laser ablation of metals (aluminum and titanium) by time delayed femtosecond double pulses from femtoseconds to nanoseconds, Appl. Surf. Sci. 302 (2014) 291–298, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.137.

[62] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* 257 (3) (2010) 887–898, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

[63] J.T. Kloprogge, L.V. Duong, B.J. Wood, R.L. Frost, XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite, J. Colloid Interface Sci. 296 (2) (2006) 572–576, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.054.

[65] C. Florian, R. Wonneberger, A. Undisz, S.V. Kirner, K. Wasmuth, D. Spaltmann, J. Krüger, J. Bonse, Chemical effects during the formation of various types of femtosecond laser-generated surface structures on titanium alloy, Appl. Phys. A 126 (2020) doi:10.1007/s00339-020-3434-7.

[66] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, Thin Solid Films 358 (1-2) (2000) 122–130, https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00722-1.

[67] T.P. Nguyen, J. Ip, P. Jolinat, P. Destruel, XPS and sputtering study of the Alq3/electrode interfaces in organic light emitting diodes, Appl. Surf. Sci. 172 (1-2) (2001) 75–83, https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00826-6.

[68] L.-H. Li, Y.-M. Kong, H.-W. Kim, Y.-W. Kim, H.-E. Kim, S.-J. Heo, J.-Y. Koak, Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, Biomaterials 25 (14) (2004) 2867–2875, https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048.

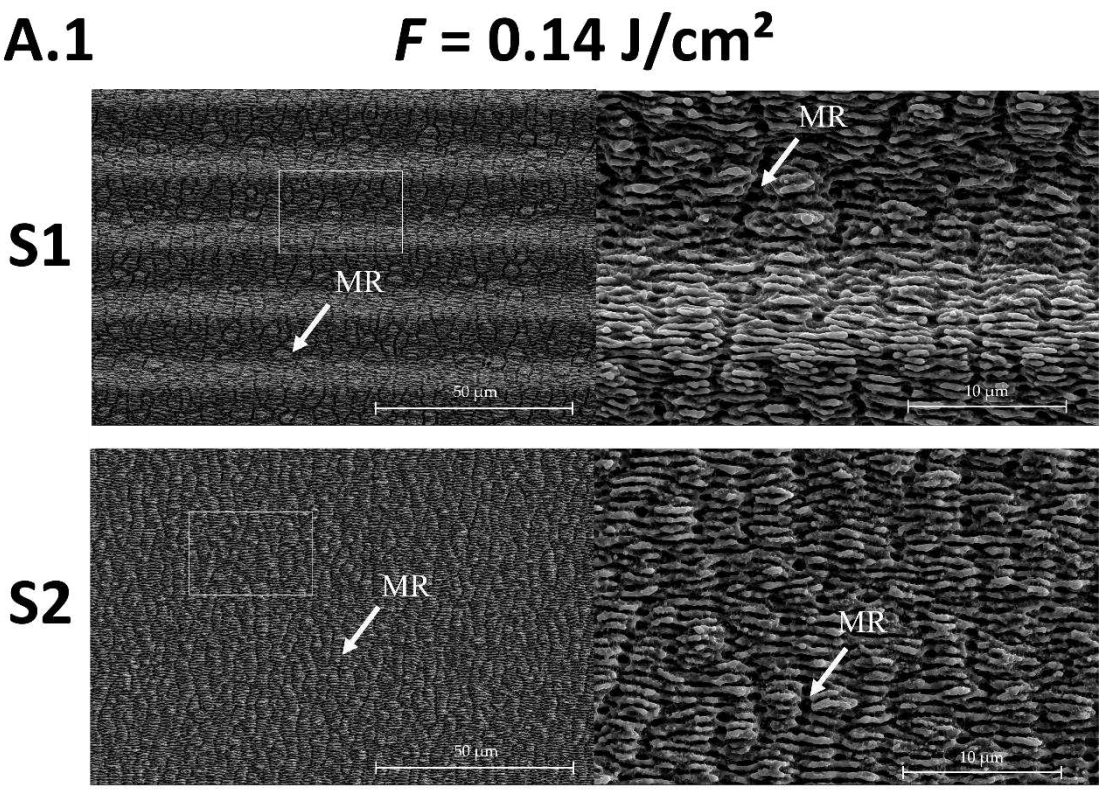



**Figure A.1:** SEM-Images of surfaces for strategy S1 and S2 at a fluence of 0.14 J/cm²

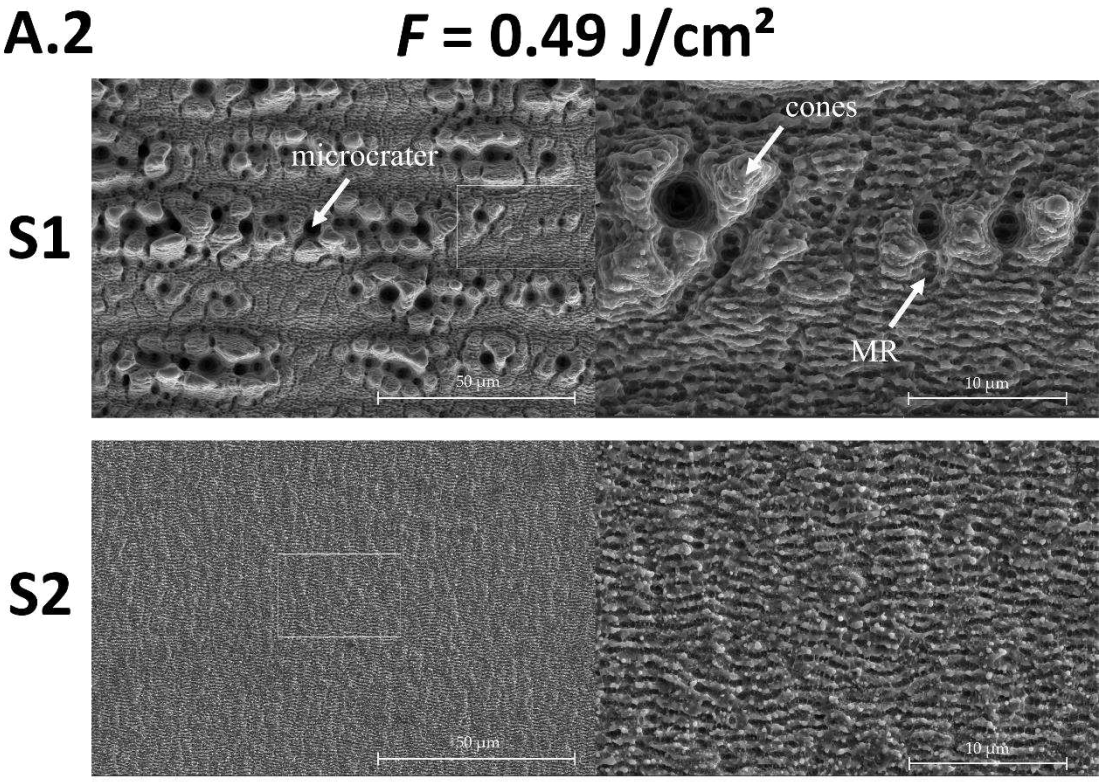



**Figure A.2:** SEM-Images of surfaces for strategy S1 and S2 at a fluence of 0.49 J/cm²

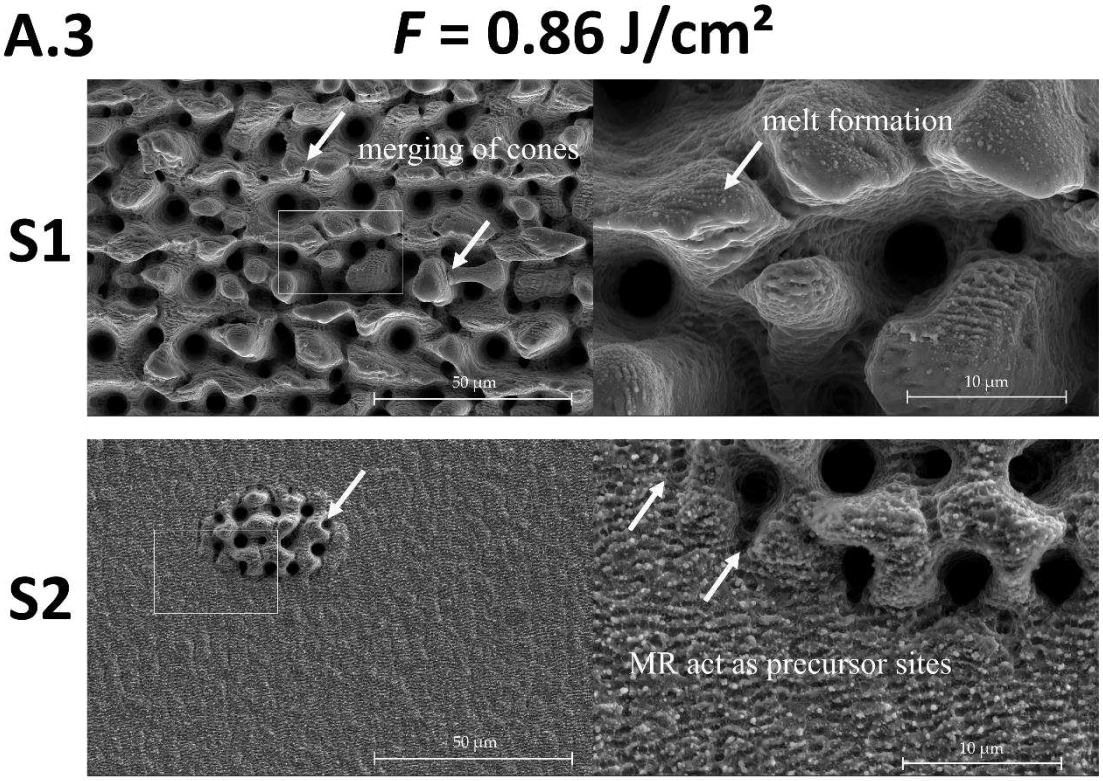



**Figure A.3:** SEM-Images of surfaces for strategy S1 and S2 at a fluence of 0.86 J/cm²

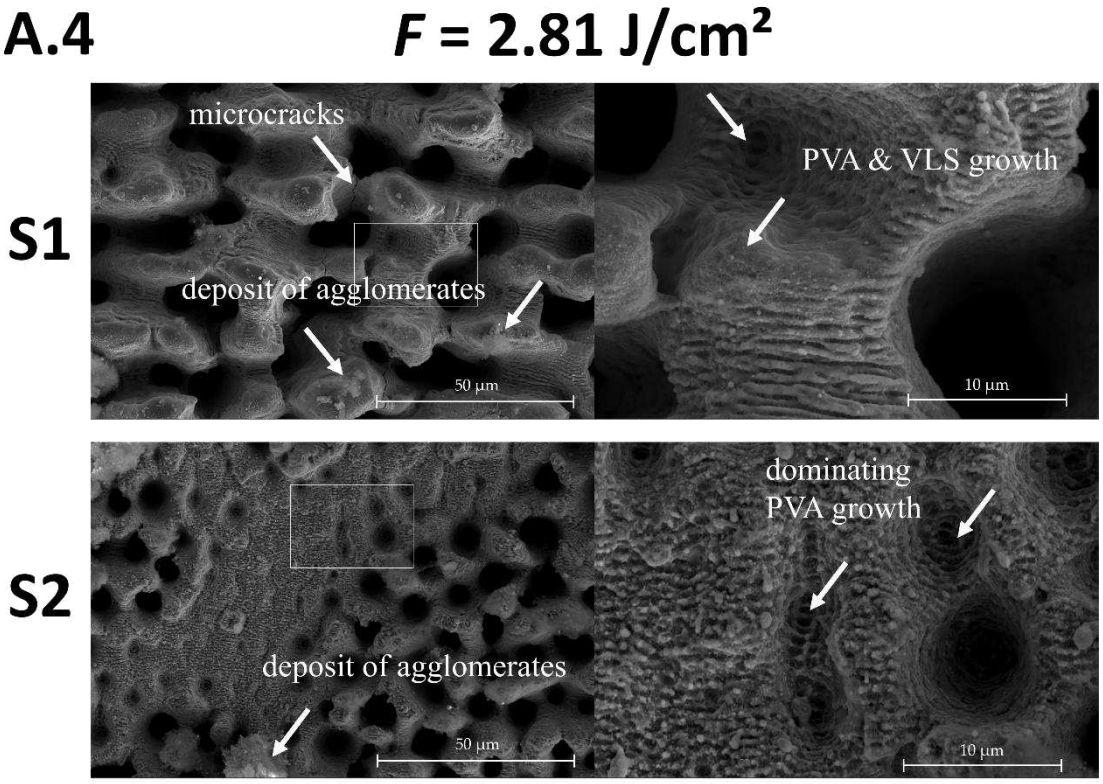



**Figure A.4:** SEM-Images of surfaces for strategy S1 and S2 at a fluence of 2.81 J/cm²

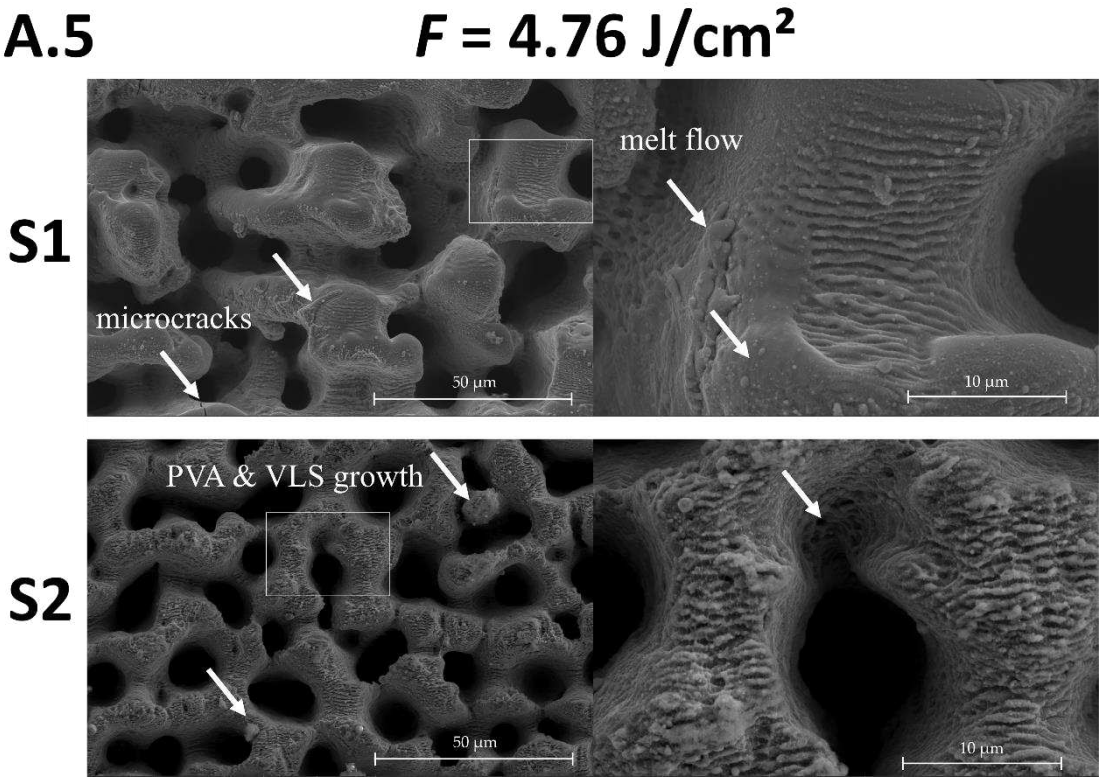



**Figure A.5:** SEM-Images of surfaces for strategy S1 and S2 at a fluence of 4.76 J/cm²

**Table B.1**: Unit cell data of Ti-6Al-4V of references and received values.

| Reference | α-phase | | β-phase |
|---|---|---|---|
| | a [Å] | c [Å] | a [Å] |
| Malinov [i] | 2.935 | 4.673 | 3.226 |
| Pederson[ii] | 2.910(5) | 4.670(5) | 3.190(5) |
| Kolobov [iii] | 2.938 | 4.682 | 3.246 |
| This study | 2.926(1) | 4.669(1) | 3.236(1) |

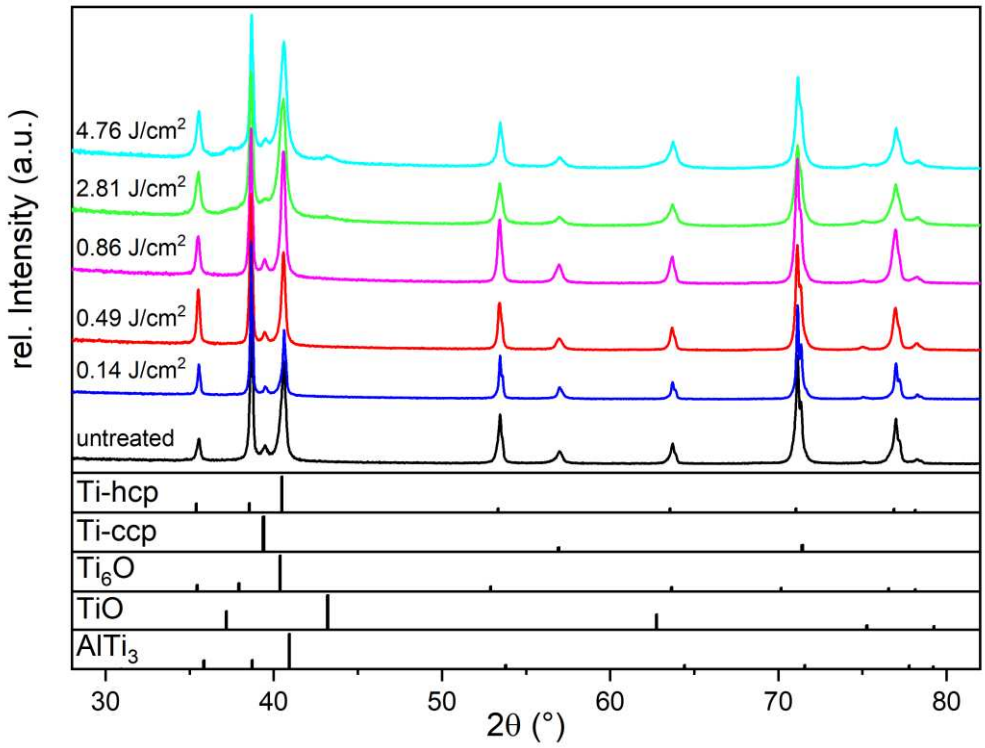



**Figure B.1:** X-ray diffraction pattern of LT treated Ti6Al4V using S2 and different fluences. Reference diffraction peak positions are given according to ICDD pdf reference cards: $Ti_6O$ (01-073-1118), TiO (01-072-2741) and $AlTi_3$ (01-072-5005), respectively.

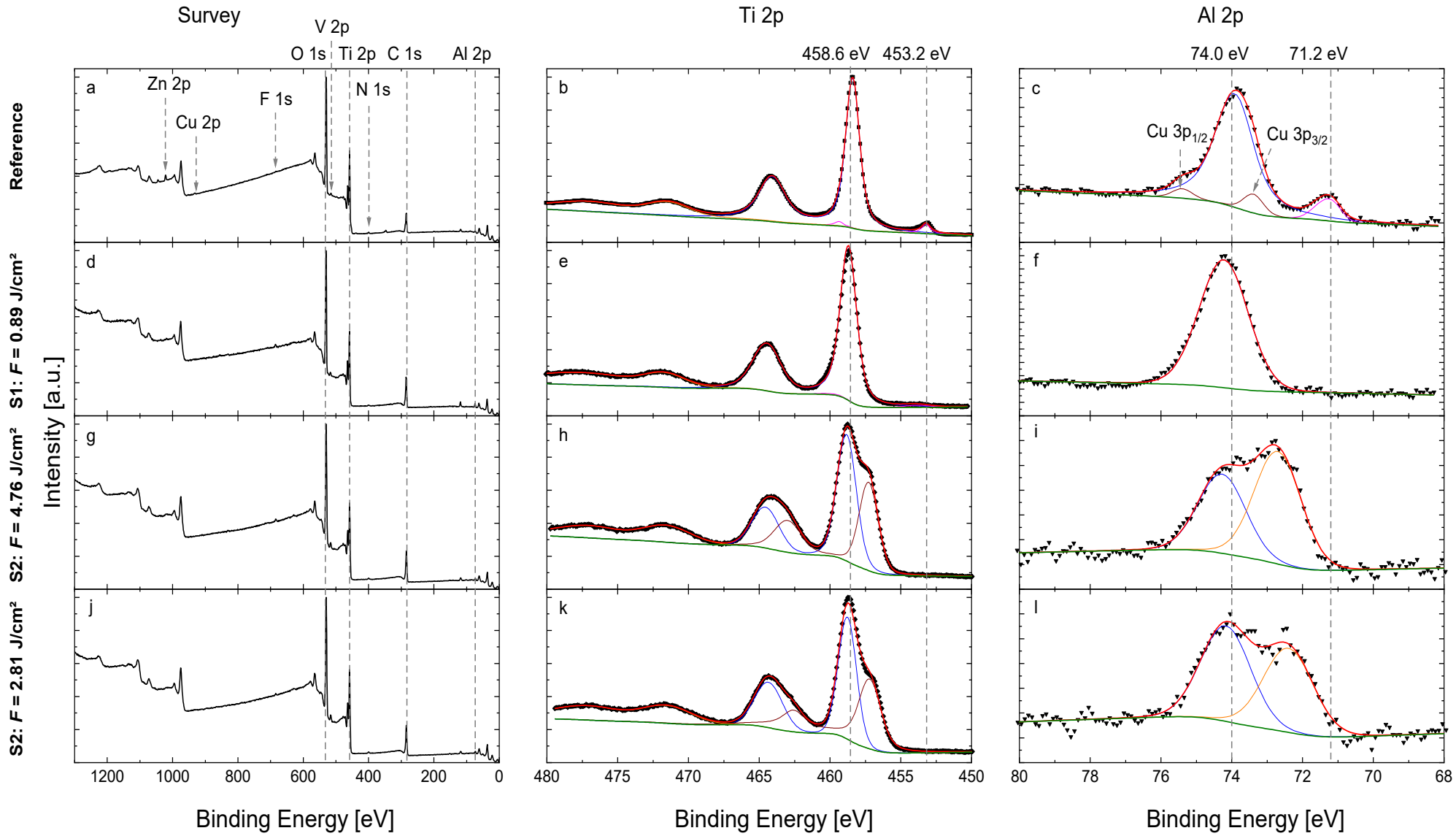



**Figure C.1:** XPS survey and high-resolution Ti 2p and Al 2p spectra of the Reference sample (a – c), S1: F = 0.89 J/cm² (d – f), S2: F = 4.76 J/cm² (g – i), and S1: F = 2.81 J/cm² (j – l). In the survey spectra (a, d, g and j) O, C, Ti, Al and, in minor amounts, V and N can be identified as the most abundant elements on the surface. Small amounts of Zn and Cu are also observed in the reference sample, probably as a result of the polishing process. The latter also overlaps as Cu $3p_{3/2}$ and Cu $3p_{1/2}$ with the Al 2p signal in c.

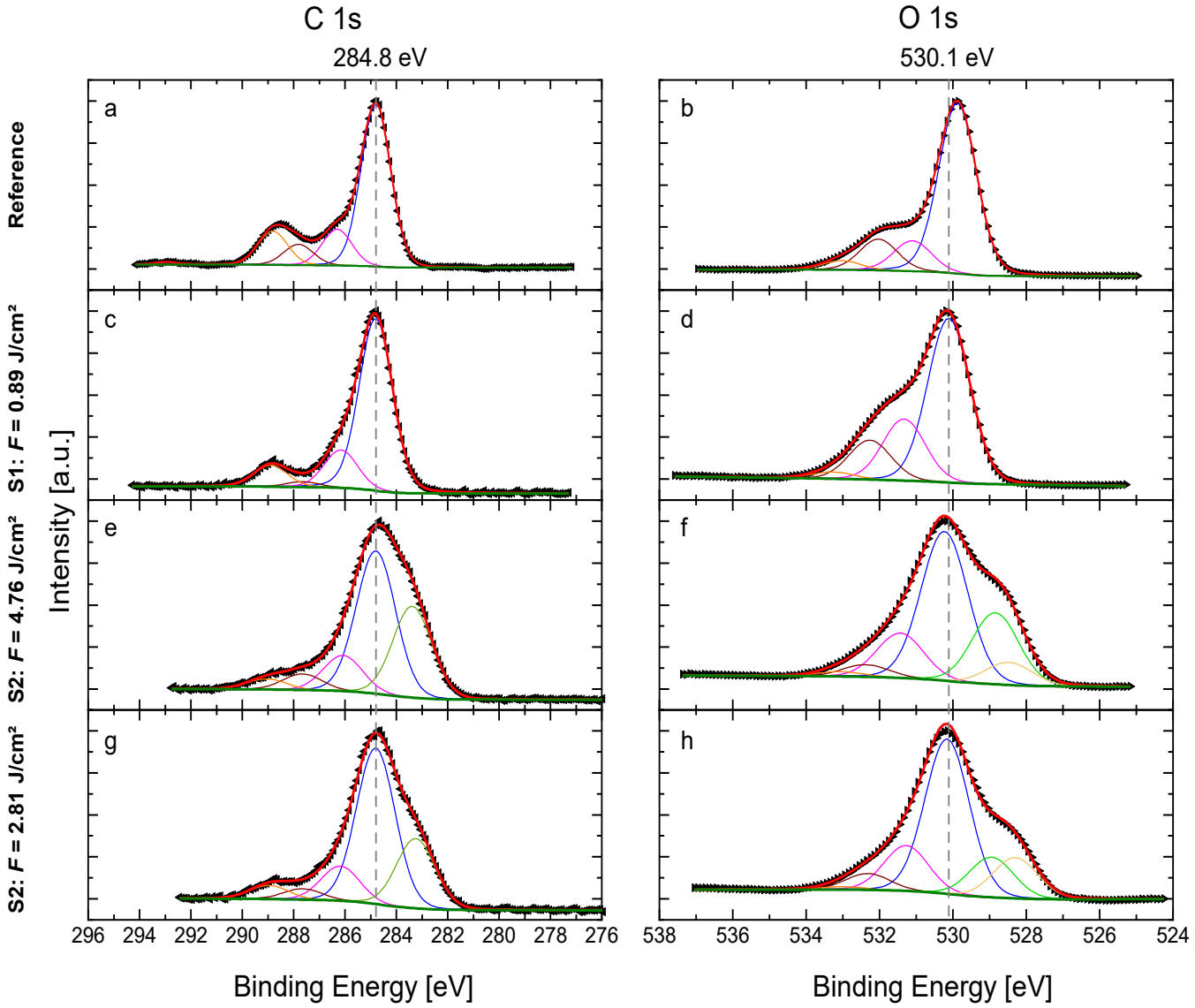



**Figure C.2:** XPS high-resolution C 1s and O 1s spectra of the Reference sample (a, b), S1: F = 0.89 J/cm² (c, d), S2: F = 4.76 J/cm² (e, f), and S2: F = 2.81 J/cm² (g, h).

**Table C.1:** Detailed summary of the XPS quantification data

| | | Reference | Scanning strategy | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *S1* | | | | | *S2* | | | | |
| **Fluence** | **(J/cm²)** | - | **4.76** | **2.81** | **0.86** | **0.49** | **0.14** | **4.76** | **2.81** | **0.86** | **0.49** | **0.14** |
| **C1s** | C-C (at. %) | 16.15 | 20.73 | 27.14 | 22.73 | 24.20 | 21.19 | 16.40 | 17.53 | 27.76 | 26.01 | 23.77 |
| | -C-OH (at. %) | 3.71 | 5.40 | 3.98 | 5.01 | 3.36 | 2.88 | 4.07 | 3.89 | 3.39 | 3.18 | 2.65 |
| | -C=O (at. %) | 2.07 | 0.31 | 0.00 | 0.72 | 0.86 | 1.17 | 1.82 | 1.21 | 0.60 | 0.86 | 1.10 |
| | O=CO- (at. %) | 3.35 | 1.99 | 2.64 | 2.83 | 3.12 | 3.40 | 1.20 | 1.53 | 3.11 | 3.26 | 3.44 |
| | Pi-Pi (at. %) | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | ALC (at. %) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.41 | 7.79 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | **Total (at. %)** | **25.53** | **28.42** | **33.77** | **31.28** | **31.54** | **28.64** | **33.90** | **31.94** | **34.85** | **33.30** | **30.96** |
| **Al2p** | Al(3+) (at. %) | 3.77 | 4.78 | 5.27 | 6.48 | 7.77 | 7.35 | 1.42 | 1.80 | 7.50 | 8.64 | 9.61 |
| | Al(0) (at. %) | 0.39 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.26 | 1.95 | 2.03 | 1.60 | 0.00 | 0.38 | 0.39 |
| | **Total (at. %)** | **4.16** | **4.78** | **5.27** | **6.48** | **8.03** | **9.30** | **3.45** | **3.40** | **7.50** | **9.02** | **10.00** |
| **O1s** | TiO2 (at. %) | 35.79 | 33.24 | 32.15 | 27.97 | 28.65 | 28.96 | 22.87 | 24.40 | 28.28 | 25.42 | 27.38 |
| | Al2O3 (at. %) | 6.42 | 9.90 | 7.27 | 10.54 | 8.21 | 7.83 | 6.84 | 7.19 | 7.98 | 7.35 | 7.64 |
| | O-C (at. %) | 6.60 | 4.38 | 5.63 | 6.69 | 7.78 | 8.93 | 1.85 | 2.58 | 6.98 | 8.90 | 8.85 |
| | C=O (at. %) | 1.94 | 1.05 | 1.18 | 1.15 | 1.51 | 2.29 | 0.73 | 0.45 | 1.25 | 2.68 | 2.49 |
| | Peak 528.95 (at. %) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.90 | 6.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | Peak 528.25 (at. %) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.44 | 6.49 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | **Total (at. %)** | **50.75** | **48.58** | **46.22** | **46.36** | **46.15** | **48.02** | **46.62** | **47.43** | **44.50** | **44.35** | **46.37** |
| **N1s** | **Total (at. %)** | **0.72** | **0.55** | **1.02** | **0.78** | **0.78** | **0.66** | **0.78** | **0.87** | **0.53** | **0.38** | **0.38** |
| **Ti2p** | Ti(4+) (at. %) | 17.54 | 16.85 | 13.10 | 14.24 | 12.75 | 12.68 | 8.20 | 8.91 | 12.05 | 12.31 | 11.74 |
| | Ti(3+) (at. %) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6.03 | 6.38 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | Ti(0) (at. %) | 0.74 | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.33 | 0.36 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.18 | 0.25 |
| | **Total (at. %)** | **18.28** | **16.85** | **13.10** | **14.49** | **13.08** | **13.04** | **14.24** | **15.29** | **12.16** | **12.49** | **11.99** |
| **V2p** | **Total** | **0.55** | **0.82** | **0.62** | **0.61** | **0.42** | **0.35** | **1.01** | **1.07** | **0.46** | **0.45** | **0.30** |

[i] Malinov et al, Materials Characterization, 2002, 48, 279-295

[ii] R. Pederson, O. Babushkin, F. Skystedt, R. Warren Materials Science and Technology 2003, 19, 1533-1535, DOI: 10.1179/026708303225008013

[iii] Kobolov et al., appl. Phys. A 2015, 119, 241-247, DOI 10.1007/s00339-014-8954-6

## Studie 3: Einfluss der chemischen Reinigung auf die zeitabhängige Veränderung des Benetzungsverhaltens von laserstrukturierten Oberflächen

Schnell, G.; Polley, C.; Bartling, S.; Seitz, H. Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces. Nanomaterials **2020**, 10, 1241. https://doi.org/10.3390/nano10061241

Lizenz: Schnell el al., steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2020).

*nanomaterials*

MDPI

*Article*

# Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces

**Georg Schnell [1,*], Christian Polley [1], Stephan Bartling [2] and Hermann Seitz [1,3]**

[1] Microfluidics, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Justus-von-Liebig Weg 6, 18059 Rostock, Germany; christian.polley@uni-rostock.de (C.P.); hermann.seitz@uni-rostock.de (H.S.)

[2] Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany; stephan.bartling@catalysis.de

[3] Department Life, Light & Matter, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 25, 18059 Rostock, Germany

* Correspondence: georg.schnell@uni-rostock.de; Tel.: +49-381-498-9093

Received: 8 June 2020; Accepted: 23 June 2020; Published: 26 June 2020

**Abstract:** The effect of chemical solvents on the wetting state of laser-structured surfaces over time is systematically examined in this paper. By using a 300-fs laser, nanostructures were generated on Ti6Al4V, subsequently cleaned in an ultrasonic bath with different solvents and stored in ambient air. The static contact angle showed significant differences for cleaning with various solvents, which, depending on the applied cleaning and time, amounted up to 100°. X-ray photoelectron spectroscopy analyses reveal that the cleaning of the laser-structured surfaces affects the surface chemistry and the aging behavior of the surfaces, even with highly volatile solvents. The effect of the chemical surface modification is particularly noticeable when using alcohols for cleaning, which, due to their OH groups, cause highly hydrophilic behavior of the surface after one day of storage. Over the course of 14 days, enrichment with organic groups from the atmosphere occurs on the surface, which leads to poorer wetting on almost every structured surface. In contrast, the cleaning in hexane leads to a fast saturation of the surface with long-chain carbon groups and thus to a time-independent hydrophobic behavior.

**Keywords:** femtosecond laser; wetting; Ti6Al4V; cleaning; hydroxyl; organic groups; solvents; surfaces; interfaces; biomaterials

## 1. Introduction

Bio-inspired functional surfaces have been of growing interest over the last decades and are receiving high attention in current research. One of the surface properties that is derived from nature is the ability to provide a (super-) hydrophilic or (super-) hydrophobic wetting behavior. For instance, the likeness of lotus leaves [1], rice leaves [2], the legs of water striders [3] and butterfly wings [4] are used in bionics to create surfaces with desired wetting properties for technical applications.

A changeable wettability of a surface offers additional, beneficial effects [5]. These are used in the design of self-cleaning surfaces [6,7], to improve corrosion [8,9], reduce bacteria attachment and to develop smart mechano-bactericidal surfaces [10–12]. Furthermore, the light absorption can be increased due to microstructures, which makes these surfaces useful for solar collectors [13,14]. The laser structuring is also very promising for biomedical products [15,16]. For such applications, the structuring of surfaces with short pulse laser or, in particular, ultra-short pulse lasers is of special importance in research and industrial applications. Due to the ability of creating stochastic (nano- and/or micro) [17–19] and highly precise deterministic structures [20,21] it is possible to initiate a

desired wetting state in a fast processing time without subsequent processing on metals [22]. Therefore, the static contact angle (SCA) is often used to characterize the wetting state on laser-structured surfaces and related to relevant structuring parameters and biological response [23,24]. However, the wetting state is based on the chemical composition of the liquid and of the surface of the solids as well as the topography of the surface [25,26]. It was shown in several studies that the wetting behavior of laser structured surfaces on metals changes over time due to the adsorption of organic groups in ambient air or other organic rich atmospheres [16,27–32]. This aging process affects the chemical composition of the surface and it was shown that the phenomenon depends on the applied laser parameters [28], the material properties [33] and the storage conditions [27,29].

Table 1 lists exemplary publications with a focus on the adsorption of organic groups and on the change in wetting behavior. Often, ethanol, acetone, isopropyl and (ultra) pure or dionized water are used to remove impurities before the laser treatment (LT) or residues after LT. Further studies used acetone before LT [22,34–36], after LT [22,26,35–37] or cleaning with water followed by acetone [38]. The same applies for ethanol, which is used before [35,36,39,40] and after LT [35,36,41], and isopropanol, which is also used before [42] and after LT [43]. Especially in terms of biomedical applications alcohols play a special role, for disinfecting surfaces or for preparing in vitro and in vivo experiments [44]. Especially in implantology, LT is increasingly used and surface modification is correlated with surface wettability and cell reaction. However, often the effect of a cleaning agent on surface chemistry and surface wetting properties is not, or is only insufficiently, considered [45,46]. In summary, no consistent cleaning method exists and the effect of cleaning solvents on the change in wetting behavior has not been considered yet. Therefore, the effect of cleaning solvents on the aging process of laser structured surfaces should be elucidated. This study aims to investigate the interplay between laser surface structuring and surface chemistry affecting the surface wetting behavior depending on the cleaning process after laser irradiation on Ti6Al4V as a widely used material for biomedical application.

**Table 1.** Comparison of the usage of chemical solvents before and after laser treatment (LT) on metals in exemplary studies with focus on chemical altering of structured surfaces. US indicates the usage of an ultrasonic bath for cleaning of the samples before or after LT.

| Material | Laser Pulse Duration | Cleaning before LT | Atmosphere at LT | Cleaning after LT | Storage after LT | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al2024 | 15 ns | Isopropanol | Ambient air | Compressed air | Ambient air, polyethylene bags and polystyrene boxes | [27] |
| Ti6Al4V | 30 ns and 310 fs | Ethanol | Ambient air | Compressed air | Ambient air; polyethylene bags | [29] |
| Al | 30 ns | No data (maybe acetone as typical degreasing agent for Al-foils) | Ambient air | No data | Ambient air | [28] |
| Ti6Al4V | 30 ns | No data | Ambient air | No data | High vacuum | [31] |
| Al | 10 ps | Ethanol in US | Ambient air | Ethanol + US, Compressed air | $CO_2$, $O_2$, $N_2$ | [30] |
| Al | 50 ns | acetone, ethanol and deionized water in sequence + US | No data | No data | Ambient Air; Annealing | [32] |

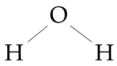
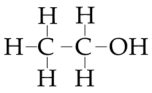
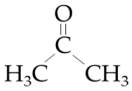
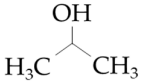
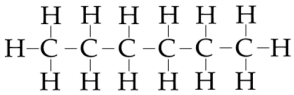
## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials and Cleaning Procedure

Ti6Al4V plates (10 × 10 × 4 mm) were purchased from S + D Spezialstahl Handelsgesellschaft mbH (Stelle, Germany) and used for all experimental investigations. To ensure a homogeneous and low roughness, the samples were polished with silicon carbide abrasive sandpaper from P320 ($t_1$ = 4 min), P600 ($t_2$ = 4 min) to P1200 ($t_3$ = 8 min) grain size before laser treatment. The resulting average area surface roughness of the samples were *Sa* 0.06 ± 0.005 µm. In the following, unstructured, polished and

water rinsed samples serve as a reference. To purify the irradiated specimens, cleaning was performed in an ultrasonic bath (Sonorex Super RK 100/K, Bandelin Electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Germany) to remove loose particles from the ablation process at 20 °C after LT with different cleaning solvents. All samples were structured separately and cleaned immediately after laser processing to maintain a constant delay between the end of LT and the cleaning step. The cleaning solvents were varied according to Table 2 to subsequently analyze the effect on the chemical composition of the surface and the effect on the resulting wetting state. In addition to the usual cleaning solvents mentioned above, hexane was used to further clarify the role of the chemical solvents. Drying was performed with dust-free wipes of the type KIMTECH Science precision wipes (Kimberly-Clark Global Sales, Roswell, NM, USA).

**Table 2.** Cleaning methods after LT. Used cleaning solvents (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany) with structural chemical formula, purity and time of cleaning in ultrasonic bath. For pure water, instead of purity, conductivity is indicated and highlighted by *.

| Cleaning Solvent | Structural Chemical Formula | Purity (%) (* Conductivity (µS/cm)) | Time of Cleaning (min) |
|---|---|---|---|
| No cleaning | - | - | - |
| Pure water |  | 0.055 * | 15 |
| Ethanol |  | ≥99.8 | 15 |
| Acetone |  | ≥99.7 | 15 |
| Isopropanol |  | ≥99.5 | 15 |
| Hexane |  | ≥95 | 15 |

## 2.2. Laser Treatment

Specimens were structured using a fiber laser of the type UFFL _60_200_1030_SHG from Active Fiber Systems GmbH (Jena, Germany) with an amorphous glass Yb-doped core, a pulse duration of 300 fs and a wavelength of 1030 nm. The Gaussian laser beam is deflected in a horizontal direction by a scanner system of the type intelliSCANse (Scanlab GmbH, Puchheim, Germany). A F-theta lens with a focal length of 163 mm focuses the linear polarized laser light to a theoretical beam diameter of 36 microns on the sample surface. The system enables a repetition rate of 50.3 kHz up to 18.6 MHz with an average power of up to 60 W. The repetition rate was fixed at 226.8 kHz. The procedure for the laser processing is based on previous studies [16,19]. Both pulse and line overlap were 60% and a fluence of 2.46 J/cm$^2$ was used for LT. The laser system is integrated into a 5-axis micromachining center Microgantry GU4 (Kugler GmbH, Salem, Germany). The laser structuring took place on an area of 7 × 7 mm under ambient air in a room with constant relative humidity and temperature (20 °C), to ensure equal treatment and comparability of different cleaned samples. The structures

were produced nine times for each cleaning method, to avoid distorting through residuals of previous contact angle measurements.

### *2.3. Storage Conditions*

Samples were stored under atmosphere in a laminar flow box of the type FBS (Spetec Gesellschaft für Labor- und Reinraumtechnik mbH, Erding, Germany) in a clean room equipped with UV-filtered light at 20 °C after laser irradiation and purification in the ultrasonic bath. Separate Petri dishes were used for storage of each sample and kept open at storage time.

### *2.4. Surface Wettability*

Commonly used stable contact angle (SCA) measurements using the sessile drop method with a video-based optical contact angle measuring system OCA 40 Micro (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany) were carried out after 1, 7 and 14 days in ambient air conditions at 20 °C. SCA measurements were repeated three times on separated areas for each point of time and carried out with a defined drop volume of 5 µL pure water with a defined dosage rate of 1 µL/s. A syringe Injekt-F Solo 9166017V (B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Germany) with a cannula Sterican® insulin G 27 × 1/2" (B. Braun Melsungen AG) was used. A picture was taken 3 s after the drop was dispensed. For calculation of the SCAs, the software Software SCA 20_U (Version 2, 2010, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany) was used. The procedure the SCA measurements is based on previous studies [16,20].

### *2.5. Surface Characterization*

For imaging of the topography and measuring the roughness of the surfaces, a confocal laser scanning microscope (CLSM) LEXT OLS 4000 and the software OLS4000 (Version 2.2.3, 2012, Olympus, Hamburg, Germany) were used. The average area surface roughness *Sa* was determined ten times at random areas for reference and structured sample, respectively. An optical magnification of 50× was used, leading to a scan area of 256 × 256 µm. A scanning electron microscope (SEM) Merlin VP compact (Carl Zeiss AG, Jena, Germany) was used to take high-resolution figures of the reference and structured surfaces.

### *2.6. Surface Chemical Analysis via XPS*

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) elemental analysis was carried out 1 day and 14 days after LT to unravel the aging process of structured Ti6Al4V samples posterior storage due to chemical changes of the surface in ambient air. The XPS measurements were performed on an ESCALAB 220iXL (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with a base pressure of $8 \times 10^{-10}$ mbar using monochromated Al K$\alpha$ radiation (E = 1486.6 eV). Samples are prepared on a stainless-steel holder with conductive double-sided adhesive carbon tape and placed inside the load lock (base pressure $3 \times 10^{-7}$ mbar) for about 12 h prior to the measurement. The electron binding energies are referenced to the C 1s core level of carbon at 284.8 eV (C–C and C–H bonds). For quantitative analysis the peaks were deconvoluted with Gaussian-Lorentzian curves using the software Unifit 2020 (Unifit Scientific Software GmbH, Leipzig, Germany, 2019). The peak areas were normalized by the transmission function of the spectrometer and the element-specific sensitivity factor of Scofield [47].

## 3. Results and Discussion

### *3.1. Surface Topography*

Figure 1 shows the surface characteristics of the reference and surface after fs laser irradiation. SEM images of the reference show the bright material with a large smooth surface and slight irregularities due to the polishing process. The SEM images of the structured surface suggest a heterogeneously composed surface modification. The structured surface is composed of femtosecond laser-induced

periodic surface structures (FLIPSS) and melt displacement, as can be seen in Figure 1a,b. Both surface structures are demonstrated in many studies and the causes for the formation of nanostructures and melt displacement are widely understood [48,49]. Height elevations in Figure 1c confirm the modification of the surface towards the reference due to the formation of these nano structures. The differences in surface topography are reflected by the resulting average area surface roughness, whereby Sa for the reference is 0.06 ± 0.005 µm and for the structured surface amounts to 0.69 ± 0.09 µm. A detailed overview of the effects of similar laser parameters on the formation of nano- and microstructures on Ti6Al4V is given in [19].

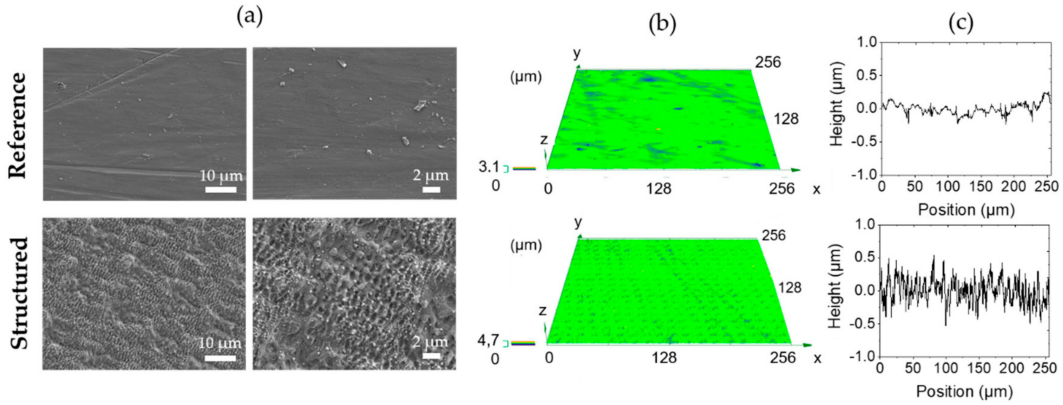



**Figure 1.** Surface characteristics of the reference and the structured surface. (**a**) SEM images (**b**) CLSM mapping and (**c**) elevation profile heights.

### *3.2. Contact Angle Measurements*

Figure 2 displays the SCAs on the reference and structured specimens after 1 day, 7 and 14 days depending on the cleaning method. The SCAs of the reference surface show a slight increase of wetting behavior over time. The SCAs are 49.4 ± 1.9° after one day, 54.4 ± 1.4° after 7 days and 58.8 ± 2.6° after 14 days of storage. On the structured surfaces, a significant increase of SCAs on all structured specimens over time is evident. Independent of the cleaning method, all SCAs increase over the course of 14 days. After one day of storage, the SCAs for the surfaces cleaned with the alcohols were not measurable due to a superhydrophilic behavior of the surfaces. In contrast, the SCAs of the remaining cleaning solvents could be determined. The SCAs of the surfaces cleaned with pure water (31.1 ± 1.9°) and acetone (32.5 ± 2.6), as well as the uncleaned surface, are quite similar (37.0 ± 3.1°) after one day of storage, whereas the SCA for the hexane-cleaned surface is clearly higher (105.3 ± 0.7°). Therefore, the difference in the measured SCA after one day of storage on structured surfaces can be greater than 100° depending on the cleaning solvent used. Even after 7 and 14 days, the structured surface cleaned in hexane shows the highest SCA (108.5 ± 2.3°), followed by the SCA for the uncleaned structured surface (96.1 ± 3.2°), the SCA for the structure cleaned in acetone (83.7 ± 2.8°), the SCA for the structure cleaned in isopropanol (81 ± 1.9°), the SCA for the structure cleaned in pure water (61.9 ± 2.3°) and the SCA for the structure cleaned in ethanol (48.3 ± 4.2°). Therefore, the SCA for ethanol after 14 days of storage is clearly lower and shows the greatest difference in SCA measurement of 60.2° compared to the cleaning done in hexane. Therefore, a structured surface can be characterized as hydrophilic or hydrophobic depending on the cleaning solvent.

In summary, a clear dependence of the SCA on the cleaning used (or not used) solvent can be derived from the determined SCAs. Thus, since the manufacturing method and the roughness for all specimens is similar, it is obvious that the chemical composition of the solid interface plays a major role for the formation of the SCA.

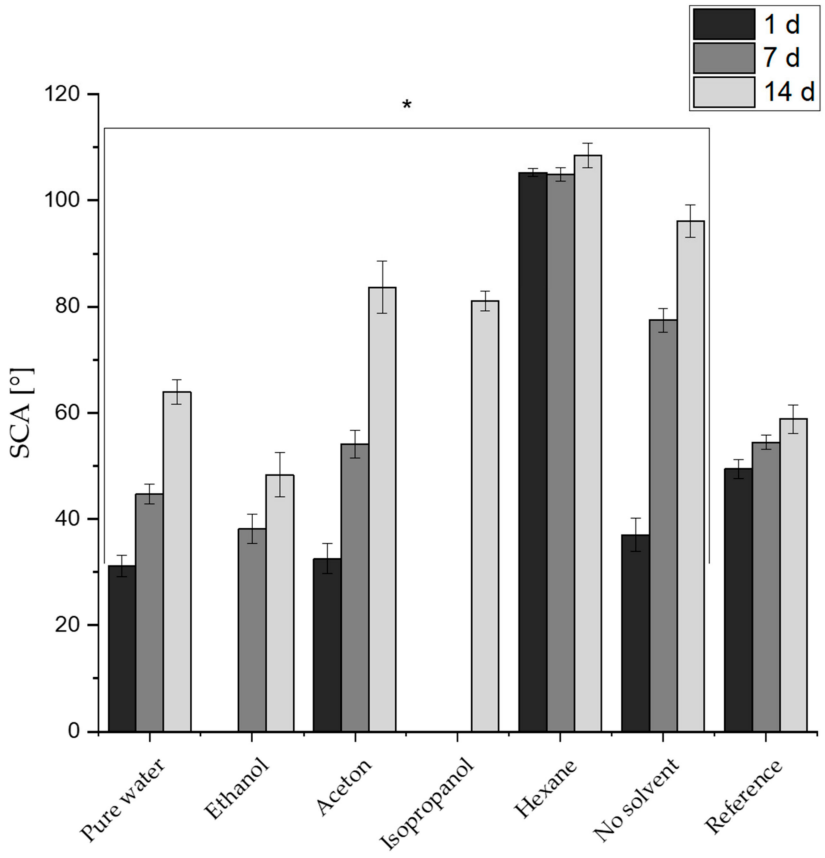



**Figure 2.** Static contact angles (SCA) on reference and structured specimens (indicated by (*)) as a function of time and used cleaning solvents.

### 3.3. Chemical Composition of the Surfaces and Its Effects on the Wetting State

XPS analyses were carried out to understand the effect of chemical cleaning with different cleaning solvents on the surface chemical composition and the resulting wetting behavior of fs laser structured samples. Figures 3 and 4 show the XPS survey spectra and corresponding high-resolution scans of C 1s, O 1s, Ti 2p and Al 2p regions of the reference and the structured surface without cleaning after one day of storage in air, respectively. As can be seen from the survey spectra in Figures 3a and 4a, the surface consists mainly of Ti and Al (as main compounds of Ti6Al4V) as well O and C, the latter mainly caused by organic groups deposited on the metal surface due to storage in air. Because of its low concentration as well as the overlap with the O 1s region the V 2p peaks are very weak. The surface also provides negligible amounts of N, F and Si which might originate in the sample handling (e.g., polishing and mounting for LT).

In the following, the main components Ti 2p, Al 2p, O 1s and C 1s are discussed in detail to elucidate the composition of the surface as well as changes through the cleaning and storage of the samples.

For this reason, the high-resolution spectra are deconvoluted with Gaussian-Lorentzian curves to determine the binding states of each component.

The C 1s spectrum (see Figures 3b and 4b) is deconvoluted with four different carbon species. Characteristic binding energies are 284.8 eV for carbon-carbon (C–C) and hydrocarbon bonds (C–H), 286.3 eV carbon-oxygen (C–O), 287.7 eV for carbonyl (C=O) and 289.0 eV for carboxyl ($O=C–O^-$) bonds [30,50].

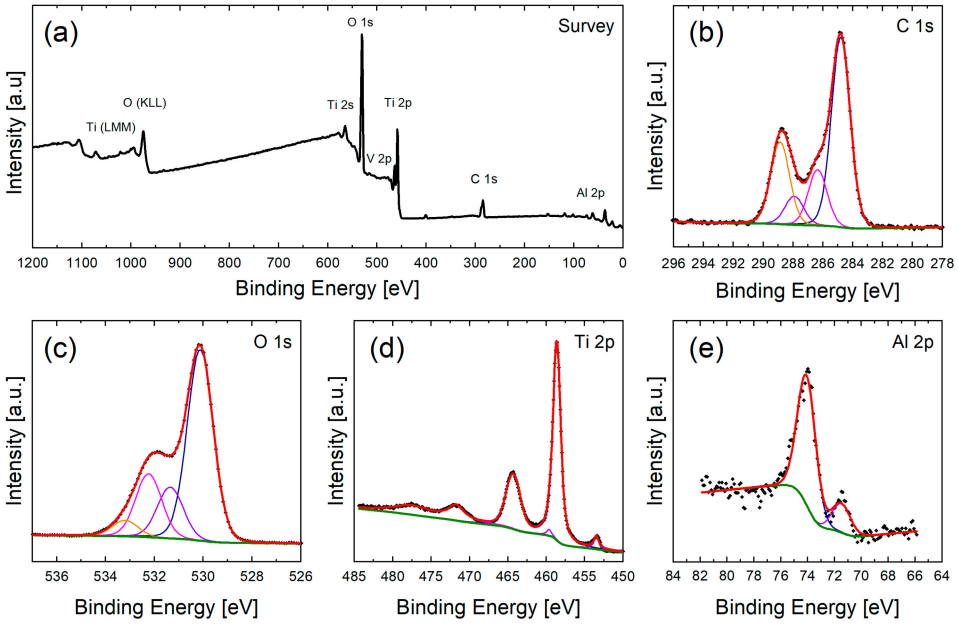



**Figure 3.** XP spectra of the unstructured sample without cleaning after 1d storage in air. In the survey spectra (**a**) the main components Ti, O, Al and C can be identified. The detailed high-resolution scans of these components C 1s (**b**), O 1s (**c**), Ti 2p (**d**) and Al 2p (**e**) are shown below.

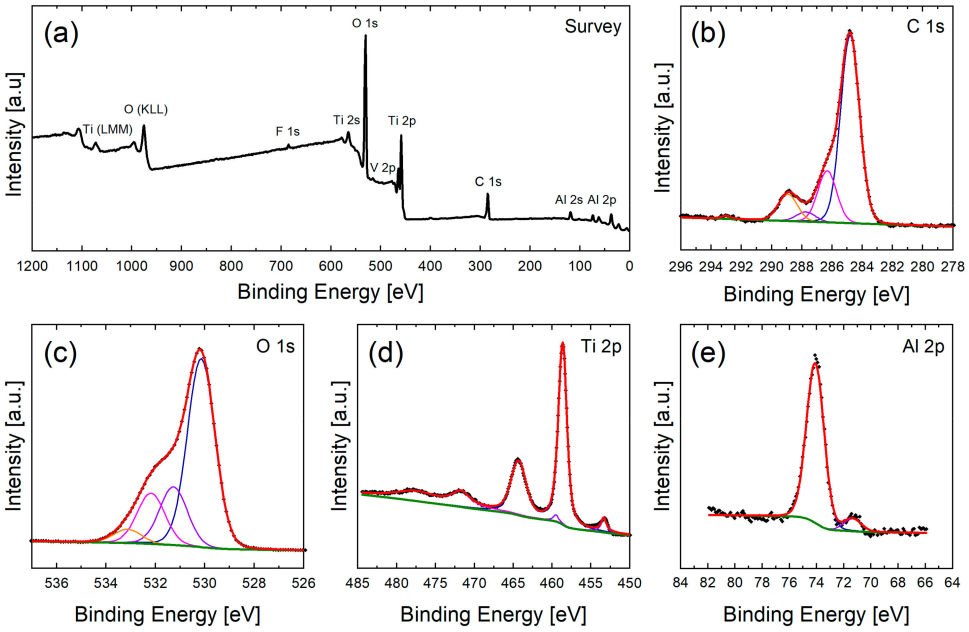



**Figure 4.** XP spectra of the structured sample without cleaning after 1d storage in air. This sample serves as a reference towards cleaned samples. In the survey spectra (**a**) the main components Ti, O, Al, C as well as small F contamination can be identified. The detailed high-resolution scans of C 1s (**b**), O 1s (**c**), Ti 2p (**d**) and Al 2p (**e**) are shown below.

The O 1s region can be described with four peaks (see Figures 3c and 4c). Signals at about 530.2 eV and 531.2 eV are attributed to lattice oxygen of $TiO_2$ [50] and $Al_2O_3$ as well as carbonyl groups (C=O) [30,51], respectively. A binding energy of about 532.1 eV is characteristic for carbon-oxygen bonds as well as hydroxyl groups adsorbed to the surface. Due to the same binding energy both groups cannot be distinguished unambiguously in the O 1s spectra [31,52] and will be described with one

peak. Binding energies at about 533.1 eV can indicate the presence of phenol (C–OH) and/or ether (C–O–C) groups [51].

The high-resolution Ti 2p spectra (see Figures 3d and 4d) indicates the presence of two oxidation states of titanium at the sample surface. The peaks at 458.6 eV and 464.3 eV correspond to the Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ signal of titanium in oxidation state of +IV [50,53]. The small peaks at 453.4 eV and 459.5 eV correspond to Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ of metallic Ti [50]. It is presumed that the oxide layer on top of the metal bulk material only has a thickness of a few nanometers so that the underlying metal can be seen by XPS.

This result is confirmed by the Al 2p spectrum (see Figures 3e and 4e) which shows two main features at about 74.0 eV and 71.4 eV which can be identified as aluminum oxide ($Al_2O_3$) and metallic aluminum, respectively [29]. The oxide film thickness can be approximated using the metal:oxide ratio [54,55]. Assuming the correctness of this model for alloys an oxide film thickness of about 5 nm is estimated for the current system after polishing the surface and about 8 nm after LT.

The determined elements can be found in different amounts on all Ti6Al4V surfaces, both on the reference and the structured surface. To clarify the effect of cleaning procedures with cleaning solvents on the change in wetting behavior, it is necessary to trace the changes of surface chemistry in detail. In the past, other groups demonstrated that the change of surface chemistry over time on structured surfaces significantly alters the wetting properties of surfaces. Especially changes in the carbon and hydrocarbon composition were identified as a main reason for the transition from hydrophilic to hydrophobic wetting properties of metals [30]. It is known that the wetting state of a surface highly depends on the polarity of the investigated surface. A high polarity leads to a hydrophilic surface, whereas a low or non-polarity leads to hydrophobic wetting behavior on solid surfaces [56]. Carbon-oxygen bonds (C–O), carbonyl bonds (C=O) and O=C–$O^-$ are classified as polar molecules whereas C–C and C–H are considered as non-polar compounds of a surface [29,30,57–59]. Therefore, in this study special attention is paid to the overall amount of carbon on the surface as well as long-chain alkylic C–C(H) compounds and the changes of the atomic ratio of C/(Al + Ti) on the surface to quantify the content of adsorbed carbon-rich organics [28,30].

First, the effect of LT on the chemical composition of the surfaces without cleaning will be considered. To make differences in the chemical composition of the surface visible, changes of relevant compounds for the reference and the uncleaned structured surface are summarized in Figure 5. The change in polar compounds on the surface before and after LT was very little and therefore negligible, the results are shown in detail in the appendix (see Appendix A, Table A1).

The change in wetting behavior after laser structuring and storage of metals was demonstrated in earlier studies [27–32], revealing that laser treatment leads to removal of contaminations such as organic groups at the surface resulting in a lower C/Al ratio [27–29]. For the current system, the ratio C/(Al + Ti) was used to illustrate the cleaning effect of the laser treatment (see Figure 5a). Interestingly, the Al concentration at the surface increases after the laser structuring (see Appendix A Tables 3 and A1) indicating enrichment of $Al^{3+}$ in the top layers of the Ti6Al4V alloy. Al has a higher ablation threshold than Ti [60], which leads to different ablation rates and a different composition of the surface after LT. The higher portion of Al on the surface leads to a decrease of the C/(Al + Ti) ratio, which could be misinterpreted as a pronounced decrease of carbon on the surface. Looking at the total carbon concentration at the surface in Figure 5b only a small decrease is caused by the laser structuring (22.7% vs. 21.2%). However, this is a rather small change compared to other studies which might be correlated with the different pretreatment of the samples. As can be seen in Table 1, chemical solvents are often used before LT, which initially can saturate the surface with hydrocarbons, for example. Furthermore, the specimens in this study are polished to a bright material, contrary to all other studies listed in Table 1.

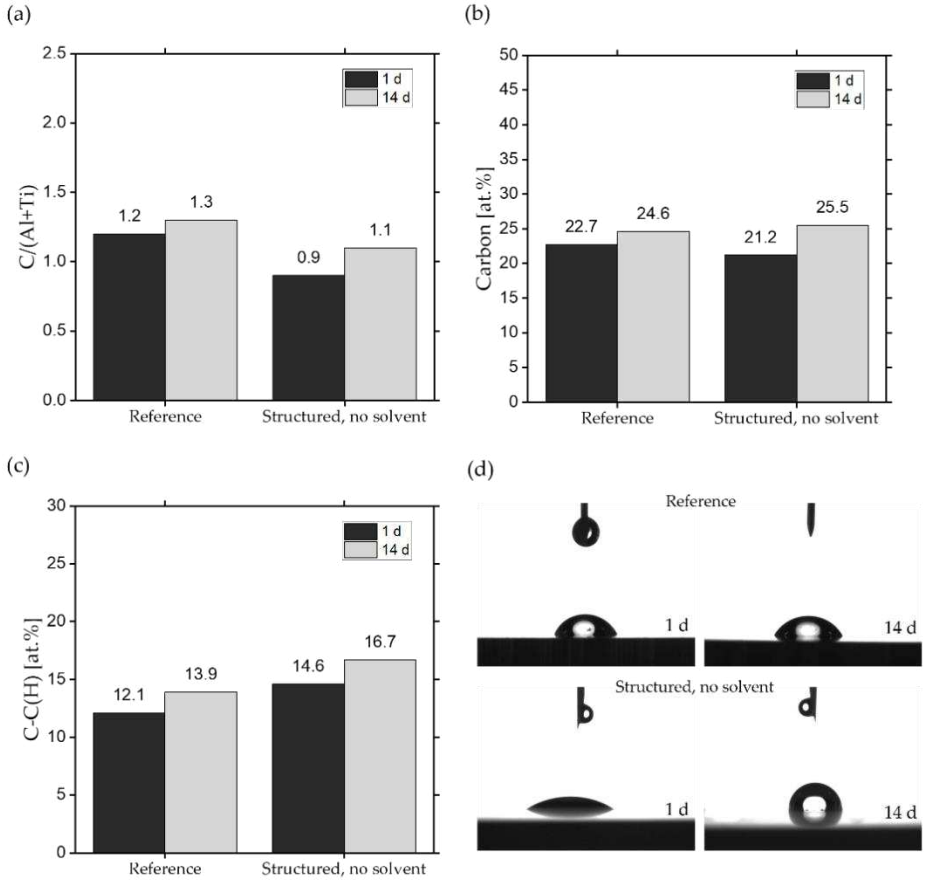



**Figure 5.** Comparison of the carbon content for the uncleaned structured surface and reference with exemplary images of dispensed droplets 1 and 14 days after storage. XPS data are shown for the (**a**) atomic ratio of C/(Al + Ti), (**b**) atomic carbon content and (**c**) atomic amount of C–C, C–H groups at 284.8 eV. Exemplary images of dispensed droplets on reference and structured surfaces without cleaning are shown in (**d**).

We assume that the main amount of contaminations had already been removed by the polishing process. Consequently, the resulting level of the carbon content on the surface of the reference and structured uncleaned surface after 1 day of storage in ambient air is quite comparable. Looking at the different contributions in the C 1s signal even an increase in the C–C(H) content (see Figure 5c) can be observed for the laser structured sample. Bearing in mind the slightly lower total carbon concentration after laser structuring, a removal of organic groups or transformation to simpler C–C, C–H bonds is assumed (see Appendix A, Table A1). As can be seen in Figure 5c, the portion of organic groups on the reference increases over time, leading to a slight increase of the SCA on the reference from 1 to 14 days after storage. This confirms the role of the organic groups on the formation of the SCA.

**Table 3.** Comparison of the relative amount of $Al^0$, $Al^{3+}$ and $Ti^0$, $Ti^{4+}$ on the surface of reference and structured surface without cleaning after 1 day of storage.

| Specimens | $Al^0$ (at. %) | $Al^{3+}$ (at. %) | $Ti^0$ (at. %) | $Ti^{4+}$ (at. %) |
|---|---|---|---|---|
| Reference | 0.7 | 3.2 | 0.7 | 15.2 |
| Structured (no solvent) | 0.7 | 8.8 | 1.0 | 14.2 |

Table 3 indicates the formation of newly formed oxide, especially of alumina, compared to the reference due to the laser irradiation and exposure to air. It is known that the freshly formed titanium and aluminum oxide layers provide a large amount of unsaturated titanium, aluminum and oxygen,

respectively. These oxide surfaces compounds function as Lewis acid and base sites, respectively, and are directly related to a highly hydrophilic surface due to a highly polar surface free energy [61,62]. In the following, hydroxylation of the surface took place very fast after laser irradiation due to the adsorption and subsequent dissociation of water molecules to the unsaturated elements ($Al^{3+}$, $Ti^{4+}$) from moisture in the ambient air. The reactivity with water decreases at the Lewis sites [27,61,63–65]. Therefore, we assume that the hydrophilic behavior of the structured sample without cleaning after 1 day of storage (see Figure 2) can be mainly explained by the higher quantity of unsaturated elements e.g., $Al^{3+}$ content. Obviously, the immediate hydroxylation and the changed roughness of the surface also affect the resulting SCA after 1 day of storage. The impact on the surface roughness is well investigated and commonly the theories of Wenzel and Cassie-Baxter are applied to explain a full or partially wetted surface [66,67]. Therefore, the wetting state after laser irradiation can be characterized as wetting according to Wenzel's theory.

For the subsequent gradual change of the wetting state over time on a structured surface (see SCAs of structured surface without cleaning in Figure 2), the adsorption of organic groups from ambient air was mentioned as the relevant phenomenon [30]. Especially the amount of alkylic groups, which are an essential part of almost all organic molecules, are supposed to evoke a more hydrophobic behavior, due to the intrinsic non-polar character. Whereas, pre-adsorbed hydroxyl groups act as primary binding sites and enable the chemisorption of non-polar groups. The rise of the amount of organic groups is indicated by the increase of the atomic content of C–C(H) from 14.6 (at.%) to 16.7 (at.%) and the atomic ratio of C/(Al + Ti) from 0.9 to 1.1 on the structured surface from 1 to 14 days of storage (see Figure 5). This leads to a transition of the wetting state and confirms the assumption in [30]. Despite the unchanged roughness of the structured sample, the surface is increasingly poorly wetted over time (see Figure 2) and the wetting state can be characterized as a partially wetted surface according to Cassis-Baxter. The adsorption of hydrocarbons can last for a long period of time depending on the storage conditions [28,29]. It is known that this increase in SCA can last for dozens of days when the samples are stored in air. This explains that the SCAs in this study are still increased even after 7 days of storage in ambient air (see Figure 2). The findings help to understand the effect of cleaning with solvents on the aging process of structured surfaces.

All structured surfaces cleaned in the ultrasonic bath show deviations in the C 1s spectra compared to the uncleaned structured surface (see Appendix B, Figures A1–A7 for C 1s high resolution spectra of all samples in the appendix). This concerns, in particular, the portion of C–C(H), the total amount of atomic carbon and the C/(Al + Ti) atomic ratio, as can be seen from the quantification data for C, Al and Ti in Figure 6. At first, it is noticeable that all cleaned surfaces provide more carbon, indicating that residuals of the cleaning solvents remain on the surface after drying, even with highly volatile fluids. Moreover, the deconvolution of the C 1s spectra revealed an uptake of carbon-rich compounds on the surface for all structured samples after 14 days, with the exception of the samples cleaned with hexane, which only shows little change. In this study, the C/(Al + Ti) ratio can be used to determine the amount of adsorbed organic groups over time for all structured surfaces, since the Al and Ti amount is rather stable (see Appendix A, Table A1). The XPS results correlate directly with the wetting properties of structured surfaces and confirm the increasing SCAs after 14 days of storage (Figure 2), due to the enrichment of carbon-rich compounds. Most striking is the cleaning with alcohols (ethanol, isopropanol), which shows a switch of wetting properties from super hydrophilic after one day to a hydrophilic or nearly hydrophobic wetting after 14 days of storage, respectively. We assume that the significant lower SCAs on alcohol-cleaned structured surfaces after one day is due to the fundamental components of $OH^-$ groups in alcohols that remain on the structured surface after drying. $OH^-$ groups referred as high polar compounds and cause an increase of van der Waals forces and hydrogen bond of $OH^-$ and $H_2O$ [68–70]. Based on the XPS data, these groups cannot be clearly distinguished from the organic components as mentioned above. Since alcohols are also hydrocarbons, residues of the alcohols are also detected in XPS analysis. But $OH^-$ groups can only be found in the applied alcohols and all other molecules (H, O, $CH_3$) are also components of the other solvents used (see Table 2),

thus confirming this thesis. It can be assumed that after cleaning, a nanometer-thick layer of alcohol molecules remains on the structured surface which induces super hydrophilic wetting properties due to the hydroxyl groups which form hydrogen bonds with water molecules. This mechanism is shown systematically in Figure 7a. Acetone and water have basically no $OH^-$ groups in their chemical composition. Therefore, the cleaning of the structured surfaces in both solvents shows relatively similar SCAs compared to the uncleaned structured sample after 1 day of storage. After 14 days of storage, the structures cleaned in alcohols change their wetting behavior towards a poorer wetting which can be attributed to the bonding of hydrocarbons, carboxylic acids, and similar compounds from ambient air to the $OH^-$ groups of the alcohols. Thus, the surface is covered with atmospheric carbon-rich organic molecules which replace the water and bind to the hydroxylic groups on the surface (Figure 7b). This aligns with the theory that hydroxylation of structured surfaces, through the reaction of coordinatively unsaturated metal ions (e.g., $Al^{3+}$) with water, is necessary to create binding sites for hydrocarbons from the air [28,30,71]. The structured surfaces cleaned in pure water or acetone are also still reactive after cleaning and can adsorb organic compounds due to the mentioned process, which is represented by the rise of carbon groups for both in Figure 6. Whereas the SCAs for the pure water and the acetone cleaned sample after 14 days of storage do not correspond with the SCA of the uncleaned structured surface.

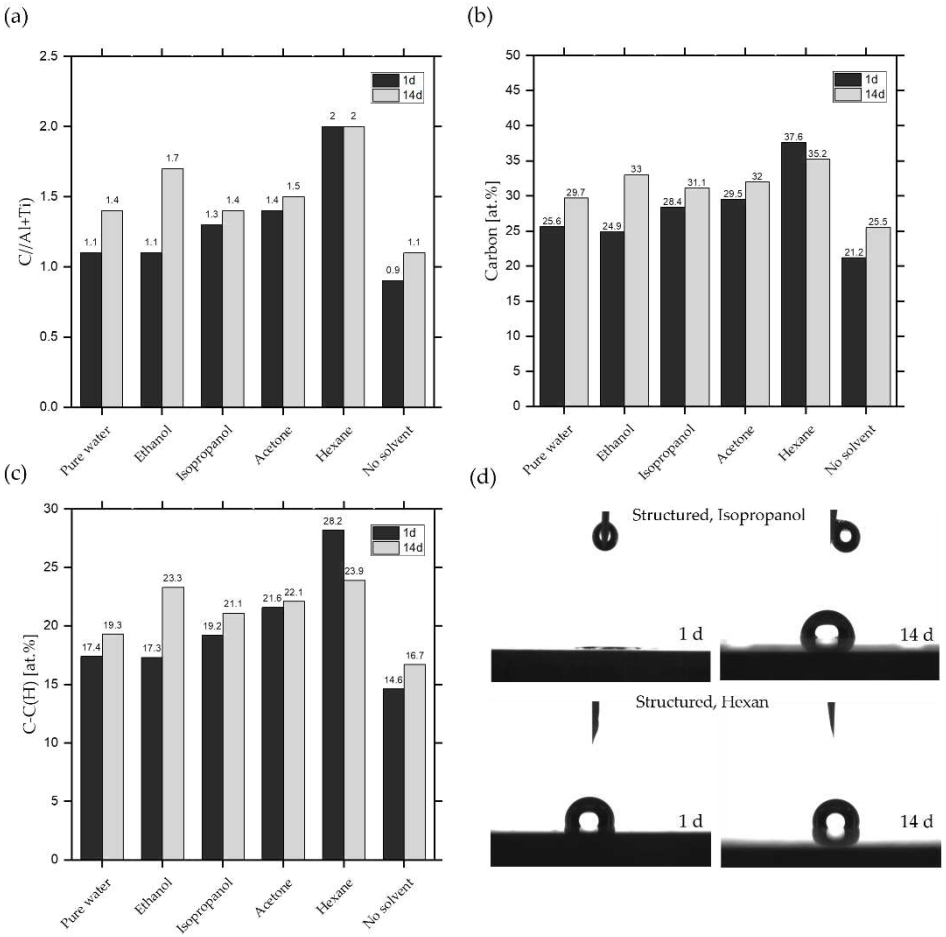



**Figure 6.** Comparison of the carbon content for structured surfaces and exemplary images of dispensed droplets for 1 and 14 days of storage. Structured surfaces are cleaned with different solvents and depicted in comparison to the uncleaned structured surface. XPS data are shown for the (**a**) atomic ratio C/(Al + Ti), (**b**) atomic total carbon content and (**c**) atomic amount of C–C(H) groups. Exemplary images of dispensed droplets on a structured surface cleaned in isopropanol and hexane for 1 and 14 days are shown in (**d**), respectively.

The carbon amounts in Figure 6 alone cannot justify this behavior, since no clear correlation between the amount of C–C(H) groups and maximum SCAs caused by pure water or acetone compared to the uncleaned surface can be established. The adsorption of organic compounds from ambient air after laser irradiation is a complex phenomenon due to the huge diversity of molecules and groups occurring in ambient air, which results in an even more manifold chemical composition of cleaned surfaces. It must be assumed that residues from cleaning in water or acetone either affect the adsorption of organic groups or the residues themselves affect the SCA measurement. But the relative atomic carbon amount does not reach the same level of adsorbed non-polar groups compared to the cleaning with hexane. Organic compounds achieved from the ambient air are mostly medium or short-chain alkyls [30,72,73], which explains the lower level of C–C(H) in Figure 6c and the lower SCAs in comparison to the hexane-cleaned samples.

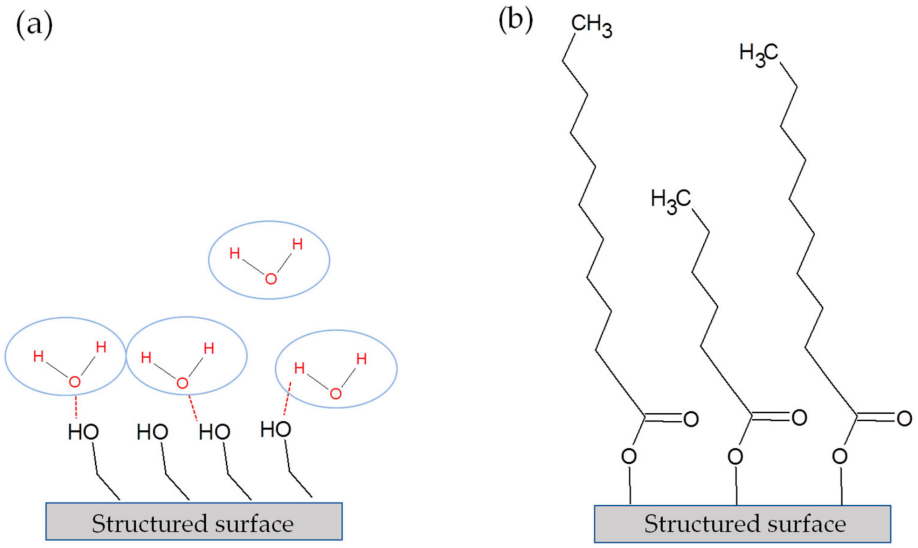



**Figure 7.** Exemplary schematic illustration of the adsorption of organic molecules on ethanol cleaned structured surface. (**a**) Structured surface immediately after cleaning. (**b**) Structured surface after a period of 14 days after cleaning.

Hexane leads to the highest SCA values of all cleaning solvents containing non-polar groups and essentially results in the highest obtained SCAs. Hexane belongs to the long-chained alkanes and therefore shows high C–C(H) values in the XPS data in Figure 6c. Whereas hexane is a highly volatile liquid, the hydrocarbons appear to accumulate on the surface and form a permanent bond. The structured surface becomes saturated with carbon-rich, non-polar molecules which ultimately leads to a hydrophobic wetting state. The XPS results confirm the theory, showing an immediate high content of carbon on the surface, only with a minor change in two weeks. Similar behavior of the wetting properties of structured surfaces was observed in literature when structured surfaces were brought into an organic rich atmosphere. The surfaces showed the highest percentage of C–C(H) groups and the highest C/Al ratio after a short time [30]. The investigated structured surfaces in this study that were cleaned with hexane display a very similar behavior and are the ones with the highest percentage of carbon-rich compounds on the surface, reflected in the amount of C–C(H) and the C/(Al + Ti) ratio, compared to all other cleaning agents (see Figure 6a,c). After 14 days of storage, the carbonaceous content on the surface did not change significantly, which can be explained by the saturation of all binding sites on the metallic surface.

## 4. Conclusions

Static contact angle measurement (SCA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis were carried out to clarify the role of different chemical solvents on the wetting behavior of femtosecond laser structured Ti6Al4V surfaces. The topography of the resulting surfaces was characterized by scanning electron microscope (SEM) and surface area roughness via confocal laser scanning microscopy (CLSM). The findings can be summarized as follows:

- The wetting behavior of laser structured surfaces clearly depends on the used cleaning solvent.
- Alcohols possess $OH^-$ groups that affect the composition of structured surfaces and evoke a temporary hydrophilic behavior after laser treatment.
- The cleaning in hexane provides the highest SCAs after laser treatment within 14 days after laser treatment due to the initial adsorption of long-chained hydrocarbons.
- The cleaning of the surfaces after laser irradiation plays a major role in the formation of the SCA. Thus, SCAs should only be compared to each other where identical post-processing methods have been applied.
- The effect of cleaning with different solvents and adsorption of carbon on the formation of the SCA should be considered for all correlations between surface and secondary effects.

This study confirms the assumptions from the literature on the adsorption of organic molecules on laser-structured surfaces and provides information on the significant effect of cleaning solvents on the ageing process of the surfaces. Future studies should investigate the effect of chemical solvents under different storage conditions and consider the complete saturation of the surface after a long period of storage. An analysis of the advancing or receding contact angle should also be performed with differently cleaned samples over time.

**Author Contributions:** Conceptualization, G.S.; Data curation, G.S. and S.B.; Investigation, G.S. and S.B.; Methodology, G.S., C.P., S.B. and H.S.; Resources, H.S.; Supervision, H.S.; Visualization, G.S., C.P. and S.B.; Writing—original draft, G.S., C.P. and S.B.; Writing—review & editing, H.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This study is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) [grant number SFB 1270/1-299150580]. This work was supported by the Federal Ministry of Education and Research [funding code 03WKCU6B; Innovative Regional Growth Cores "MikroLas" which is part of the initiative "Entrepreneurial Regions"—"The BMBF Innovation Initiative for the New German Länder"] and the German Research Foundation [grant number INST 264/124-1 FUGG]. We also acknowledge financial support by the DFG and the University Rostock within the funding program Open Access Publishing.

**Acknowledgments:** The authors thank M. Frank and A. Springer ("Elektronenmikroskopisches Zentrum", Rostock) for SEM-Imaging.

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

## Abbreviations

| | |
|---|---|
| LT | laser treatment |
| SCA | static contact angle |
| US | ultrasonic bath |

## Appendix A

**Table A1.** Detailed summary of the XPS quantification data.

| | | Structured | | | | | | | | | | | | Reference | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Cleaning** | **Pure Water** | | **Ethanol** | | **Acetone** | | **Isopropanol** | | **Hexane** | | **No Solvent** | | **No Solvent** | |
| | Time of storage (days) | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 |
| Al 2p | $Al^{3+}$ (at.%) | 8.05 | 8.21 | 8.38 | 7.54 | 8.05 | 7.77 | 7.95 | 7.79 | 6.81 | 7.06 | 8.83 | 8.65 | 3.15 | 3.08 |
| | $Al^{0}$ (at.%) | 0.61 | 0.69 | 0.66 | 0.42 | 0.53 | 0.5 | 0.61 | 0.4 | 0.59 | 0.5 | 0.65 | 0.59 | 0.69 | 0.66 |
| | Al Total (at.%) | 8.66 | 8.9 | 9.04 | 7.96 | 8.58 | 8.27 | 8.56 | 8.19 | 7.4 | 7.56 | 9.48 | 9.24 | 3.84 | 3.74 |
| C 1s | C–C/C– (at.%) | 17.36 | 19.32 | 17.25 | 23.26 | 19.19 | 21.11 | 21.61 | 22.1 | 28.19 | 23.94 | 14.56 | 16.66 | 12.1 | 13.95 |
| | –C–OH (at.%) | 4.72 | 5.27 | 4.24 | 5.14 | 5.96 | 5.66 | 4.34 | 5.3 | 4.29 | 4.42 | 3.9 | 4.81 | 3.56 | 3.75 |
| | –C=O (at.%) | 0.88 | 1.45 | 1.14 | 1.5 | 1.13 | 1.47 | 1.3 | 1.79 | 2.25 | 2.82 | 0.69 | 1.23 | 1.83 | 1.75 |
| | O=CO– (at.%) | 2.46 | 3.56 | 2.25 | 3.09 | 2.1 | 2.84 | 2.26 | 2.81 | 2.91 | 4.02 | 2.01 | 2.83 | 5.24 | 5.1 |
| | Pi–Pi (at.%) | 0.19 | 0.05 | 0.01 | 0 | 0 | 0.05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | C Total (at.%) | 25.61 | 29.65 | 24.89 | 32.99 | 28.38 | 31.13 | 29.51 | 32.00 | 37.64 | 35.20 | 21.16 | 25.53 | 22.73 | 24.55 |
| O 1s | $TiO_2$ (at.%) | 31.2 | 27.83 | 31.75 | 27.5 | 29.22 | 27.38 | 30.2 | 27.25 | 25.73 | 25.74 | 33.07 | 30.8 | 34.21 | 32.35 |
| | $Al_2O_3$/C=O (at.%) | 9.67 | 10.34 | 10.04 | 9.09 | 10.06 | 9.02 | 8.98 | 8.79 | 9.41 | 9.35 | 10.27 | 10.45 | 9.14 | 9.02 |
| | O–C/OH– (at.%) | 8.43 | 9.26 | 8.03 | 8.62 | 8.19 | 8.19 | 7.71 | 7.83 | 6.9 | 9.42 | 8.63 | 8.59 | 11.35 | 11.36 |
| | C–O–C/C–OH (at.%) | 2.25 | 2.13 | 2.19 | 2,25 | 2.1 | 2.12 | 1.94 | 2.19 | 1.43 | 2.33 | 2.26 | 1.98 | 2.82 | 3.17 |
| | O Total (at.%) | 51.55 | 49.56 | 52.01 | 47.46 | 49.57 | 46.71 | 48.83 | 46.06 | 43.47 | 46.84 | 54.23 | 51.82 | 57.52 | 55.9 |
| Ti 2p | $Ti^{4+}$ (at.%) | 13.4 | 11.42 | 13.24 | 11.04 | 12.53 | 13.13 | 12.35 | 12.98 | 10.61 | 9.71 | 14.18 | 12.78 | 15.19 | 15.07 |
| | $Ti^{0}$ (at.%) | 0.77 | 0.49 | 0.82 | 0.53 | 0.93 | 0.77 | 0.74 | 0.78 | 0.87 | 0.67 | 0.95 | 0.63 | 0.72 | 0.73 |
| | Ti Total (at.%) | 14.17 | 11.91 | 14.06 | 11.57 | 13.46 | 13.9 | 13.09 | 13.76 | 11.48 | 10.38 | 15.13 | 13.41 | 15.91 | 15.8 |

## Appendix B

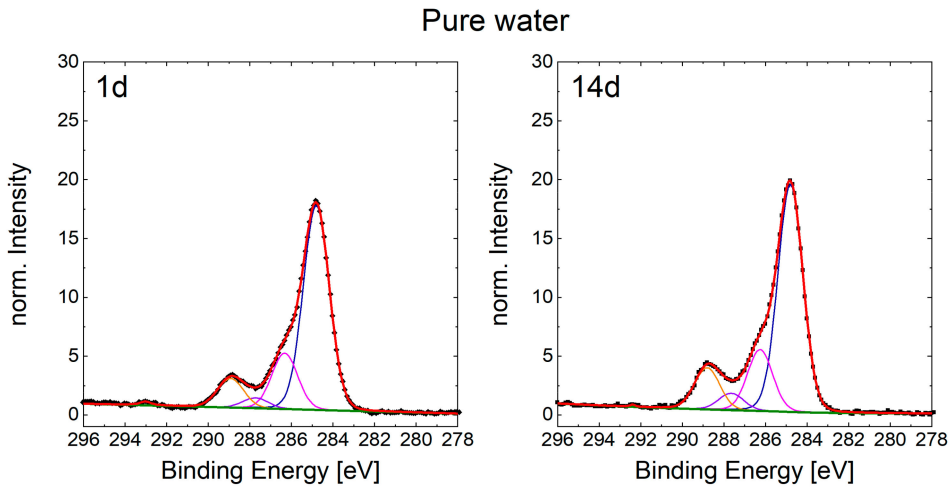



**Figure A1.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after cleaning with pure water.

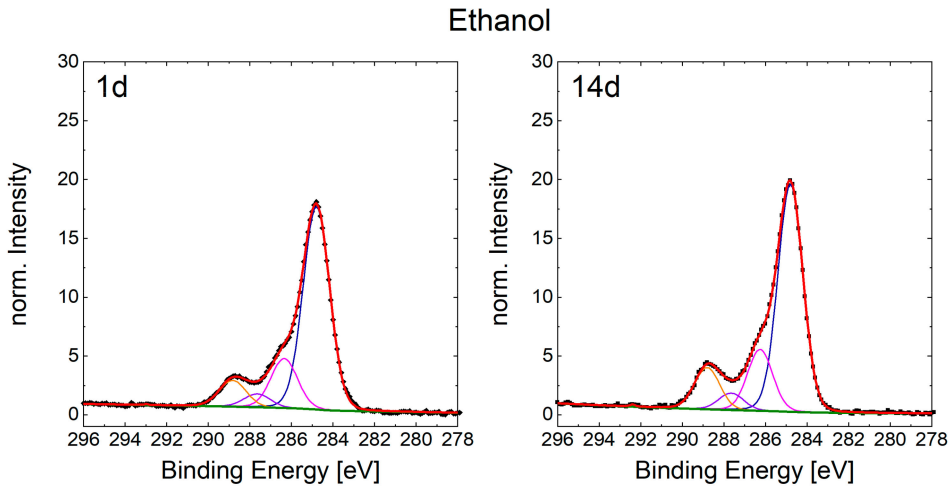



**Figure A2.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after cleaning with ethanol.

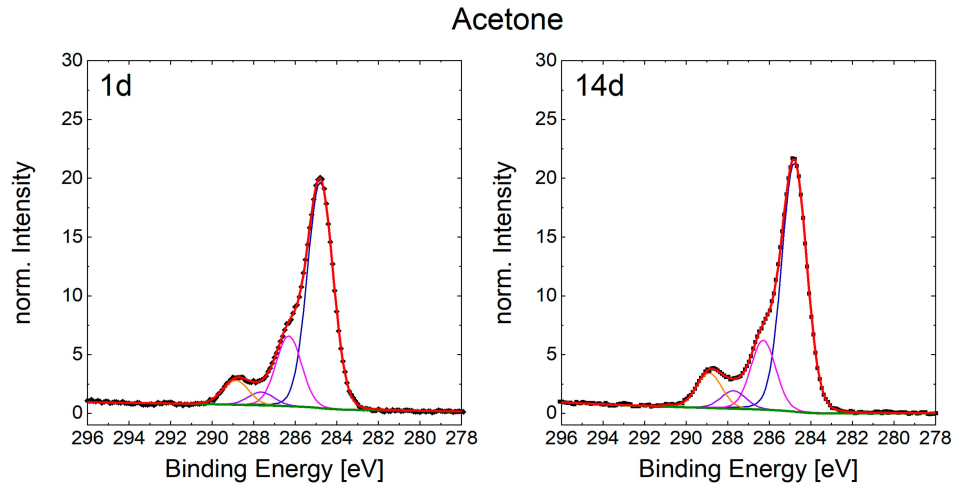



**Figure A3.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after cleaning with acetone.

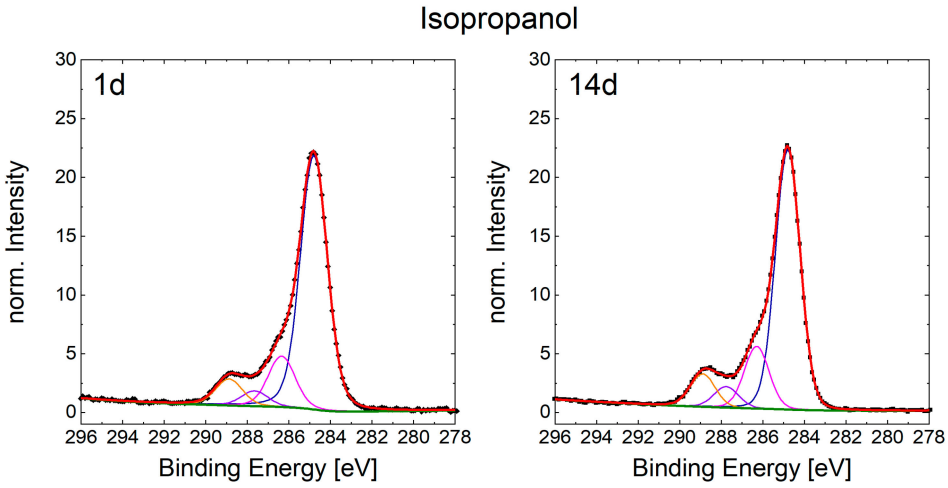



**Figure A4.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after cleaning with isopropanol.

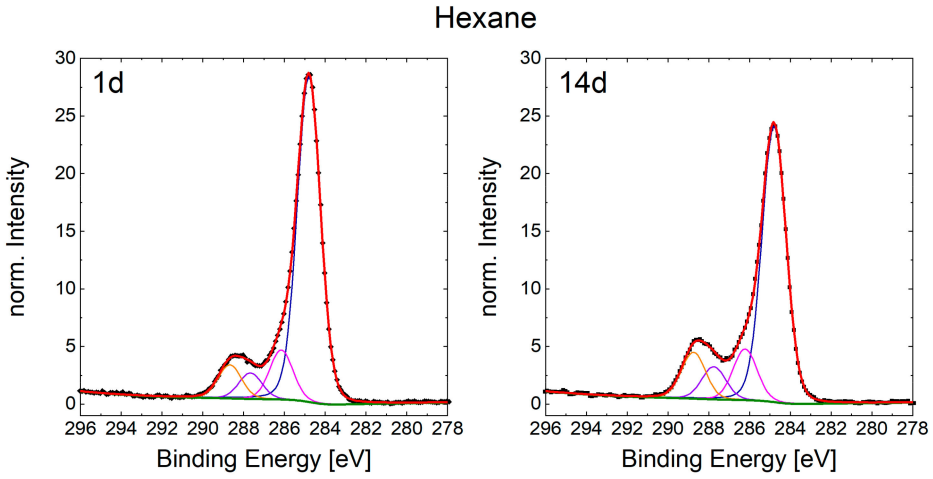



**Figure A5.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after cleaning with hexan.

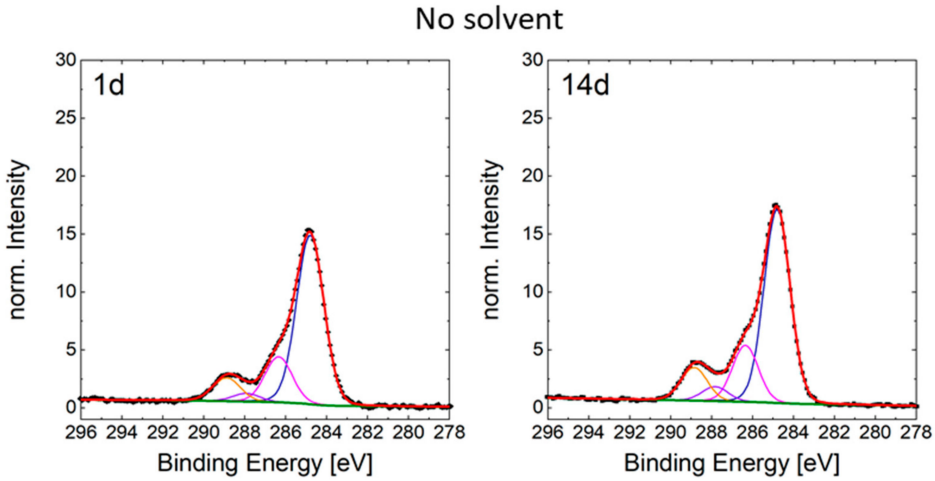



**Figure A6.** C 1s spectra of structured sample 1 and 14 days after preparation. No solvent was used for cleaning.

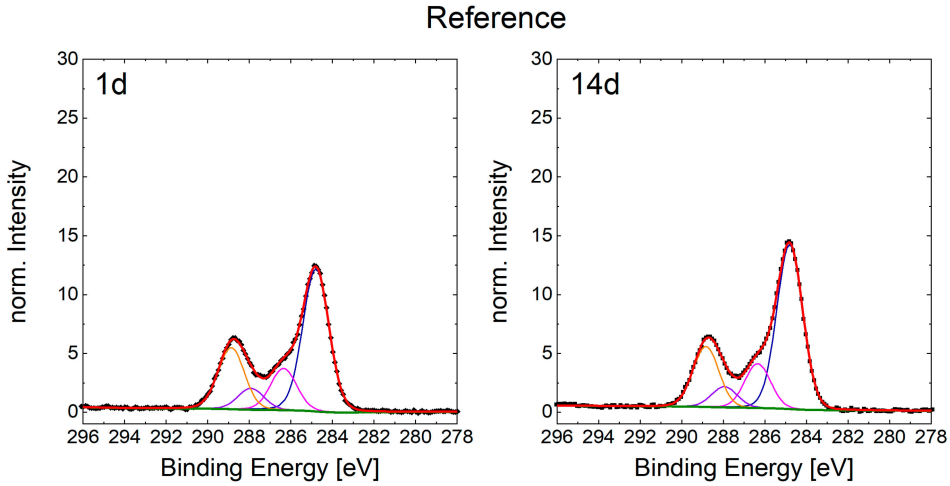



**Figure A7.** C 1s spectra of unstructured sample 1 and 14 days after preparation. No solvent was used for cleaning.

## References


1. Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**, *202*, 1–8. [CrossRef]
2. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857–1860. [CrossRef]
3. Gao, X.; Jiang, L. Water-repellent legs of water striders. *Nature* **2004**, *432*, 36. [CrossRef] [PubMed]
4. Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter* **2007**, *3*, 178–182. [CrossRef]
5. Shin, S.; Seo, J.; Han, H.; Kang, S.; Kim, H.; Lee, T. Bio-inspired extreme wetting surfaces for biomedical applications. *Materials* **2016**, *9*, 116. [CrossRef]
6. Parkin, I.P.; Palgrave, R.G. Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1689. [CrossRef]
7. Ganesh, V.A.; Raut, H.K.; Nair, A.S.; Ramakrishna, S. A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16304. [CrossRef]
8. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Ice friction: The effects of surface roughness, structure, and hydrophobicity. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 24303. [CrossRef]
9. Boinovich, L.B.; Emelyanenko, A.M.; Modestov, A.D.; Domantovsky, A.G.; Emelyanenko, K.A. Synergistic Effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19500–19508. [CrossRef]
10. Chaudhari, A.A.; Coppage-Gross, J.; Rangan, K.K.; Onyilo, V.C.; Sudarshan, T.S.; Singh, S.R.; Pillai, S.R. Multifunctionally modified superhydrophobic aluminum and fabric surfaces with reduced gram-negative and gram-positive bacterial attachment: A possible approach for self-cleaning aircraft and crew cabin surfaces. *Mater. Manuf. Process.* **2016**, *31*, 1156–1161. [CrossRef]
11. Linklater, D.P.; Juodkazis, S.; Crawford, R.J.; Ivanova, E.P.; Crawford, R. Mechanical inactivation of Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa by titanium substrata with hierarchical surface structures. *Materialia* **2019**, *5*, 100197. [CrossRef]
12. Ivanova, E.P.; Linklater, D.P.; Werner, M.; Baulin, V.A.; Xu, X.; Vrancken, N.; Rubanov, S.; Hanssen, E.; Wandiyanto, J.; Truong, V.K.; et al. The multi-faceted mechano-bactericidal mechanism of nanostructured surfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2020**, *117*, 12598–12605. [CrossRef]
13. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 33103. [CrossRef]
14. Hwang, T.Y.; Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Enhanced efficiency of solar-driven thermoelectric generator with femtosecond laser-textured metals. *Opt. Express* **2011**, *19*, A824–A829. [CrossRef] [PubMed]

15. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7272–7280. [CrossRef]
16. Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond laser nano/micro textured Ti6Al4V surfaces-effect on wetting and MG-63 cell adhesion. *Materials* **2019**, *12*, 2210. [CrossRef]
17. Oliveira, V.; Ausset, S.; Vilar, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7556–7560. [CrossRef]
18. Moradi, S.; Kamal, S.; Englezos, P.; Hatzikiriakos, S.G. Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: Effects of laser parameters on superhydrophobicity. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 415302. [CrossRef]
19. Schnell, G.; Duenow, U.; Seitz, H. Effect of laser pulse overlap and scanning line overlap on femtosecond laser-structured Ti6Al4V surfaces. *Materials* **2020**, *13*, 969. [CrossRef]
20. Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-dependent anisotropic wetting behavior of deterministic structures of different strut widths on Ti6Al4V. *Metals* **2019**, *9*, 938. [CrossRef]
21. Wang, C.; Hu, H.; Li, Z.; Shen, Y.; Xu, Y.; Zhang, G.; Zeng, X.; Deng, J.; Zhao, S.; Ren, T.; et al. Enhanced osseointegration of titanium alloy implants with laser microgrooved surfaces and graphene oxide coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 39470–39483. [CrossRef] [PubMed]
22. Rukosuyev, M.V.; Lee, J.; Cho, S.J.; Lim, G.; Jun, M.B.G. One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 411–417. [CrossRef]
23. Schlie, S.; Fadeeva, E.; Koch, J.; Ngezahayo, A.; Chichkov, B.N. Femtosecond laser fabricated spike structures for selective control of cellular behavior. *J. Biomater. Appl.* **2010**, *25*, 217–233. [CrossRef] [PubMed]
24. Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Ngezahayo, A.; Chichkov, B.N. The hydrophobic properties of femtosecond laser fabricated spike structures and their effects on cell proliferation. *Phys. Status Solidi (a)* **2009**, *206*, 1348–1351. [CrossRef]
25. Guan, Y.C.; Luo, F.F.; Lim, G.C.; Hong, M.H.; Zheng, H.Y.; Qi, B. Fabrication of metallic surfaces with long-term superhydrophilic property using one-stop laser method. *Mater. Des.* **2015**, *78*, 19–24. [CrossRef]
26. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 4821–4827. [CrossRef]
27. Cardoso, J.T.; Garcia-Girón, A.; Romano, J.M.; Huerta-Murillo, D.; Jagdheesh, R.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Influence of ambient conditions on the evolution of wettability properties of an IR-, ns-laser textured aluminium alloy. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39617–39627. [CrossRef]
28. Jagdheesh, R.; Diaz, M.; Ocaña, J.L. Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 72933–72941. [CrossRef]
29. Huerta-Murillo, D.; García-Girón, A.; Romano, J.M.; Cardoso, J.T.; Cordovilla, F.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Wettability modification of laser-fabricated hierarchical surface structures in Ti6Al4V titanium alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *463*, 838–846. [CrossRef]
30. Long, J.; Zhong, M.; Zhang, H.; Fan, P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *441*, 1–9. [CrossRef]
31. Jagdheesh, R.; Diaz, M.; Marimuthu, S.; Ocaña, J.L. Hybrid laser and vacuum process for rapid ultrahydrophobic Ti6Al4 V surface formation. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *471*, 759–766. [CrossRef]
32. Yang, Z.; Liu, X.; Tian, Y. Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 268–277. [CrossRef] [PubMed]
33. Takeda, S.; Fukawa, M.; Hayashi, Y.; Matsumoto, K. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films. *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 220–224. [CrossRef]
34. Jagdheesh, R.; Pathiraj, B.; Karatay, E.; Römer, G.R.B.E.; Huis in't Veld, A.J. Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 8464–8469. [CrossRef]
35. Bizi-Bandoki, P.; Valette, S.; Audouard, E.; Benayoun, S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *273*, 399–407. [CrossRef]
36. Lee, B.E.J.; Exir, H.; Weck, A.; Grandfield, K. Characterization and evaluation of femtosecond laser-induced sub-micron periodic structures generated on titanium to improve osseointegration of implants. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *441*, 1034–1042. [CrossRef]
37. Cunha, A.; Serro, A.P.; Oliveira, V.; Almeida, A.; Vilar, R.; Durrieu, M.-C. Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti6Al4V surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *265*, 688–696. [CrossRef]

38. May, A.; Agarwal, N.; Lee, J.; Lambert, M.; Akkan, C.K.; Nothdurft, F.P.; Aktas, O.C. Laser induced anisotropic wetting on Ti6Al4V surfaces. *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 21–24. [CrossRef]
39. Bizi-Bandoki, P.; Benayoun, S.; Valette, S.; Beaugiraud, B.; Audouard, E. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5213–5218. [CrossRef]
40. Lu, J.; Huang, T.; Liu, Z.; Zhang, X.; Xiao, R. Long-term wettability of titanium surfaces by combined femtosecond laser micro/nano structuring and chemical treatments. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *459*, 257–262. [CrossRef]
41. He, A.; Liu, W.; Xue, W.; Yang, H.; Cao, Y. Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 120–125. [CrossRef]
42. Milles, S.; Voisiat, B.; Nitschke, M.; Lasagni, A.F. Influence of roughness achieved by periodic structures on the wettability of aluminum using direct laser writing and direct laser interference patterning technology. *J. Mater. Process. Technol.* **2019**, *270*, 142–151. [CrossRef]
43. Zupančič, M.; Može, M.; Gregorčič, P.; Golobič, I. Nanosecond laser texturing of uniformly and non-uniformly wettable micro structured metal surfaces for enhanced boiling heat transfer. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *399*, 480–490. [CrossRef]
44. DIN EN ISO 10993-5:2009-10. *Biologische Beurteilung von Medizinprodukten – Teil-5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität (ISO_10993-5:2009)*; Deutsche Fassung EN_ISO_10993-5:2009; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2009.
45. Fadeeva, E.; Deiwick, A.; Chichkov, B.; Schlie-Wolter, S. Impact of laser-structured biomaterial interfaces on guided cell responses. *Interface Focus* **2014**, *4*, 20130048. [CrossRef]
46. Ranella, A.; Barberoglou, M.; Bakogianni, S.; Fotakis, C.; Stratakis, E. Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures. *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 2711–2720. [CrossRef]
47. Scofield, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129–137. [CrossRef]
48. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407. [CrossRef]
49. Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Tognoni, E.; Benedetti, P.A. Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1518. [CrossRef]
50. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898. [CrossRef]
51. Plomp, A.J.; Su, D.S.; de Jong, K.P.; Bitter, J.H. On the Nature of Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Nanofibers and Their Role for Platinum Deposition—An XPS and Titration Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9865–9869. [CrossRef]
52. Wulser, K.W.; Langell, M.A. Carboxylic acid adsorption on NiO(100) characterized by X-ray photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopies. *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 39–50. [CrossRef]
53. Buchholz, M. *UHV-FTIRS-Untersuchungen an einkristallinen Oxidoberflächen*; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, Germany, 2013.
54. Strohmeier, B.R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. *Surf. Interface Anal.* **1990**, *15*, 51–56. [CrossRef]
55. Carlson, T.A.; McGuire, G.E. Study of the x-ray photoelectron spectrum of tungsten—Tungsten oxide as a function of thickness of the surface oxide layer. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, *1*, 161–168. [CrossRef]
56. Giovambattista, N.; Debenedetti, P.G.; Rossky, P.J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9581–9587. [CrossRef]
57. Wang, Z.K.; Zheng, H.Y.; Lim, C.P.; Lam, Y.C. Polymer hydrophilicity and hydrophobicity induced by femtosecond laser direct irradiation. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 111110. [CrossRef]
58. Lai, J.; Sunderland, B.; Xue, J.; Yan, S.; Zhao, W.; Folkard, M.; Michael, B.D.; Wang, Y. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 3375–3379. [CrossRef]

59. Pandiyaraj, K.N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R.R.; Gao, C. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3965–3971. [CrossRef]
60. Mildner, J.; Sarpe, C.; Götte, N.; Wollenhaupt, M.; Baumert, T. Emission signal enhancement of laser ablation of metals (aluminum and titanium) by time delayed femtosecond double pulses from femtoseconds to nanoseconds. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *302*, 291–298. [CrossRef]
61. Gentleman, M.M.; Ruud, J.A. Role of hydroxyls in oxide wettability. *Langmuir* **2010**, *26*, 1408–1411. [CrossRef]
62. Van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir* **1988**, *4*, 884–891. [CrossRef]
63. Eng, P.J.; Trainor, T.P.; Brown, G.E., Jr.; Waychunas, G.A.; Newville, M.; Sutton, S.R.; Rivers, M.L. Structure of the hydrated alpha-Al(2)O(3) (0001) surface. *Science* **2000**, *288*, 1029–1033. [CrossRef] [PubMed]
64. Van den Brand, J.; van Gils, S.; Beentjes, P.C.J.; Terryn, H.; de Wit, J.H.W. Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 465–474. [CrossRef]
65. Tong, S.R.; Wu, L.Y.; Ge, M.F.; Wang, W.G.; Pu, Z.F. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on $\alpha$-Al2O3 at different relative humidities. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 7561–7574. [CrossRef]
66. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994. [CrossRef]
67. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546. [CrossRef]
68. Yu, J.; Zhao, X.; Yu, J.C.; Zhong, G.; Han, J.; Zhao, Q. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic $TiO_2/SiO_2$ composite nanometer thin films. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 1745–1748. [CrossRef]
69. Simonsen, M.E.; Li, Z.; Søgaard, E.G. Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol–gel $TiO_2$ film. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8054–8062. [CrossRef]
70. Yu, J.; Zhao, X.; Zhao, Q.; Wang, G. Preparation and characterization of super-hydrophilic porous $TiO_2$ coating films. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *68*, 253–259. [CrossRef]
71. Balchev, I.; Minkovski, N.; Marinova, T.; Shipochka, M.; Sabotinov, N. Composition and structure characterization of aluminum after laser ablation. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *135*, 108–112. [CrossRef]
72. Dabek-Zlotorzynska, E.; McGrath, M. Determination of low-molecular-weight carboxylic acids in the ambient air and vehicle emissions: A review. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 507–518. [CrossRef]
73. Grönberg, L.; Shen, Y.; Jönsson, J.Å. Ion chromatographic determination of carboxylic in air with on-line liquid membrane pretreatment. *J. Chromatogr. A* **1993**, *655*, 207–215. [CrossRef]

© 2020 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 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

## Studie 4: Einfluss deterministischer Strukturen auf das zeitabhängige, anisotrope Benetzungsverhalten laserstrukturierter Oberflächen

Schnell, G.; Jagow, C.; Springer, A.; Frank, M.; Seitz, H. Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V. Metals **2019**, 9, 938. https://doi.org/10.3390/met9090938

Lizenz: Schnell el al., steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019).

*metals*

MDPI

*Article*

# Time-Dependent Anisotropic Wetting Behavior of Deterministic Structures of Different Strut Widths on Ti6Al4V

**Georg Schnell [1,*], Christopher Jagow [1], Armin Springer [2], Marcus Frank [2,3] and Hermann Seitz [1,3]**

1 Microfluidics, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Justus-von-Liebig Weg 6, 18059 Rostock, Germany
2 Medical Biology and Electron Microscopy Centre, Medical Faculty, University of Rostock, Strempelstr. 14, 18057 Rostock, Germany
3 Deptartment Life, Light & Matter, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 25, 18059 Rostock, Germany
* Correspondence: georg.schnell@uni-rostock.de; Tel.: +49-381-498-9093

Received: 11 July 2019; Accepted: 24 August 2019; Published: 27 August 2019

**Abstract:** This study investigated the wetting behavior of Ti6Al4V surfaces that were groove-structured by means of femtosecond laser irradiation. The material was treated under ambient air conditions by use of a laser wavelength of 1030 nm and a pulse duration of 300 fs. Highly accurate structures with a gap width of 20 µm, a gap depth of 10 µm, and varying strut widths (1–300 µm) were generated and the contact angles in parallel and perpendicular direction were determined using sessile drop method with ultrapure water 1, 8, and 15 days after irradiation. All deterministic surfaces exhibited a pronounced contact angle change over time. The structures showed a strong anisotropic wetting behavior with a maximum contact angle aspect ratio of 2.47 at a strut width of 40 µm and a maximum difference between the parallel and perpendicular contact angle of 47.9° after 1 day.

**Keywords:** femtosecond laser; anisotropic wetting; Ti6Al4V; hydrophobic; hydrophilic; surfaces

## 1. Introduction

Nature makes use of the effect of anisotropic wetting of surfaces, as seen in rice leaves [1] or insect wings [2]. For instance, the stripe-textured butterfly wings provide a directional bias to control the resistance of motion of a droplet as it rolls off a surface. Derived from nature, this surface property is of great interest for technical applications. Potential applications include solar collectors, microreactor systems, microfluidics, membranes, lab-on-chip systems, and biosensing [3]. For such applications, the structuring of surfaces with a laser, specifically a femtosecond laser, is of particular significance. Due to the ability for creating stochastic (nano and/or micro) and highly precise deterministic structures, it is possible to initiate a desired wetting state in a rapid processing time. Additionally, the light absorption increases, which makes the technology especially useful for solar collectors [4–6]. Furthermore, the surface of solar collectors and sensors can be functionalized in a manner where water not only drips off, but also carries dust and dirt particles with it, which emphasizes the usefulness of bionic principles in technical applications.

The anisotropic wetting behavior of a surface is characterized by varying contact angles (CAs) in different directions. This behavior is often explained by an energy barrier to the movement of the contact line of the droplet due to (groove) structures [7]. This distortion causes considerable, direction-dependent deviations between the contact angles and the formation of rectangular or square-like bases of the drops. These phenomena have been considered in numerous studies, e.g., one-dimensional groove structures have already been investigated. Variations of these structures

include process-related, almost-rectangular edges and a few pillar widths on coated structures [8]. Silicon micro-hoodoo structures were fabricated to study partial wetting on deterministic structures [9]. Hydrophilic structures with constant strut widths (100 µm) and varying gap widths (hydrophobic) were applied onto a Pyrex glass substrate [10]. Quadratic shapes were manufactured, and the advancing and receding contact angles were examined [11]. Further investigations use chemical fabrication or surface coating methods to modify the wetting behavior of the surfaces. On microstructured surfaces modified with polymer brushes, it was demonstrated that the surface topography and the surface chemistry have a strong influence on the anisotropic behavior, while intermediate CAs lead to the highest drop shape anisotropy [12]. Due to process-related limitations, most studies were not able to investigate the entire range of strut widths as examined in the present study. The anisotropy of the wetting behavior on structures that have not been chemically modified has already been investigated. These microgrooved Si surfaces featured a fixed aspect ratio due to the manufacturing process, few strut width variations, and much deeper structures and therefore also wider trenches [13] compared to the present study.

Laser structuring with femtosecond lasers has rarely been used to investigate the contact angles on deterministic groove structures or grid structures. Superhydrophobic structures were applied between smooth surfaces and anisotropic droplet shapes were induced, but no trenches were created [14]. The influence of femtosecond laser radiation on groove and lattice structures was presented in a work for a few strut widths [15], but no anisotropic droplet formation was displayed. Moreover, it is known that laser structured metallic surfaces show a strong dependency on the wetting behavior with regard to time and ambient atmosphere [16–18].

The present study focuses on the wetting behavior of Ti6Al4V surfaces that were groove-structured by means of femtosecond laser irradiation. The time-dependent anisotropic wetting behavior of the deterministic structured surface was studied. The grooves featured a fixed geometry with both a constant gap width and gap depth, whereas the remaining strut width was varied across a broad range. The resulting contact angles and their time dependency were thoroughly analyzed regarding the impact of the geometrical parameters of the deterministic structure as well in terms of the change of the surface chemistry due to the laser machining.

## 2. Materials and Methods

### *2.1. Materials*

The experimental investigations were carried out with Ti6Al4V samples (1 × 1 × 0.4 cm). The plates were purchased from S + D Spezialstahl Handelsgesellschaft mbH, Stelle, Germany, and the specifications of the material complies with the requirements of AMS4911 and WL 3.7164 Part 1. In order to ensure uniform surfaces with a low roughness, the samples were polished with silicon carbide abrasive sandpaper from P320 (t1 = 4 min), P600 (t2 = 4 min), and P1200 (t3 = 8 min) grain sizes, leading to an average area surface roughness Sa of approximately 0.04 µm. Afterwards, the specimens were cleaned in an ultrasonic bath with ultrapure water for 5 min. Drying was performed with dust-free wipes and compressed air.

### *2.2. Laser Processing*

For laser structuring, a femtosecond fiber laser with an amorphous glass Yb-doped core of the type UFFL_SHG from Active Fiber Systems GmbH, Jena, Germany, was used. The applied wavelength was 1030 nm with a pulse duration of 300 fs. The laser beam was deflected by a scanner system of the type intelliSCANse from the manufacturer Scanlab GmbH, Puchheim, Germany. The beam was focused by an F-theta lens with a focal length of 163 mm, resulting in a theoretical beam diameter of 36 microns. The system enabled a repetition rate ranging from 50.3 kHz up to 18.6 MHz, with an average power of up to 60 W. The laser system is integrated in a five-axis micromachine center Microgantry GU4 (Kugler GmbH, Salem, Germany).

The structuring of all specimens took place on an area of 10 mm × 10 mm. The deterministic microstructures consisted of a parallel groove pattern with different strut widths. The structure parameters are illustrated in Figure 1. The relevant geometrical parameters were the gap depth (1), the gap width (2), and the strut width (3). Different surfaces were investigated with a strut width of 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180, 220, 260, and 300 µm at a constant gap depth of 10 µm and gap width of 20 µm. The aspect ratio of the trenches was selected according to the study of Martínez-Calderon et. al. [15] for comparison. In order to apply the microstructures to the Ti6Al4 samples, the influence of the pulse energy, the number of scan-repetitions, and the pulse overlap on the trench width and depth was investigated first. When selecting the laser parameters, special attention was paid to visible traces of melting and other undesirable phenomena (surface debris, recast layers, burrs) that could affect the results in the later contact angle study. The final laser scanning parameters are shown in Table 1.

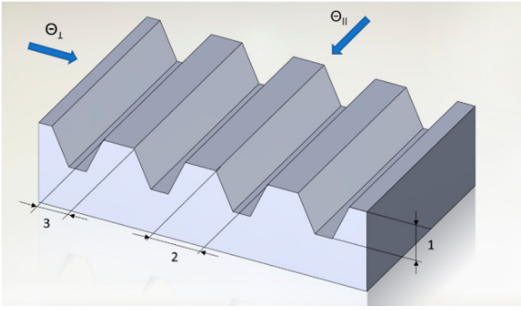



**Figure 1.** Simplistic illustration of the structure parameters and consideration of the contact angle measurement (1 = gap depth, 2 = gap width, and 3 = strut width, as well as contact angle parallel $\Theta_{||}$ and perpendicular $\Theta_{\perp}$ to the groove direction).

**Table 1.** Final laser parameter settings for processing of groove-structured surfaces with gap width of 20 µm and gap depth of 10 µm.

| Final Laser Parameter Settings | |
|---|---|
| Pulse energy (µJ) | 7 |
| Fluence in focus (J/cm$^2$) | 1.37 |
| Line overlap (%) | 50 |
| Number of overscans (-) | 310 |

### 2.3. Surface Characterization and Investigation of Wetting Properties

For the characterization of the surface structures, a confocal laser scanning microscope (CLSM) LEXT OLS 4000 and the software OLS4000 (Version 2.2.3, Olympus, Hamburg, Germany) were used. Optical magnifications of 50× and 100× were utilized, leading to scan areas of 256 µm × 256 µm and 128 µm × 128 µm, respectively. For detailed images of the laser irradiated surfaces, a scanning electron microscope (SEM) Merlin VP compact (Carl Zeiss AG, Jena, Germany) was used. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) by means of Detector XFlash 6/30, Co. (Bruker, Berlin, Germany) was used to qualitatively determine the proportion of the chemical elements on the surfaces. The resulting contact angles of the structured and reference surfaces were measured 1, 8, and 15 days after laser treatment with the OCA 40 Micro (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany). Measures of the contact angle were performed at different points of time in order to analyze the changes of the wetting behavior of the specimens under ambient air conditions over time. For measures at each point of time, as well as each measurement direction (perpendicular and parallel), separate specimens were chosen to avoid distortion due to the residuals of previous measurements. Thus, altogether, 78 structures were manufactured and the wetting behavior of all surfaces was evaluated by employing the sessile drop method. All contact measurements were repeated three times and carried out with a defined drop volume of 5 µL ultra-pure water with a defined dosage rate of 1 µL/s in atmospheric conditions.

a syringe Injekt-F Solo 9166017V (B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Germany) with a cannula Sterican® insulin G 27 × 1/2" (B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Germany) was used. a picture was taken 4 s after the drop was dispensed. By means of the video-based measuring system, the static contact angles (SCA) were determined by the software SCA20_U (Version 2, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany). For detailed imaging of the droplet wetting along the grooves, a light microscope of the type BX51 (Olympus, Hamburg, Germany) was used.

## 3. Results and Discussion

### *3.1. Surface Topography of Laser-Treated Surfaces*

As shown in Figure 2, accurate trenches were fabricated and the structures exhibited clean material removal without burr formation. The shape of the trenches was highly reproducible, which is of key importance since burrs or similar heat damage could strongly influence the formation of the contact angle. The curved shape of the trenches was a result of the Gaussian power density distribution and repeated laser passages on the material. As can be observed in Figure 2c,d, a clear and pronounced formation of the commonly named femtosecond laser induced periodic structures (FLIPPS) in the gaps occurred through laser irradiation. FLIPPS are widely understood as interferences between linearly polarized laser light and excited surface plasmon polaritons [19]. FLIPPS are orientated perpendicular to the polarization vector of the incident light at fluences slightly higher than the ablation threshold. When considering the contact angle results, it must be noted that the struts with a width of 1 µm feature FLIPPS on the top surface (see Figure 2a).

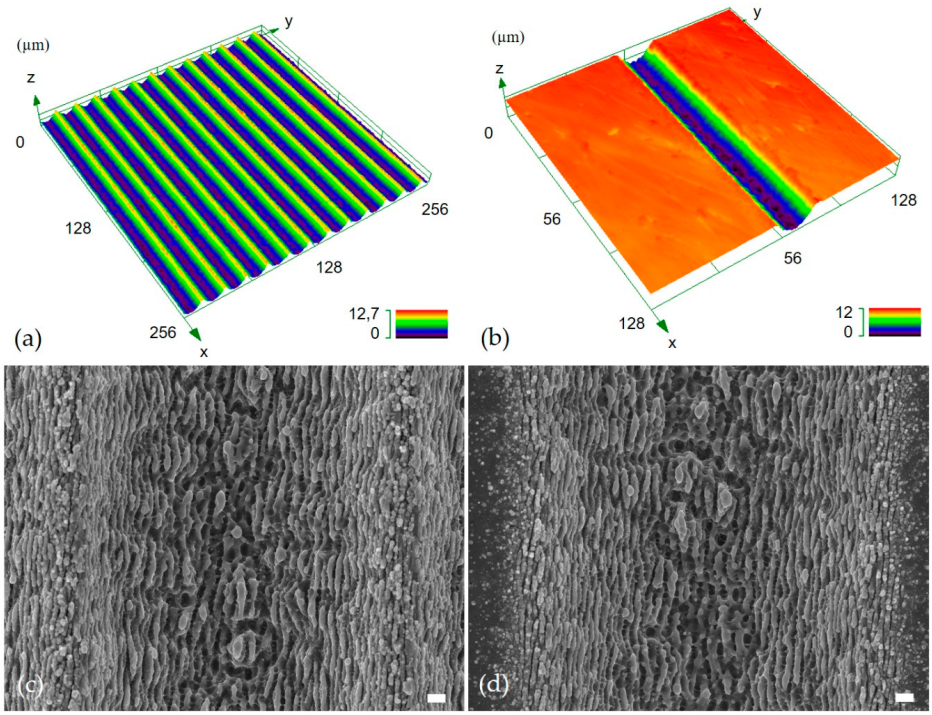



**Figure 2.** Surface topography after the laser process optimization. (**a**) CLSM image of deterministic structures with a strut width of 1 µm. (**b**) Detailed CLSM image of the gap profile with strut width of 300 µm. (**c**) SEM image of deterministic line structure with 1 µm (scale bar 1 µm); the struts featuring FLIPPS on the top surface are arranged to the left and right sides of the picture. (**d**) SEM image of deterministic line structure with a 300-µm strut width; sections of the strut surfaces can be seen to the left and right image border. FLIPPS can be observed on the entire surface of the grooves.

### 3.2. Contact Angle Measurements

An evident anisotropic wetting behavior and contact angle increase over time was observed for all deterministic structures, as can be seen in Figures 3–5 The contact angles $\Theta_{\perp}$ in the perpendicular direction were always significantly lower than the contact angles $\Theta_{\parallel}$ in the parallel direction. The strut width affected the resulting contact angle of the droplet. Strut widths from 1 µm to 60 µm led to lower contact angles than strut widths over 80 µm in both directions after 1 day. Over time, the differences between contact angles at these strut widths became smaller. After one day, all contact angles were lower than the contact angle of the reference with 53.0° ± 1.9°. After 15 days, the parallel contact angles $\Theta_{\parallel}$ were substantially higher than the reference with 54.6° ± 1.6°.

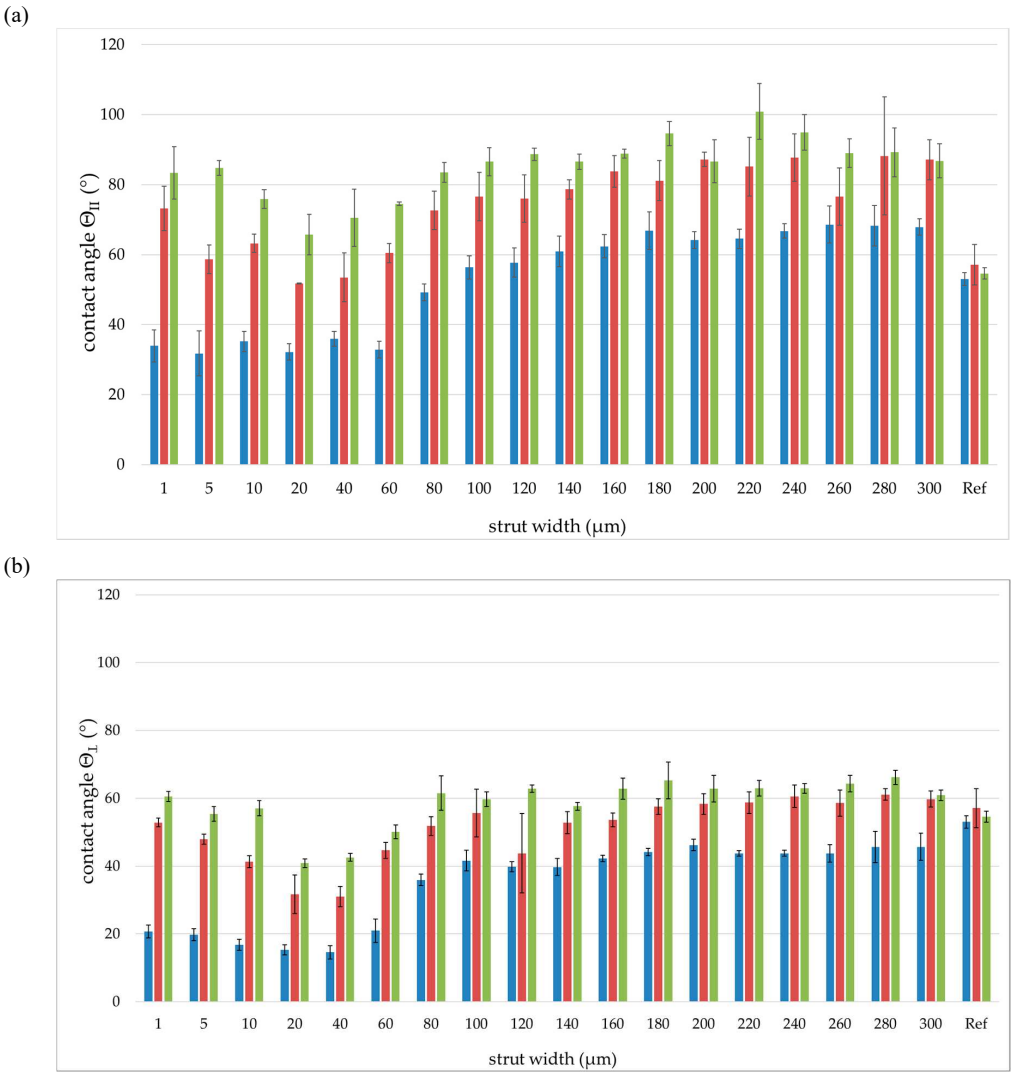



**Figure 3.** Contact angle over time (blue: 1 day, red: 8 days, and green: 15 days after laser treatment) and strut width. (**a**) Contact angles $\Theta_{\parallel}$ parallel and (**b**) contact angles $\Theta_{\perp}$ perpendicular to the groove direction.

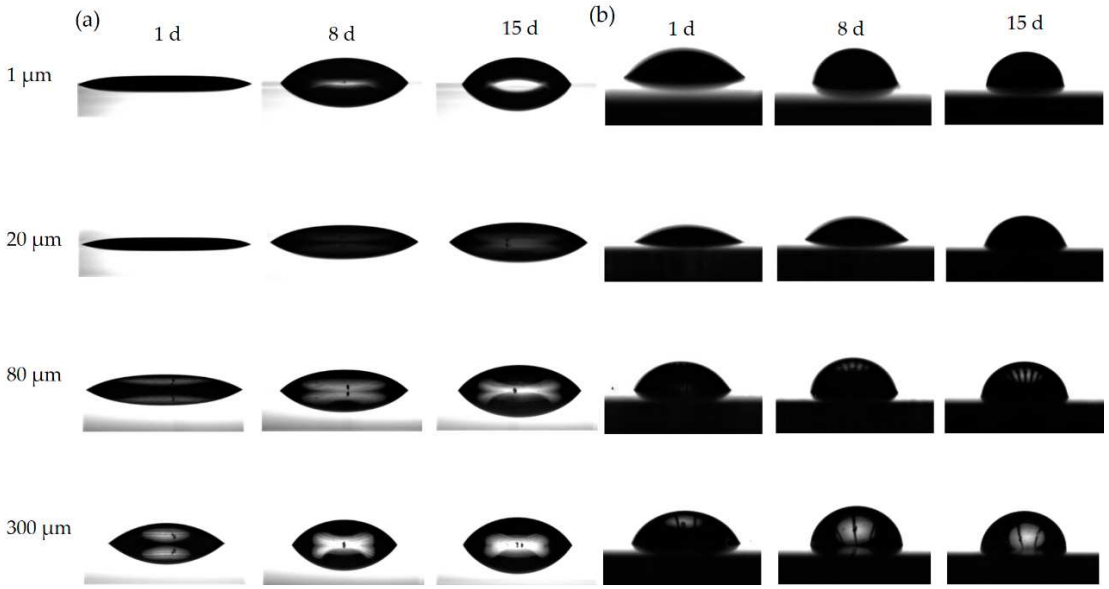



**Figure 4.** Selected image of the wetting state of structured surfaces over time with different strut widths. (**a**) Contact angles $\Theta_{\perp}$ in the perpendicular direction and (**b**) contact angles $\Theta_{\parallel}$ in the parallel direction.

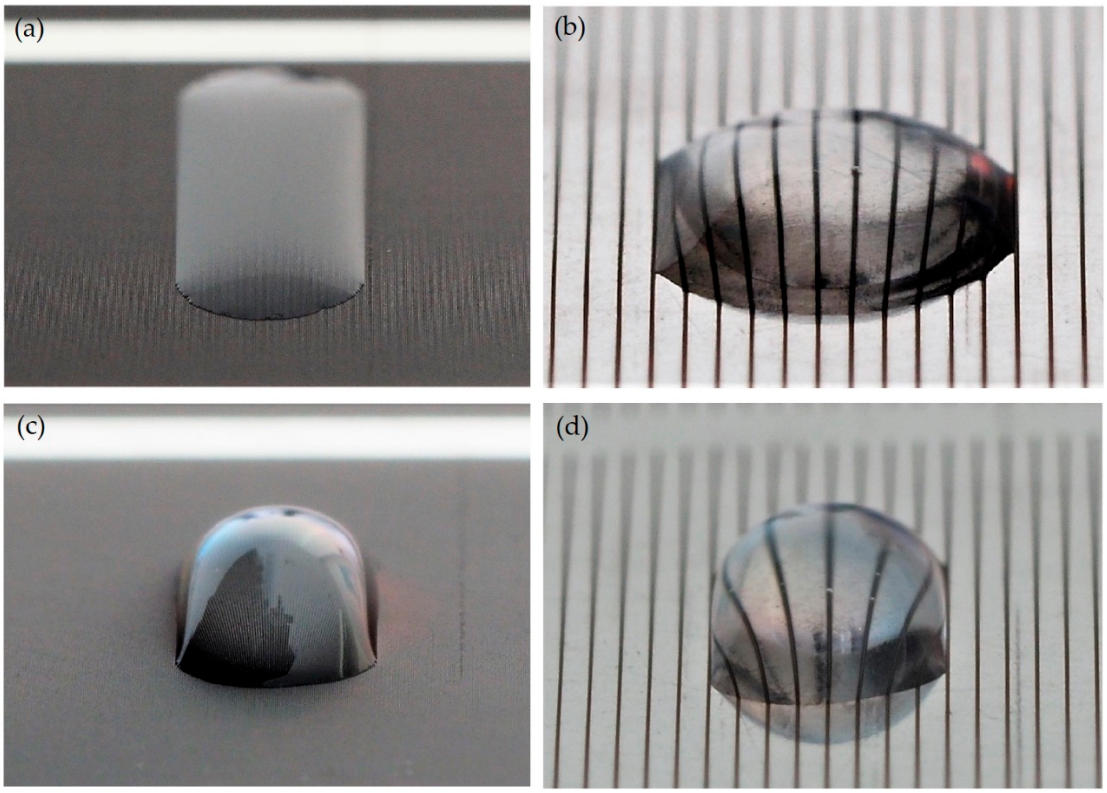



**Figure 5.** Selected images of droplet shape evolution on laser-structured surfaces over time. (**a**) Droplet shape after 1 day and (**c**) 15 days of storage on a deterministic line structure with a 1-µm strut width. (**b**) Droplet shape after 1 day and (**d**) 15 days of storage on a deterministic line structure with a 300-µm strut width.

Initially, all surfaces showed a hydrophilic behavior that could be particularly observed at narrow strut widths under 60 µm. The laser treatment immediately led to a change of the surface chemistry, which caused the hydrophilic behavior. Previous studies [20,21] show that removal of low polar, organic molecules on the sample surface takes place due to the laser irradiation. Consequently,

the carbon content decreases on the surface. The contaminations on the untreated surface consist of hydrocarbons from the ambient air. These contaminations cannot be removed by solvents, which was, for instance, shown on aluminum substrates [22]. Simultaneously, the laser treatment causes the formation of oxygenated groups and unsaturated $Al^{3+}$ and $O^{-}$ elements that exhibit a high surface energy and high polarity, and act as Lewis acid and base sites. Consequently, the surface features highly hydrophilic behavior [20]. At narrow strut widths, the structured surface had a dominating impact on the wetting behavior, which led to an almost total wetting at the beginning, especially in the parallel direction along the grooves. This means that the capillary effect along the grooves dominated the wetting behavior. This effect could also clearly be seen in the pictures of the wetting state after 1 day in Figures 4 and 5a.

The hydrophilic behavior of the structured surfaces changed over time and the surfaces became increasingly hydrophobic. These changes were mainly dominated by the grooves since no significant changes of the wetting behavior could be found on the unstructured reference samples.

The change in wetting behavior of laser irradiated areas on metals is consistent with findings of other research groups and is related to a change in the chemical composition of the surface over time [18,21,23,24]. Several studies have been published with explanatory approaches for the changes. For instance, the absorption of organic molecules [16] or the decomposition of $CO_2$ as an interaction between the surface and the ambient air [17], which leads to a deposition of nonpolar carbon or rather organic functional groups, are considered to be the cause of the changes of the chemical composition. The surface polarity strongly affects the affinity of a solid surface for water. a high polarity leads to high wettability and vice versa. It is presumed that the unsaturated elements ($Al^{3+}$) absorb hydroxyls from water molecules from the ambient air humidity over time. Thus, the Lewis acid pairs are reduced and the surface energy decreases within a short time after the laser treatment. Moreover, those functional hydroxyl groups represent the primary binding site for hydrocarbons, which are responsible for the strong change of the wettability over time due to their non-polar properties [16].

By consideration of the EDX mapping in Figure 6, it can be seen that the elements of oxygen and carbon occurred mainly in the laser-irradiated areas, while the principal elements of aluminum and titanium could be found in all areas. This perception coincides with the assumptions of the accumulation of carbon and oxide groups on irradiated areas, as described above. The process of absorption of carbon substrates and the increasing of the contact angles depends on the materials and amount of hydroxyl groups ($OH^{-}$) on the surface [25], ambient atmosphere, storage conditions, and laser processing [20,21].

The light microscope image in Figure 7f illustrates that no air was trapped in the gaps and total wetting occurred after 1 day of laser treatment. The slightly higher contact angles in the parallel direction can probably be explained by the pinning effect and a stronger deposit of oxygenated groups on the flanks, as seen in Figure 7. The portion of aluminum was slightly increased on the gap edges, which indicates, in conjunction with oxygen, the formation of alumina. The accumulation of hydrophilic alumina seemed to increase the pinning effect on the edges and could additionally hinder the spreading of the droplet in a perpendicular orientation, which led to higher contact angles $\Theta_{\parallel}$ in the parallel direction. The light microscope image in Figure 7 also shows that the droplet was pinned at the edges, which lead to a stepwise progression of the water. The resulting drop with the graded shape was a result of the different distortion of the contact line in both directions and the energetic minimization of the surface-to-volume ratio and the total surface energy. An explanatory approach of the pinning effect on sharp structures with homogenous surfaces with edges of 90° is given by the Gibbs inequality condition [26,27]. The structures in this study had smooth, rounded edges and the Gibbs condition was not valid. However, the droplet crossed the interruption induced by the struts in a perpendicular direction until an energetic equilibrium was reached.

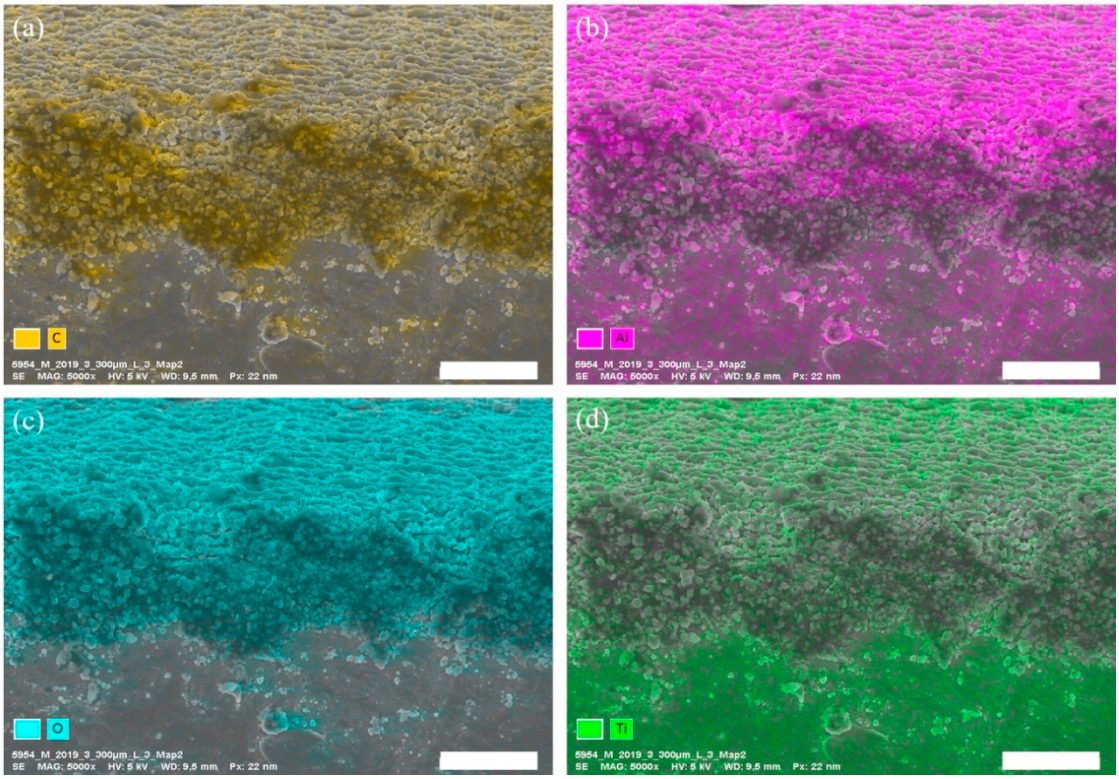



**Figure 6.** EDX mapping of the gap edges after 15 days of laser treatment with a 300-µm strut width (scale bar: 3 µm). Mapping of (**a**) carbon, (**b**) aluminum, (**c**) oxygen, and (**d**) titanium.

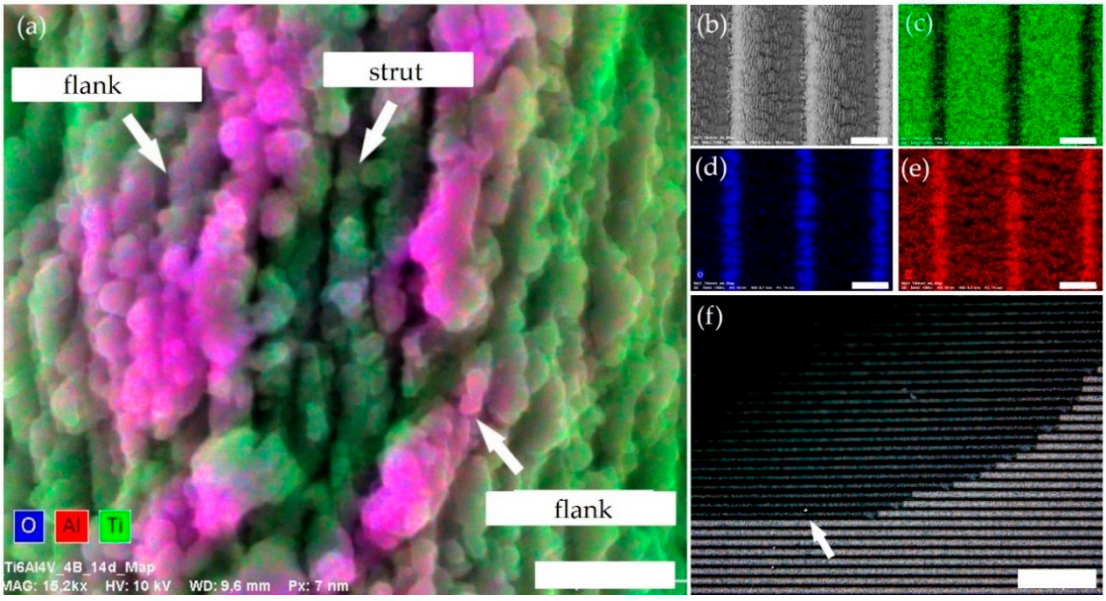



**Figure 7.** EDX mappings, SEM image, and microscope image of the deterministic structure with a 1-µm strut width 1 day after laser treatment: (**a**) composed element distribution of oxygen, aluminum, and titanium (scale bar 1 µm), (**b**) SEM image (scale bar 10 µm), (**c**) distribution of titanium (scale bar 10 µm), (**d**) distribution of oxygen (scale bar 10 µm), (**e**) distribution of aluminum (scale bar 10 µm), and (**f**) light microscope image (scale bar 20 µm) showing the stepwise progress of water on the surface.

The contact angles in both directions were different and anisotropic behavior was displayed at all measurement times. The largest anisotropic wetting value of the CA ratio of 2.47 and ΔCA of

47.9° at the 260-µm strut width after 1 day was determined at a strut width of 40 µm. The advancing droplet along the grooves appeared to be steadily and more strongly hindered over time due to the increasing carbon or rather hydrophobic behavior within the structured grooves, which is observed in the left images in Figure 5a,c. Appropriate measurements are needed to confirm the increase of carbon, or rather carboxylates, that can only be measured insufficiently with EDX. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) should be used to further investigate this assumption. The maximum anisotropic contact angle value was determined with a CA ratio of 1.66 with a 40-µm strut width and a ΔCA of 37.9° with a 220-µm strut width after 15 days of exposure to air. The lower drop shape anisotropy of the structures with higher CAs corresponds to the results of Neuhaus et al. [12]. Moreover, the exposure to air, or rather the surface chemistry change on laser microstructured areas, strongly affected the drop shape.

## 4. Conclusions

The present work shows that deterministically groove-structured Ti6Al4V surfaces using a femtosecond laser can feature a strong anisotropic wetting behavior. The resulting contact angles in the parallel and perpendicular directions were affected by the strut width. The generated anisotropic behavior also clearly depended on the surface chemistry within the gaps. The aspect ratio of the CAs in the parallel and perpendicular directions decreased with the increased hydrophobicity of the gaps.

Special attention regarding any further research should be drawn to the effect of different gap widths and gap depths on the wetting state, as well as on the influence of the laser machining on the microhardness. Moreover, further investigations should also focus on surface coatings or modifications, such as subsequent triboelectric polymer nanoparticle adhesion [28], that offer the ability to create solvent and chemical-treatment-free surfaces that finally lead to robust non-wetting surfaces with anisotropic properties.

**Author Contributions:** All authors conceived and designed the experiments. C.J. and G.S. manufactured the specimens and C.J. analyzed the surface properties and the wetting behavior. A.S. performed the EDX analysis and evaluated the data with the support of M.F. G.S. wrote the paper and H.S. reviewed and edited the paper.

**Funding:** This research was funded by the Federal Ministry of Education and Research (funding code: 03WKCU6B; Innovative Regional Growth Cores "MikroLas," which is part of the initiative "Entrepreneurial Regions"—"The BMBF Innovation Initiative for the New German Länder"). We also acknowledge financial support by the DFG and the University Rostock within the funding program Open Access Publishing.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

1. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857–1860. [CrossRef]
2. Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L. (Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter* **2007**, *3*, 178–182. [CrossRef]
3. Xia, D.; He, X.; Jiang, Y.-B.; Lopez, G.P.; Brueck, S.R.J. Tailoring anisotropic wetting properties on submicrometer-scale periodic grooved surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 2700–2706. [CrossRef]
4. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 33103. [CrossRef]
5. Hwang, T.Y.; Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Enhanced efficiency of solar-driven thermoelectric generator with femtosecond laser-textured metals. *Opt. Express* **2011**, *19*, A824–A829. [CrossRef] [PubMed]
6. 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. [CrossRef]
7. Chung, J.Y.; Youngblood, J.P.; Stafford, C.M. Anisotropic wetting on tunable micro-wrinkled surfaces. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1163. [CrossRef]

8. Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **2002**, *18*, 5818–5822. [CrossRef]
9. Choi, W.; Tuteja, A.; Mabry, J.M.; Cohen, R.E.; McKinley, G.H. a modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *J. Colloid. Interface Sci.* **2009**, *339*, 208–216. [CrossRef]
10. Lee, D.-K.; Choi, S.Y.; Park, M.S.; Cho, Y.H. Wetting properties of hybrid structure with hydrophilic ridges and hydrophobic channels. *Appl. Phys. A* **2018**, *124*, 308. [CrossRef]
11. Dorrer, C.; Rühe, J. Advancing and receding motion of droplets on ultrahydrophobic post surfaces. *Langmuir* **2006**, *22*, 7652–7657. [CrossRef] [PubMed]
12. Neuhaus, S.; Spencer, N.D.; Padeste, C. Anisotropic wetting of microstructured surfaces as a function of surface chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 123–130. [CrossRef] [PubMed]
13. Li, P.; Xie, J.; Cheng, J.; Wu, K.K. Anisotropic wetting properties on a precision-ground micro-V-grooved Si surface related to their micro-characterized variables. *J. Micromech. Microeng.* **2014**, *24*, 75004. [CrossRef]
14. Chen, F.; Zhang, D.; Yang, Q.; Wang, X.; Dai, B.; Li, X.; Hao, X.; Ding, Y.; Si, J.; Hou, X. Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser. *Langmuir* **2011**, *27*, 359–365. [CrossRef]
15. Martínez-Calderon, M.; Rodríguez, A.; Dias-Ponte, A.; Morant-Miñana, M.C.; Gómez-Aranzadi, M.; Olaizola, S.M. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 81–89. [CrossRef]
16. Long, J.; Zhong, M.; Zhang, H.; Fan, P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *J. Colloid. Interface Sci.* **2015**, *441*, 1–9. [CrossRef]
17. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 4821–4827. [CrossRef]
18. Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces—Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. *Materials* **2019**, *12*, 2210. [CrossRef]
19. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407. [CrossRef]
20. Jagdheesh, R.; Diaz, M.; Ocaña, J.L. Bio inspired self-cleaning ultrahydrophobic aluminium surface by laser processing. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 72933–72941. [CrossRef]
21. Cardoso, J.T.; Garcia-Girón, A.; Romano, J.M.; Huerta-Murillo, D.; Jagdheesh, R.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Influence of ambient conditions on the evolution of wettability properties of an IR-, ns-laser textured aluminium alloy. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39617–39627. [CrossRef]
22. van den Brand, J.; van Gils, S.; Beentjes, P.C.J.; Terryn, H.; Wit, J.H.W. Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 465–474. [CrossRef]
23. Bizi-Bandoki, P.; Benayoun, S.; Valette, S.; Beaugiraud, B.; Audouard, E. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5213–5218. [CrossRef]
24. Huerta-Murillo, D.; García-Girón, A.; Romano, J.M.; Cardoso, J.T.; Cordovilla, F.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Wettability modification of laser-fabricated hierarchical surface structures in Ti-6Al-4V titanium alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *463*, 838–846. [CrossRef]
25. Takeda, S.; Fukawa, M.; Hayashi, Y.; Matsumoto, K. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films. *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 220–224. [CrossRef]
26. Gibbs, J.W.; Wilson, E.B.; Page, T. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs: Vol. I. Thermodynamics, Elementary Principles in Statistical Mechanics and Vector Analysis. *Am. J. Phys.* **1962**, *30*, 313–314. [CrossRef]

27. Kusumaatmaja, H.; Vrancken, R.J.; Bastiaansen, C.W.M.; Yeomans, J.M. Anisotropic drop morphologies on corrugated surfaces. *Langmuir* **2008**, *24*, 7299–7308. [CrossRef] [PubMed]
28. Bayer, I.S.; Brandi, F.; Cingolani, R.; Athanassiou, A. Modification of wetting properties of laser-textured surfaces by depositing triboelectrically charged Teflon particles. *Colloid. Polym. Sci.* **2013**, *291*, 367–373. [CrossRef]

© 2019 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 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

## Studie 5: Auswirkung von nano- und mikrostrukturierten Oberflächen auf die Benetzung und Adhäsion von MG-63-Zellen

Schnell, G.; Staehlke, S.; Duenow, U.; Nebe, J.B.; Seitz, H. Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces—Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion. Materials **2019**, 12, 2210. https://doi.org/10.3390/ma12132210

Lizenz: Schnell el al., steht unter https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/, Copyright (2019).

*materials*

MDPI

*Article*

# Femtosecond Laser Nano/Micro Textured Ti6Al4V Surfaces—Effect on Wetting and MG-63 Cell Adhesion

**Georg Schnell [1,*], Susanne Staehlke [2], Ulrike Duenow [1], J. Barbara Nebe [2,3] and Hermann Seitz [1,3]**

1 Microfluidics, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Justus-von-Liebig Weg 6, 18059 Rostock, Germany
2 Deptartment of Cell Biology, University Medical Center Rostock, Schillingallee 69, 18057 Rostock, Germany
3 Deptartment Life, Light & Matter, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 25, 18059 Rostock, Germany
* Correspondence: georg.schnell@uni-rostock.de; Tel.: +49-381-498-9093

Received: 24 May 2019; Accepted: 5 July 2019; Published: 9 July 2019

**Abstract:** Nano- and microstructured titanium surfaces have recently attracted attention in the field of regenerative medicine because of the influence which surface characteristics such as roughness and wettability can have on cellular processes. This study focuses on the correlation of surface properties (wettability and nano/micro texture) of laser-structured Ti6Al4V samples with pronounced cell adhesion. Samples were structured with multiple laser parameters in order to create a range of surface properties. Surface characterization was performed by contact angle measurements 1 and 7 days after laser processing. The arithmetic mean roughness of the material surface in an area (Sa) was determined by means of confocal laser scanning microscopy (CLSM). Immediately after wettability tests of the laser-structured surfaces, in vitro experiments with human MG-63 osteoblasts were carried out. For this purpose, the cell morphology and actin cytoskeleton organization were analyzed using CLSM and scanning electron microscopy. On rough microstructures with deep cavities, the cell growth and spreading were inhibited. An improved cellular adhesion and growth on nanostructured and sinusoidal microstructured surfaces could be demonstrated, regardless of hydrophilicity of the surfaces.

**Keywords:** Ti6Al4V; femtosecond laser; microstructure; osteoblasts; morphology; actin cytoskeleton

## 1. Introduction

The modification and optimization of the surface properties of implants with a focus on cell adhesion was investigated by many research groups [1–4]. Titanium and titanium alloys are widely used as biomaterial for implants due to their high biocompatibility [5,6]. Specifically, Ti6Al4V material is used for bone implants [7,8], as hip and knee joints, dental and jaw implants, and generally in reconstructive surgery. Surface modification strategies are used to induce bone healing process and osseointegration capability [9].

The laser structuring of Ti6Al4V samples is of particular interest for a multitude of biomedical applications [10]. Due to the high reproducibility, flexibility, and capability of generating a wide range of surface structures, femtosecond laser irradiation is a highly attractive manufacturing method to vary the wetting properties [11,12] or cell behavior patterns [13,14]. Therefore, the structuring of separate areas of the implant surface can be used to cause desired and particular cell behavior [15,16]. It can also provide an improved bone-implant interface anchorage [17] or the reduction of bacterial adhesion and biofilm formation [18,19].

It is known that surface characteristics such as roughness and wettability influence cellular processes like spreading, proliferation, differentiation, and intracellular signaling via $Ca^{2+}$ ions [2,3,15]. Often a hydrophilic wetting state of surfaces is associated with an increase of bone formation in the peri-implant region in comparison to hydrophobic surfaces [4]. However, especially on laser structured metallic surfaces, a strong change of the wetting state over time is observed [11,20] and the correlation between hydrophilicity and pronounced cell adhesion is put into question [21]. In summary, the effect of a changed wetting state on cell behavior is unclear and the significance of the correlation between hydrophilicity and pronounced cell adhesion should therefore be analyzed. The aim of this study is to investigate the adhesion, morphology, and growth of human osteoblasts on femtosecond laser produced nano- and microstructured surfaces dependent on the wetting state over time.

## 2. Materials and Methods

### *2.1. Materials and Sample Pretreatment*

The experimental investigations were carried out with Ti6Al4V samples (1 × 1 cm). Water-jet cut plates were purchased from S + D Spezialstahl Handelsgesellschaft mbH (Stelle, Germany). The specification complies with the requirements of AMS4911 [22] and WL 3.7164 Part 1 [23]. For a consistent and fine roughness of the surface, the plates were polished with silicon carbide abrasive sandpaper from P320 (t1 = 4 min), P600 (t2 = 4 min) to P1200 (t3 = 8 min) grain size and certain periods and under ultrapure water (Reference). The abrasive treatment was followed by a cleaning in an ultrasonic bath Sonorex Super RK 100/K (Bandelin electronic GmbH&Co.KG, Berlin, Germany) with ultrapure water for 10 min. Drying was performed with dust free cloth and compressed air.

### *2.2. Micromachining*

For laser structuring of Ti6Al4V, the femtosecond fiber laser of the type UFFL_60_200_1030_350_SHG of the manufacturer Active Fiber Systems GmbH (Jena, Germany) was used. It is a fiber laser with an amorphous glass with an Yb-doped core. The wavelength used was 1030 nm with linear polarized light and the pulse duration was 300 fs. For deflecting the laser beam, a scanner system of the type intelliSCANse (Scanlab GmbH, Puchheim, Germany) was used. The beam was focused by an F-theta lens with a focal length of 163 mm resulting in a beam spot diameter of about 36 microns. The laser system enables a repetition rate from 50.3 kHz up to 18.6 MHz up to an average power of 60 W. The laser is integrated in the micromachining device Microgantry GU4 (Kugler, Salem, Germany). To create widely different femtosecond laser-induced periodic structures (FLIPPS1 and FLIPPS2) and microstructures (Micro1 and Micro2) with various roughness, the laser parameters were varied in pulse energy, line overlap and procedure of laser passage (line and grid), as shown in Table 1. The pulse overlap was kept constant at 50% and number of overscans was 50. For each structure, two specimens were manufactured. Samples without micromachining were used as references (plane Ti6Al4V specimen).

**Table 1.** Laser parameter settings and procedure of laser scanning.

| Structure | Laser Parameters | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Pulse Energy (µJ) | Fluence in Focus (J/cm$^2$) | Line Overlap (%) | Procedure of Laser Passages |
| Micro1 | 50 | 9.82 | 60 | Grid |
| Micro2 | 50 | 9.82 | 30 | Grid |
| FLIPSS1 | 15 | 2.95 | 90 | Line |
| FLIPSS2 | 5 | 0.98 | 80 | Grid |

### *2.3. Surface Characterization*

The average area surface roughness (Sa) and the elevation profile (depth and width of the resulting pillars and profiles, respectively) were determined by means of a confocal laser scanning

microscope (CLSM) of the type LEXT OLS 4000 (Olympus, Hamburg, Germany) for every sample three times at random areas. A constant optical magnification (50×) was utilized leading to a scan area of 256 × 256 µm. The resulting scans have a resolution of 1024 by 1024 pixels. The software OLS4000 (Olympus, Hamburg, Germany) was used for data calculation and visualization. For detailed images, a scanning electron microscope (SEM) StereoScan360 (Cambridge Instruments, Cambridge, UK) was used.

### *2.4. Wetting Properties*

To determine the resulting contact angle of the investigated surfaces after 1 and 7 days, a computer-controlled contact angle meter OCA 40 Micro (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany) was used. The drop volume of distilled water was adjusted to 5 µL at a dosage rate of 1 µL/s. For each surface and time, the contact angle was measured three times.

### *2.5. Cell Culture*

To study the cell adhesion, morphology, and growth on laser-structured surfaces compared to the reference, the human osteoblast cell line MG-63 (ATCC® American Type Culture Collection CRL-1427™, Manassas, VA, USA) was used. In our previous work we could demonstrate that cell adhesion, spreading, and proliferation were stable over passages 5–30, and were similar to human primary osteoblasts [24]. The MG-63 osteoblasts were cultured in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM) with 10% fetal calf serum (both Merck, Darmstadt, Germany) and 1% gentamicin (Ratiopharm GmbH, Ulm, Germany) at 37 °C and 5% $CO_2$ atmosphere (incubator, SANYO CO2 INKUBATOR MCO-18AIC-UV, Panasonic Biomedical, Osaka, Japan). For the study, laser-structured and planar reference Ti6Al4V surfaces were exposed to cell culture immediately after wettability characterizations (1 and 7 days). The osteoblasts were seeded onto the samples (1 × 1 cm) at a density of 30,000 cells for 24 h.

### *2.6. Morphology and Spreading of MG-63 Cells*

The morphology of MG-63 osteoblasts was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, 5 kV; Merlin VP compact, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany). The cells were fixed with 2.5% glutaraldehyde (Merck), dehydrated through a grade series of ethanol (30%, 50%, 75%, 90%, 100%), and dried in K850 critical point dryer (Emitech, Taunusstein, Germany). As the final step, cells were sputtered with a 20 nm gold-layer (SCD 004, BAL-TEC, Balzers, Liechtenstein, Liechtenstein). To image the cells, a high efficiency secondary electron detector (HE-SE) was used.

The cell spreading was analyzed by using ImageJ (Version 1.51f, Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) of the FS-SEM images. For this, 40 cell areas per sample were calculated, and the statistical analyses were performed with GraphPad Prism (Version 7.02, GraphPad Software Inc., La Jolla, CA, USA) by non-parametric Kruskal–Wallis test post hoc uncorrected Dunn's test (analysis of variance) (* $p < 0.001$). The data were presented as mean ± standard error of the mean (s.e.m.).

### *2.7. Actin Cytoskeleton Organization*

The actin cytoskeleton organization of MG-63 cells was conducted by confocal laser scanning microscopy (CLSM) (LSM780, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Germany) with helium-neon laser (excitation: 543 nm), and 40× water objective. Cells were fixed with 10% paraformaldehyde (PFA, Merck KGaA, Darmstadt, Germany), permeabilized with 0.1% Triton X-100 (4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and incubated with phalloidin TRITC (phalloidin-tetramethyl-rhodamine, 1:7, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Next, the samples were embedded in Fluoroshield™ with DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol, DAPI, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) on a cover slip and stored in the dark at 4 °C. For image acquisition, the ZEN 2011 software (ZEISS Efficient Navigation, ZEN 2011 SP4, black edition, Carl Zeiss, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Germany) was used.

Furthermore, to obtain quantitative information of cytoskeletal organization, the actin filament number, length, and orientation were analyzed by using FilaQuant software (Institute of Mathematics, Mathematical Optimization, University of Rostock, Rostock, Germany) based on confocal images [25,26]. The mathematical image processing was completed for 10 cells per sample, and statistical evaluation was done using GraphPad Prism (Version 7.02, GraphPad Software Inc., La Jolla, CA, USA) by parametric ANOVA post hoc Bonferroni (analysis of variance) (* $p > 0.05$). The results were presented as mean ± s.e.m.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Surface Characterization

The SEM images with related CLSM images and elevation profile are shown in Figure 1. Generally, three types of structures can be observed: Stochastic pillared microstructures (Micro1), sinusoids periodic microstructures (Micro2) and nanostructures (FLIPSS1 and FLIPSS2). Under laser irradiation at 5 and 15 µJ, femtosecond laser-induced periodic structures (FLIPSS) are formed with a corresponding periodicity close to the laser wavelength (λ = 1030 nm). It is widely understood that the formation of these structures is caused by interferences between linearly polarized laser light and excited surface plasmon polaritons and orientated perpendicular to the polarization vector of the incident light [27]. Fluences are slightly higher than the ablation threshold resulting in a generation of laser-induced periodic structures (LIPSS).

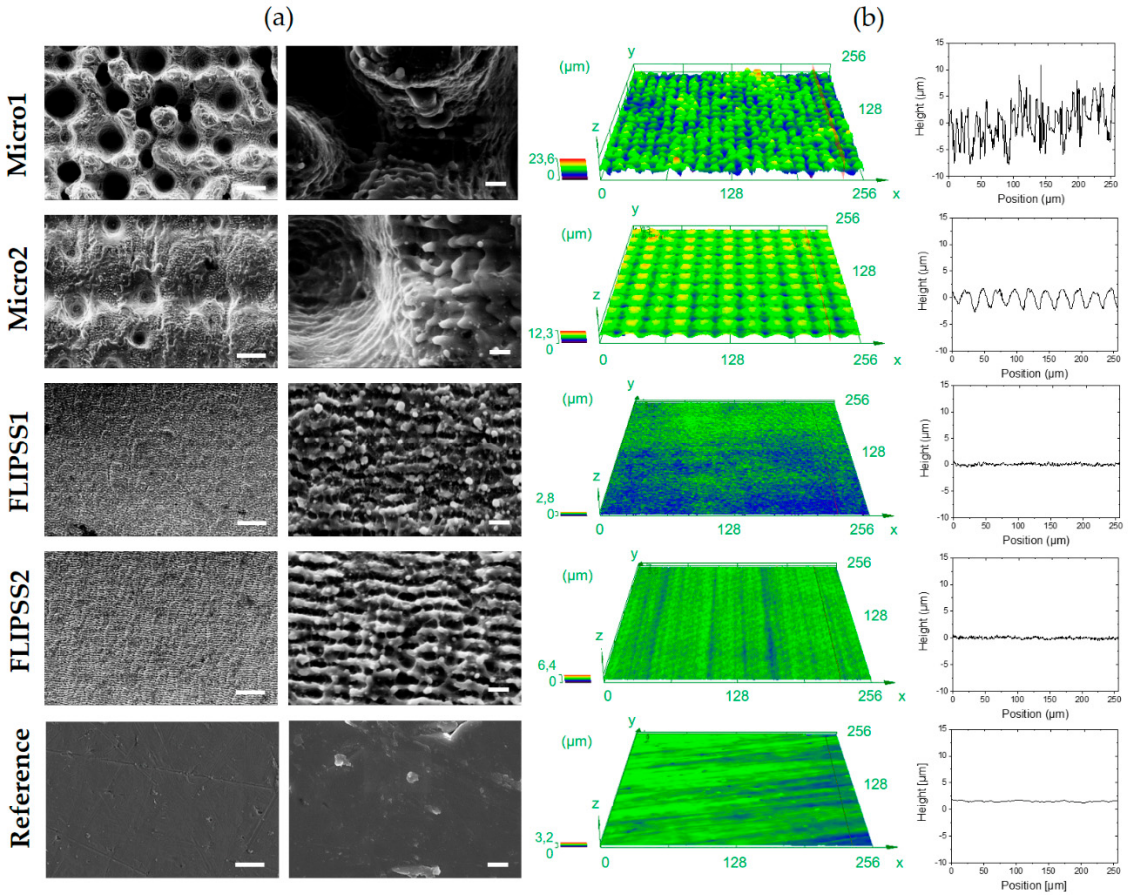



**Figure 1.** Surface characterization of laser-structured Ti6Al4V specimens. (**a**) Scanning electron microscope images (StereoScan360), scale bars left: 10 µm, right: 1 µm and (**b**) confocal laser scanning microscope images (LEXT OLS 4000), square side length: 256 µm, with corresponding elevation profile of laser irradiated structures and polished Ti6Al4V reference.

The resulting surface roughnesses (Sa) are shown in Table 2. It can be seen that the roughness varies in a range from Sa = 0.13 µm to a maximum roughness of 2.96 µm. The roughness Sa of the structures FLIPPS1 and FLIPPS2 are nearly the same or marginally higher than the roughness of the untreated reference. The small increase of Sa of the FLIPSS structures in relation to the reference is a result of the higher periodicity of the micro elevations, since the average height of the samples is almost similar. With increased pulse energy, microstructures with dual scale roughness are formed. Micro1 are stochastic structures due to high line overlap, Micro2 are sinusoids periodic structures caused by small line overlap from laser treatment. The formation of stochastic structures like Micro1 is discussed widely and attributed to different mechanisms. Thus, for example, hydrodynamic effects [28], varying ablation threshold through inhomogeneous element distribution or impurities in the surface of the material or inconsistent flow of the surface melt from previous irradiations appears to be responsible for the formation of these structures [29]. Figure 1 reveals that Micro2 structures are covered with more nanostructures than Micro1. FLIPPS are also created at higher pulse energies, since the fluence by a Gaussian laser beam decreases from the center to the edge of the irradiated area [30]. Due to the lower line overlap at similar number of overscans, FLIPPS are more extended on Micro2, because more area is primary irradiated with fluences slightly above the ablation threshold.

**Table 2.** Average area surface roughness Sa and surface micro-profile of laser-structured surfaces and reference. The values are listed separately for each specimen.

| Sample | Roughness | Pillar/Profile Dimension | |
|---|---|---|---|
| | Sa (µm) | Depth (µm) | Width (µm) |
| Micro1 | 2.65 ± 0.19<br>2.69 ± 0.10 | 9.57 ± 1.15 | 13.59 ± 1.23 |
| Micro2 | 1.09 ± 0.02<br>1.13 ± 0.04 | 4.26 ± 0.32 | 25.13 ± 0.99 |
| FLIPSS1 | 0.14 ± 0.01<br>0.13 ± 0.004 | 0.52 ± 0.05 | – |
| FLIPSS2 | 0.14 ± 0.01<br>0.15 ± 0.01 | 0.50 ± 0.02 | – |
| Reference | 0.08 ± 0.02<br>0.09 ± 0.01 | 0.48 ± 0.02 | – |

### *3.2. Wetting Properties of Ti6Al4V Surfaces*

The resulting contact angles on the structured surfaces and the references are shown in Table 3. Directly after laser treatment, a strong hydrophilic behavior can be observed, especially on FLIPPS1, whereas the contact angles of FLIPPS2 samples are in the same order of the contact angles of the references. This could be caused by the different impact of the chemical composition of the surface due to laser irradiation with lower pulse energy and lower line overlap. It is supposed that laser treatment and subsequent exposition to air leads to a formation of $TiO_2/Al_2O_3$ and unsaturated chemical compounds on the surface; this is associated with a hydrophilic behavior and leads to hydrophilic surfaces [31]. This mechanism appears to depend on the laser fluence, or rather the irradiated energy on a spot seems to determine the level of oxygen on the surface [11]. Otherwise, the organization of the laser-induced periodic structures could have an important impact on the wettability, since the roughness Sa of FLIPPS1 and FLIPPS2 are nearly the same but do obviously lead to very different contact angles. As shown in Figure 1, FLIPPS structures on the FLIPPS2 sample are stronger pronounced and distributed more homogeneous that could result in a stronger hydrophobic behavior. Further experiments and chemical analyses (for instance, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) can help further our understanding. Generally, a clear increase of the contact angle over time (1 and 7 days) on all laser-structured surfaces can be observed. Explanatory approaches are given in different studies. Kietzig et. al. [11] attribute the phenomenon to the fact that the amount of carbon on the surface increases due to the composition of $CO_2$ and the accumulation of nonpolar carbon on the surface.

Long et. al. [20] reported an absorption of organic compounds from the ambient atmosphere onto the oxide surface, which leads to a more hydrophobic surface. A strong change in wetting behavior is also observed on the structures Micro2. The sample Micro2 is highly covered with periodic nanostructures, as mentioned before, that can be seen as a reason for the higher increase of the contact angles compared to Micro1 over time. It is known that (microscale-) roughness leads to an increased hydrophobic behavior on already hydrophobic surfaces [32].

**Table 3.** Contact angle results after 1 and 7 days after laser treatment. The values are listed separately for each specimen.

| Sample | Contact Angle (°) | |
|---|---|---|
| | **Storage Time 1 Day** | **Storage Time 7 Days** |
| Micro1 | 40.97 ± 1.01 | 73.53 ± 1.14 |
| | 39.93 ± 1.59 | 79.60 ± 2.5 |
| Micro2 | 40.30 ± 3.16 | 98.60 ± 2.69 |
| | 43.73 ± 1.41 | 100.13 ± 4.42 |
| FLIPSS1 | 18.80 ± 5.16 | 55.67 ± 4.27 |
| | ~ 0 | 59.70 ± 3.75 |
| FLIPSS2 | 78.00 ± 1.94 | 92.50 ± 4.49 |
| | 75.17 ± 1.35 | 81.80 ± 5.06 |
| Reference | 88.80 ± 1.80 | 83.73 ± 2.09 |
| | 89.37 ± 1.91 | 89.20 ± 2.03 |

### *3.3. Cellular Response*

The present in vitro study revealed no cytotoxic effect due to the femtosecond laser processes. The nano/micro textures produced by laser processes affected the adhesion, morphology, and growth of MG-63 cells. On Micro1 samples the cell morphology (Figure 2a,b) and the determined cell area (Figure 2c) were significantly different to the values on Micro2, FLIPPS1, FLIPPS2, and the reference. This cell behavior was independent of the surface wettability (after 1 and 7 days). In general, on the sample Micro1 fewer cells were detectable, embedded in deep cavities of the microstructure. It was also evident that the cells aligned with the structures due to the elevations and therefore could not spread out (Figure 2). Due to the laser micro texturing (Sa > 2.6 µm), some cells were in cavities or tried to spread along the structures. However, the cells could not completely align and spread well as they did on a smooth surface (FLIPSS1, FLIPPS2, and reference), but are limited and directed in their spreading and migration due to the size and shape of the microstructures. In these cases, the cells followed the structure of the surface and lined the elevations and craters. On all other surfaces more cells were observed. The osteoblasts on FLIPPS1 and FLIPPS2 as well as on the reference adhered tightly to the surfaces, and the spreading was superior. Cells on sample Micro2 were similar in morphology and spreading to reference and FLIPPS-structures, but with respect to their adhesion, it could be shown that they did not adhere tightly but rather spanned over sinusoids periodic microstructures.

The result with a reduced cell area on the stochastic pillar microstructure Micro1 is in agreement with another study which could show a significantly reduced cell spreading on regular pillar structures with sharp corners in the dimension of 5 µm [15]. It is known that the structuring of separate areas of the metallic surfaces can be used to cause a desired and particular cell behavior [33,34].

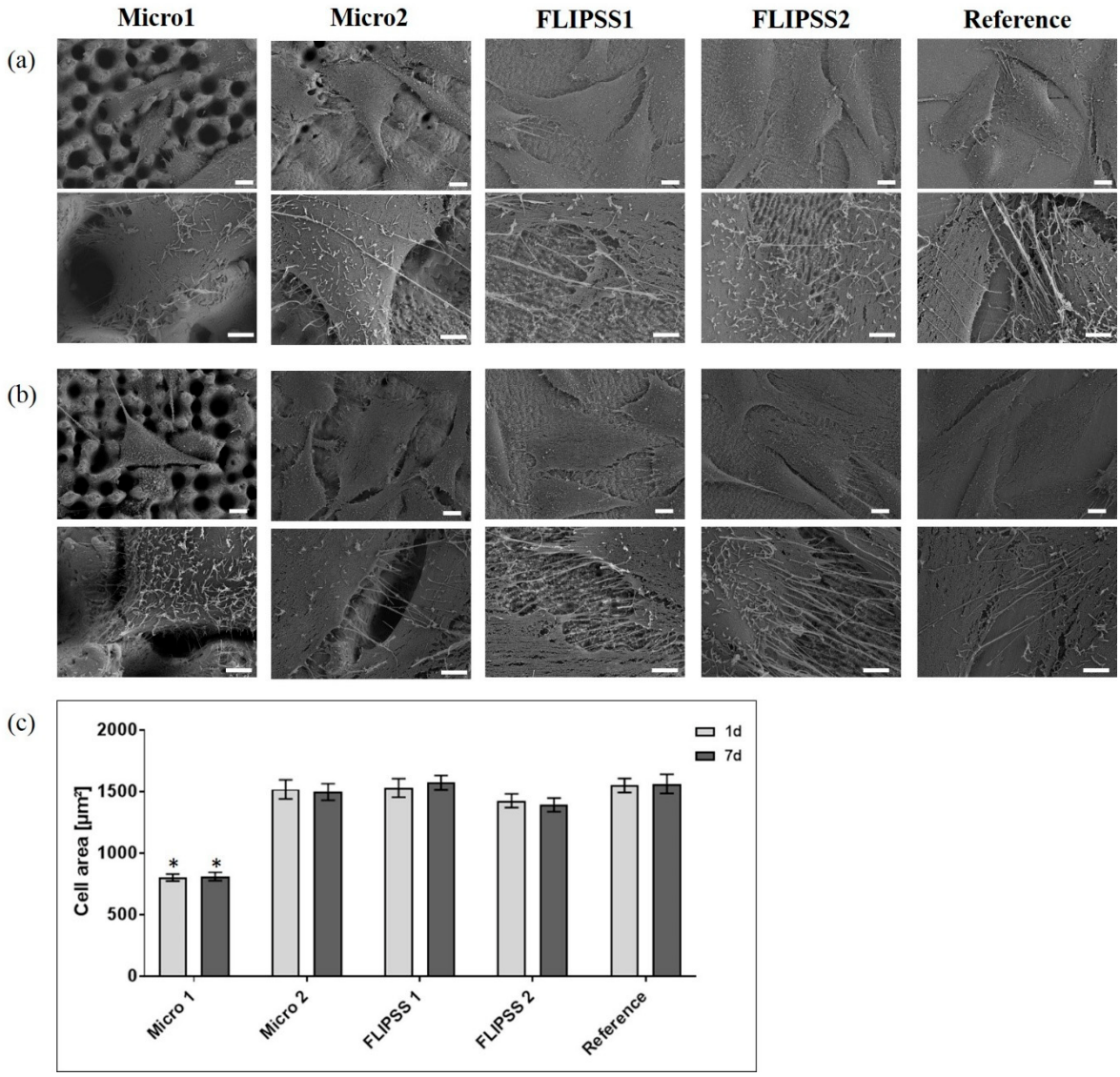



**Figure 2.** Cell morphology after 24 h on laser-structured samples (**a**) 1 day after laser process, and (**b**) 7 days after laser process (FE-SEM Merlin VP compact, scale bars above: 10 µm, below: 2 µm). (**c**) Cell area of osteoblasts on various nano/micro textured samples compared to planar reference (mean ± s.e.m., Kruskal–Wallis test post hoc uncorrected Dunn´s test, * $p < 0.001$, n = 40 cells). Note that the cell growth was impaired on Micro1, which is independent of the wettability (see Table 3).

Another cell morphological aspect is the observation of the actin cytoskeleton. The CLSM images (Figure 3) confirmed the results of FE-SEM about the specific cell response on laser structures—the impaired cell growth on Micro1. The examination of actin cytoskeleton on Micro1 revealed only cortical actin fibers and short fragments within the cells. On the other laser-structured surfaces, cells formed a well-developed actin cytoskeleton with long filaments inside the cell.

On Micro2, due to the sinusoid periodic structures, actin was strongly cortically organized, and thin long filaments spanned the entire cell body. To supplement the qualitative confocal images (Figure 3), the actin filaments were quantified using the software FilaQuant [25,26]. The focus was on the total number of actin filaments, the length (total, max., mean), and the orientation of the cytoskeleton fibers. The quantification reveals a decrease of actin filament number of MG-63 cells on Micro1 compared to FLIPSS1 (7 days after laser processing), as well as FLIPSS2, and the reference (1 day after laser processing) due to the few cortical actin filaments (Table 4). Additionally, on micro textured samples (Micro1 & Micro2) a reduced total filament length could be quantified. The actin filament distribution

indicated no preferred orientation in the MG-63 cells on the samples (0°: distinct one prefers direction; 28.65° homogenous distribution). Thus, a contact guidance could not be determined here. The cell spreading, morphology, and actin organization on FLIPSS1 and FLIPSS2 were comparable with the plane reference. The differences in cell behavior between the laser-structured samples correlate well with the size and shape of the nano- or microstructures, but not with the wettability. The differences in wettability after the sample's storage time 1 and 7 days after laser treatment had no influence on the cell behavior as well.

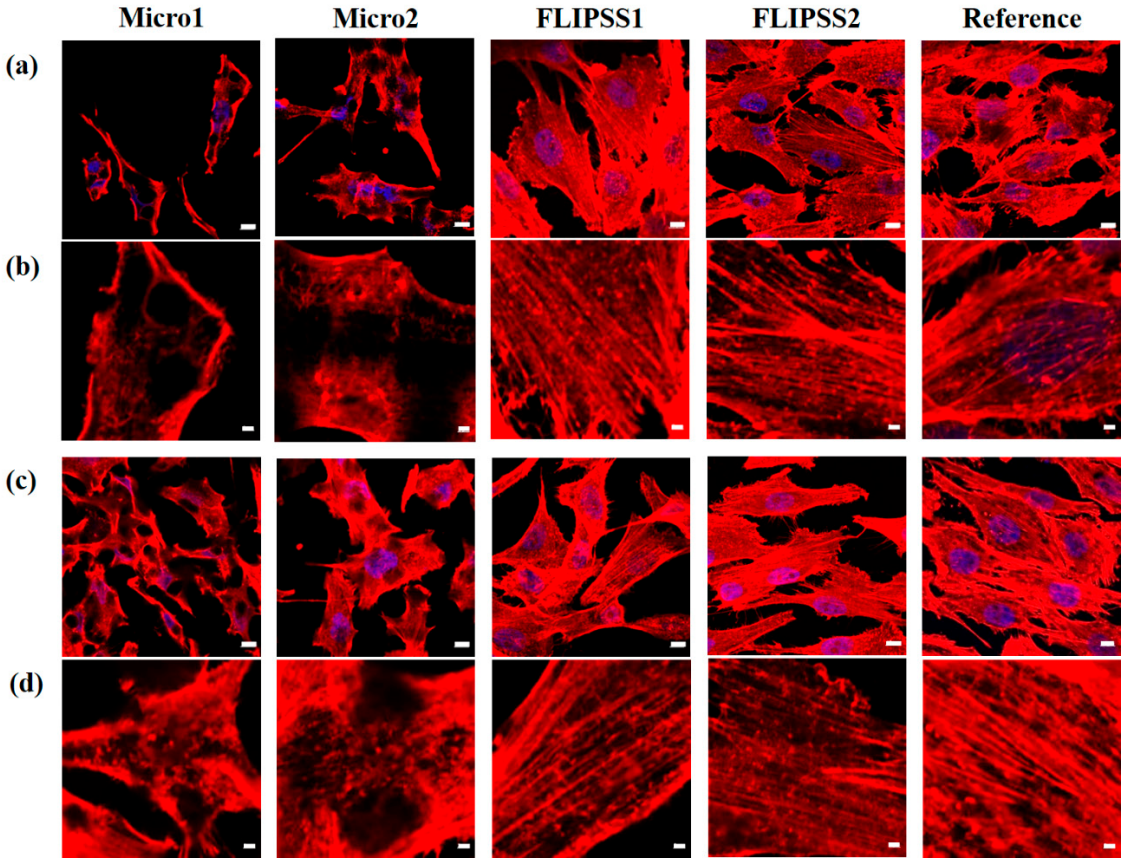



**Figure 3.** Organization of the actin cytoskeleton in MG-63 cells cultivated for 24 h on nano/micro textured samples. (**a**,**b**) 1 day after laser structuring, and (**c**,**d**) 7 days after laser structuring (LSM780, (**a**,**c**) zoom1, scale bars: 10 µm, (**b**,**d**) zoom4, scale bars: 2 µm; red: actin, blue: nucleus). Note that the actin cytoskeleton was only cortically arranged or in short filaments inside the cells on Micro1, in contrast to all other samples, where cells exhibit long filaments through the cells.

The literature postulates that physico-chemical surface characteristics such as roughness and wettability influence cell adhesion, spreading, proliferation, and differentiation [2,3,9,35]. Raimbault et al. [21] pointed out that cell behavior is not necessarily positively modulated by hydrophilic surfaces, which is in accordance with our observations. Basically, we could not detect any cytotoxic effects on the femtosecond laser nano/micro textured samples. Kunzler et al. [34] could show that rat osteoblasts prefer rougher part on surface with gradually increasing surface roughness. The influence on osteoblast adhesion depended on the current size and depth dimensions as well as the roughness (Sa). Cells on FLIPSS nanostructures with low roughness (Sa < 0.15 µm) showed a phenotype similar to the reference structure. Due to increased pulse energy, the microstructures Micro1 and Micro2 influence the cell response. Due to the sinusoids periodic microstructure (Micro2) only slight impairments in cell adhesion and actin organization were detectable, but the morphology and spread were unaffected and comparable to the nanostructures FLIPSS and reference. On Micro1 with pronounced pillar profile dimension (depth: 9.57 ± 1.15 µm, width: 13.59 ± 1.23 µm), a clear impact

on cell adhesion and growth was evident. In the literature, an increase in the roughness is related to an improved cell adhesion and growth behavior [2,13,36–41]. However, with increasing roughness in a microscale area, the contact between the cells and the surface is reduced, thus impairing the cell adhesion [2]. Belaud et al. [36] demonstrated in their work that the combination of nanoscale and curved structures stimulates the adhesion and migration of stem cells. The group of Boyan et al. [37–40] showed that osteoblasts are sensitive to micro/nano structures and the surface roughness has a clear impact on signal protein synthesis, local factor production, and finally on cell proliferation and differentiation. Dowling et al. [41] demonstrated a reduced cell area at a high surface roughness (Ra > 2365 nm) of plasma-treated polystyrene (PS) on MG-63 osteoblasts. In agreement with these findings, it was shown in the present study that a lower spreading potential of MG-63 cells occurs at higher surface roughness (Micro1, Sa > 2.6 µm) compared to the reference (Sa < 0.9 µm). However, there are inconsistencies between the present study and the findings of Dowling et al., especially concerning the effect of wetting on cell behavior. By comparing surface roughness/texture with the wettability, the present study showed that the surface wettability displayed no significant influence on cell morphology and spreading. Dowling et al. indicated the best cell adhesion at a contact angle value about 60° (best 64°). Also, other groups could show that wettability of material surfaces seems to be optimal for cell responses, with a moderate hydrophilic water contact angles (WCA) region between 45–68° [2,42,43].

**Table 4.** Quantitative analysis of the actin cytoskeleton organization was performed using the FilaQuant software (confocal images in Figure 3); *(mean ± s.e.m.; ANOVA post hoc Bonferroni, n = 10 cells; n.s. between 1 day vs 7 days laser process).

| Sample | Actin Filament Number | Total Filament Length (µm) | Mean Filament Length (µm) | Max. Filament Length (µm) | Orientation Dispersion (°) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Storage time 1 day** | | | | | |
| Micro1 | 10.9 ± 2.9 [a,b,c] | 92.5 ± 38.5 [a] | 4.5 ± 0.7 [a] | 23.4 ± 9.4 | 17.5 ± 1.7 |
| Micro2 | 20.2 ± 4.3 | 105.4 ± 21.3 [a] | 5.6 ± 1.1 [a] | 18.1 ± 6.6 | 22.8 ± 2.2 |
| FLIPSS1 | 56.2 ± 14,6 | 387.5 ± 120.3 | 8.1 ± 1.1 | 33.5 ± 7.1 | 22.5 ± 2.0 |
| FLIPSS2 | 49 ± 8.9 | 359.2 ± 43.9 | 7.8 ± 1.4 | 39.4 ± 8.3 | 21.8 ± 1.3 |
| Reference | 49.5 ± 8.6 | 552.1 ± 89.5 | 10.4 ± 0.2 | 52.5 ± 10.7 | 21.5 ± 1.7 |
| **Storage time 7 days** | | | | | |
| Micro1 | 18.1 ± 3.2 [b] | 105.5 ±24.7 [a,c] | 3.7 ± 1.4 | 17.0 ± 5.6 | 24.5 ± 1.0 |
| Micro2 | 21.7 ± 2.6 | 104.4 ±11.9 [a,c] | 3.6 ± 1.2 | 15.5 ± 4.0 | 22.0 ± 1.7 |
| FLIPSS1 | 40.4 ± 4.1 | 213.7 ± 25.8 | 7.4 ± 4.3 | 40.3 ± 7.1 | 21.7 ± 2.1 |
| FLIPSS2 | 35.8 ± 5.1 | 427.5 ± 43.9 | 6.4 ± 3.7 | 46.5 ± 6.1 | 20.4 ± 1.3 |
| Reference | 35.7 ± 7.4 | 552.1 ± 89.5 | 6.7 ± 3.9 | 47.4 ± 13.3 | 22.4 ± 2.2 |

[a]: * $p < 0.05$ vs. Reference; [b]: * $p < 0.05$ vs. FLIPSS1; [c]: * $p < 0.05$ vs. FLIPSS2.

Here, the osteoblast cell area was impaired on Micro1 due to the micro texture and not due to wettability. Another aspect of surface characterization needs to be explored in the next study, as it is known from the literature that surface energy affects the cellular response. Gentleman et al. [44] described the influence of surface free energy as an important part in osteoblast interaction at the interface to materials. Also, Hallab et al. [45] indicated that the surface energy may be more important for fibroblast adhesion than surface roughness. Moerke et al. [46] pointed out that a positive surface charge on microgrooves seemed to be an important parameter for the cellular outcome.

In the end, the femtosecond laser nano/micro texture appears to be a good tool for producing topographically functionalized material surfaces to guide the adhesion and growth of bone cells [47]. Further studies could be able to show that the laser structuring of Ti6Al4V samples, which, apart from well suited to the mechanical, (electro) chemical, and biological properties of the material, can control the in vitro cellular behavior [13] and increase the osteointegration and consequently the durability of implants in vivo [48]. Furthermore, the first step in cell adhesion mechanism—protein

adsorption—should be investigated. A possible reason for the equal cell adhesion on uncoated laser textures, after 1 and 7 days with different wettabilities, is the similar adsorption of protein layer on these surfaces [49]. Hasan et al. [50–52] showed that the protein absorption is a function of the hydrophobicity of surfaces that were chemically modified via salinization. It is assumed that the presence of FBS (fetal bovine serum) on a surface affects the cell adhesion. The effect of femtosecond laser structuring on protein adsorption and cell adhesion could be also be investigated in further studies.

## 4. Conclusions

Human MG-63 osteoblast growth is dependent on the nano/micro textures of femtosecond laser-structured titanium alloy. Microstructures with a pronounced pillar micro-profile (Micro1) showed a clear impairment on cell adhesion and spreading. The cellular response correlates well with the topology (size and shape) of the nano/micro texture, but not with the wettability. Laser processes are well suited for roughening titanium surfaces and thus modifying biomaterials in regenerative medicine.

**Author Contributions:** All authors conceived and designed the experiments. G.S. and U.D. manufactured the specimens and analyzed the surface properties and the wetting behavior. S.S. performed the experiments with MG-63 cells and evaluated the data with support of J.B.N.; G.S. and S.S. wrote the paper; J.B.N. and H.S. reviewed and edited the paper.

**Funding:** This research was funded by the Federal Ministry of Education and Research (funding code: 03WKCU6B; Innovative Regional Growth Cores "MikroLas" which is part of the initiative "Entrepreneurial Regions"—"The BMBF Innovation Initiative for the New German Länder"). This work was supported by the German Research Foundation (DFG, grant number 1270/1 collaborative research center "ELAINE"). We also acknowledge financial support by the DFG and the University Rostock within the funding program Open Access Publishing.

**Acknowledgments:** The authors thank M. Frank and A. Springer ("Elektronenmikroskopisches Zentrum", Rostock) for SEM-Imaging.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

1. Chen, S.; Guo, Y.; Liu, R.; Wu, S.; Fang, J.; Huang, B.; Li, Z.; Chen, Z.; Chen, Z. Tuning surface properties of bone biomaterials to manipulate osteoblastic cell adhesion and the signaling pathways for the enhancement of early osseointegration. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2018**, *164*, 58–69. [CrossRef] [PubMed]
2. Anselme, K.; Ponche, A.; Bigerelle, M. Relative influence of surface topography and surface chemistry on cell response to bone implant materials. Part 2: Biological aspects. *Proc. Inst. Mech. Eng. H* **2010**, *224*, 1487–1507. [CrossRef] [PubMed]
3. Rychly, J.; Nebe, B. Cell-material interaction. *BioNanoMaterials* **2013**, *14*. [CrossRef]
4. Zhao, C.; Cao, P.; Ji, W.; Han, P.; Zhang, J.; Zhang, F.; Jiang, Y.; Zhang, X. Hierarchical titanium surface textures affect osteoblastic functions. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2011**, *99*, 666–675. [CrossRef] [PubMed]
5. Lofti, M.; Nejib, M.; Naceur, M. Cell Adhesion to Biomaterials: Concept of Biocompatibility. In *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*; Pignatello, R., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2013; Chapter 8. [CrossRef]
6. Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 397–425. [CrossRef]
7. Brunette, D.; Tengvall, P.; Textor, M.; Thomsen, P. *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2001. [CrossRef]
8. Jones, F. Teeth and bones: Applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surf. Sci. Rep.* **2001**, *42*, 75–205. [CrossRef]
9. Ponsonnet, L.; Reybier, K.; Jaffrezic, N.; Comte, V.; Lagneau, C.; Lissac, M.; Martelet, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 551–560. [CrossRef]

10. Cunha, A.; Serro, A.P.; Oliveira, V.; Almeida, A.; Vilar, R.; Durrieu, M.-C. Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti–6Al–4V surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *265*, 688–696. [CrossRef]
11. Kietzig, A.-M.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 4821–4827. [CrossRef]
12. Jagdheesh, R.; Pathiraj, B.; Karatay, E.; Römer, G.R.B.E.; Huis in't Veld, A.J. Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 8464–8469. [CrossRef]
13. Cunha, A.; Oliveira, V.; Serro, A.P.; Zouani, O.E.-F.; Almeida, A.; Durrieu, M.-C.; Vilar, R. Ultrafast laser texturing of Ti-6Al-4V surfaces for biomedical applications. In Proceedings of the International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, Miami, FL, USA, 6–10 October 2013; Laser Institute of America: Orlando, FL, USA, 2013; pp. 910–918. [CrossRef]
14. Miller, P.R.; Aggarwal, R.; Doraiswamy, A.; Lin, Y.J.; Lee, Y.-S.; Narayan, R.J. Laser micromachining for biomedical applications. *JOM* **2009**, *61*, 35–40. [CrossRef]
15. Staehlke, S.; Koertge, A.; Nebe, B. Intracellular calcium dynamics in dependence on topographical features of titanium. *Biomaterials* **2015**, *46*, 48–57. [CrossRef] [PubMed]
16. Chen, P.; Aso, T.; Sasaki, R.; Ashida, M.; Tsutsumi, Y.; Doi, H.; Hanawa, T. Adhesion and differentiation behaviors of mesenchymal stem cells on titanium with micrometer and nanometer-scale grid patterns produced by femtosecond laser irradiation. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2018**, *106*, 2735–2743. [CrossRef] [PubMed]
17. Brånemark, R.; Emanuelsson, L.; Palmquist, A.; Thomsen, P. Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features. *Nanomedicine* **2011**, *7*, 220–227. [CrossRef] [PubMed]
18. Cunha, A.; Elie, A.-M.; Plawinski, L.; Serro, A.P.; Botelho do Rego, A.M.; Almeida, A.; Urdaci, M.C.; Durrieu, M.-C.; Vilar, R. Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of Staphylococcus aureus and biofilm formation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *360*, 485–493. [CrossRef]
19. Fadeeva, E.; Truong, V.K.; Stiesch, M.; Chichkov, B.N.; Crawford, R.J.; Wang, J.; Ivanova, E.P. Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation. *Langmuir* **2011**, *27*, 3012–3019. [CrossRef] [PubMed]
20. Long, J.; Zhong, M.; Zhang, H.; Fan, P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *441*, 1–9. [CrossRef]
21. Raimbault, O.; Benayoun, S.; Anselme, K.; Mauclair, C.; Bourgade, T.; Kietzig, A.-M.; Girard-Lauriault, P.-L.; Valette, S.; Donnet, C. The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2016**, *69*, 311–320. [CrossRef]
22. SAE International. AMS4911: Titanium Alloy, Sheet, Strip, and Plate, 6Al - 4V, Annealed. Available online: https://saemobilus.sae.org/content/AMS4911/ (accessed on 8 July 2019).
23. Beuth Verlag GmbH. WL 3.7164-1: Aerospace; titanium alloy with approx. 6Al-4V; sheet and plate. Available online: https://www.beuth.de/de/norm/wl-3-7164-1/1616956 (accessed on 8 July 2019).
24. Staehlke, S.; Rebl, H.; Nebe, B. Phenotypic stability of the human MG-63 osteoblastic cell line at different passages. *Cell Biol. Int.* **2019**, *43*, 22–32. [CrossRef]
25. Matschegewski, C.; Staehlke, S.; Birkholz, H.; Lange, R.; Beck, U.; Engel, K.; Nebe, J. Automatic actin filament quantification of osteoblasts and their morphometric analysis on microtextured silicon-titanium arrays. *Materials* **2012**, *5*, 1176–1195. [CrossRef]
26. Matschegewski, C.; Birkholz, H.; Staehlke, S.; Loeffler, R.; Kern, P.D.; Engel, K.; Nebe, J.B. Quantitative analysis of the cellular actin cytoskeleton on geometrically designed surface topography. *Mater. Sci. Forum* **2012**, *706–709*, 543–548. [CrossRef]
27. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407. [CrossRef]
28. Sánchez, F.; Morenza, J.L.; Aguiar, R.; Delgado, J.C.; Varela, M. Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1998**, *66*, 83–86. [CrossRef]
29. Zuhlke, C.A.; Anderson, T.P.; Alexander, D.R. Understanding the formation of self-organized micro/nanostructures on metal surfaces from femtosecond laser ablation using stop-motion SEM imaging. In Proceedings of the Laser-Based Micro- and Nanoprocessing VIII, San Francisco, CA, USA, 1–6 February 2014; Klotzbach, U., Washio, K., Arnold, C.B., Eds.; SPIE: Bellingham, WA, USA, 2014; Volume 89680C.

30. Oliveira, V.; Ausset, S.; Vilar, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7556–7560. [CrossRef]
31. Cardoso, J.T.; Garcia-Girón, A.; Romano, J.M.; Huerta-Murillo, D.; Jagdheesh, R.; Walker, M.; Dimov, S.S.; Ocaña, J.L. Influence of ambient conditions on the evolution of wettability properties of an IR-, ns-laser textured aluminium alloy. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39617–39627. [CrossRef]
32. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. Trans. *Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546. [CrossRef]
33. Curtis, A.; Wilkinson, C. Topographical control of cells. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1573–1583. [CrossRef]
34. Kunzler, T.P.; Drobek, T.; Schuler, M.; Spencer, N.D. Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients. *Biomaterials* **2007**, *28*, 2175–2182. [CrossRef]
35. Oliveira, S.M.; Alves, N.M.; Mano, J.F. Cell interactions with superhydrophilic and superhydrophobic surfaces. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, *28*, 843–863. [CrossRef]
36. Belaud, V.; Petithory, T.; Ponche, A.; Mauclair, C.; Donnet, C.; Pieuchot, L.; Benayoun, S.; Anselme, K. Influence of multiscale and curved structures on the migration of stem cells. *Biointerphases* **2018**, *13*, 06D408. [CrossRef]
37. Kieswetter, K.; Schwartz, Z.; Hummert, T.W.; Cochran, D.L.; Simpson, J.; Dean, D.D.; Boyan, B.D. Surface roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells. *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, *32*, 55–63. [CrossRef]
38. Olivares-Navarrete, R.; Hyzy, S.L.; Berg, M.E.; Schneider, J.M.; Hotchkiss, K.; Schwartz, Z.; Boyan, B.D. Osteoblast lineage cells can discriminate microscale topographic features on titanium-aluminum-vanadium surfaces. *Ann. Biomed. Eng.* **2014**, *42*, 2551–2561. [CrossRef] [PubMed]
39. Lincks, J.; Boyan, B.D.; Blanchard, C.R.; Lohmann, C.H.; Liu, Y.; Cochran, D.L.; Dean, D.D.; Schwartz, Z. Response of MG63 osteoblast-like cells to titanium and titanium alloy is dependent on surface roughness and composition. *Biomaterials* **1998**, *19*, 2219–2232. [CrossRef]
40. Boyan, B.D.; Lossdörfer, S.; Wang, L.; Zhao, G.; Lohmann, C.H.; Cochran, D.L.; Schwartz, Z. Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies. *Cell Mater.* **2003**, *24*, 22–27. [CrossRef]
41. Dowling, D.P.; Miller, I.S.; Ardhaoui, M.; Gallagher, W.M. Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene. *J. Biomater. Appl.* **2011**, *26*, 327–347. [CrossRef] [PubMed]
42. Van Wachem, P.B.; Beugeling, T.; Feijen, J.; Bantjes, A.; Detmers, J.P.; van Aken, W.G. Interaction of cultured human endothelial cells with polymeric surfaces of different wettabilities. *Biomaterials* **1985**, *6*, 403–408. [CrossRef]
43. Lim, J.Y.; Liu, X.; Vogler, E.A.; Donahue, H.J. Systematic variation in osteoblast adhesion and phenotype with substratum surface characteristics. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2004**, *68*, 504–512. [CrossRef] [PubMed]
44. Gentleman, M.M.; Gentleman, E. The role of surface free energy in osteoblast–biomaterial interactions. *Int. Mater. Rev.* **2014**, *59*, 417–429. [CrossRef]
45. Hallab, N.J.; Bundy, K.J.; O'Connor, K.; Moses, R.L.; Jacobs, J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 55–71. [CrossRef]
46. Moerke, C.; Rebl, H.; Finke, B.; Dubs, M.; Nestler, P.; Airoudj, A.; Roucoules, V.; Schnabelrauch, M.; Koertge, A.; Anselme, K.; et al. Abrogated cell contact guidance on amino-functionalized micro-grooves. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10461–10471. [CrossRef]
47. Fadeeva, E.; Deiwick, A.; Chichkov, B.; Schlie-Wolter, S. Impact of laser-structured biomaterial interfaces on guided cell responses. *Interface Focus* **2014**, *4*, 20130048. [CrossRef] [PubMed]
48. Coathup, M.J.; Blunn, G.W.; Mirhosseini, N.; Erskine, K.; Liu, Z.; Garrod, D.R.; Li, L. Controlled laser texturing of titanium results in reliable osteointegration. *J. Orthop. Res.* **2017**, *35*, 820–828. [CrossRef] [PubMed]
49. Anselme, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials* **2000**, *21*, 667–681. [CrossRef]
50. Hasan, A.; Pattanayek, S.K.; Pandey, L.M. Effect of Functional Groups of Self-Assembled Monolayers on Protein Adsorption and Initial Cell Adhesion. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2018**, *4*, 3224–3233. [CrossRef]

51. Hasan, A.; Waibhaw, G.; Pandey, L.M. Conformational and Organizational Insights into Serum Proteins during Competitive Adsorption on Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2018**, *34*, 8178–8194. [CrossRef] [PubMed]
52. Hasan, A.; Saxena, V.; Pandey, L.M. Surface Functionalization of Ti6Al4V via Self-assembled Monolayers for Improved Protein Adsorption and Fibroblast Adhesion. *Langmuir* **2018**, *34*, 3494–3506. [CrossRef] [PubMed]

© 2019 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 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).