

TRABAJO FIN DE GRADO

FUNCIONALIZACIÓN DE SUPERFICIES MEDIANTE ESTRUCTURAS PERIÓDICAS GENERADAS POR LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

TRABAJO FIN DE GRADO PARA
LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
GRADUADO EN INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

JUNIO 2017

**Almudena Menéndez
González**

DIRECTOR DEL TRABAJO FIN DE GRADO:
Carlos Luis Molpeceres



Estructura del documento

Este documento consta de dos partes, dado que el trabajo ha sido desarrollado en la Universidad Técnica de Viena (TU Wien), a la vez que supervisado desde la ETSII.

La primera parte, es el trabajo escrito en español, que consta de un resumen ejecutivo y un segundo resumen más extenso, requerido al realizarse el trabajo durante un programa Erasmus. En dicho resumen extenso, los requerimientos adicionales exigidos en la ETSII fueron añadidos al documento.

La segunda parte, es el trabajo completo tal y como se entregó en la Universidad Técnica de Viena. Esta parte del documento está escrita en Inglés.

Agradecimientos

A Robert Pospichal, por ayudarme y guiarme durante todo el desarrollo del trabajo.

A mi novio Alberto, que siempre me apoya y me anima con todo lo que hago.

A mi familia, por creer en lo que hago y ayudarme a alcanzar mis metas.

RESUMEN

La mecanización de superficies con láser de femtosegundos ha cobrado importancia durante las últimas décadas. La existencia de nanoestructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS) fue descubierta por Birnbaum en 1965 [1]. Dichas nanoestructuras son un fenómeno observado en sólidos al tratar su superficie con pulsos de láser con polarización lineal.

Existen dos tipos de LIPSS, según su frecuencia espacial o ancho de las nanoestructuras. Si la frecuencia espacial (δ [nm]) es menor que la longitud de onda que emite el láser (λ [nm]), aproximadamente $\delta < \lambda/2$, las LIPSS se consideran de alta frecuencia espacial o HSFL (*High spatial frequency LIPSS*). Si por el contrario la frecuencia espacial es parecida a la longitud de onda, se consideran nanoestructuras de baja frecuencia espacial o LSFL (*Low spatial frequency LIPSS*) [6] [5].

El objetivo de este trabajo es la obtención de nanoestructuras periódicas del tipo HSFL sobre la superficie de acero inoxidable austenítico SS 304. Estas nanoestructuras mejoran ciertas propiedades del acero inoxidable. Dan lugar a un nuevo comportamiento con respecto a la absorción de la luz, que posibilita la coloración permanente de superficies. También se están realizando estudios sobre sus posibles aplicaciones en placas solares. El comportamiento con respecto a la humidificación de la superficie se modifica, pudiendo generar superficies super-hidrofóbicas, muy necesarias en biotecnología, para por ejemplo la fabricación de implantes de alta calidad. También se pueden conseguir superficies con autolimpieza. Las HSFL han demostrado ser beneficiosas en cuanto a la anti-congelación e incluso reducir la corrosión de las superficies de acero inoxidable [1].

La texturización de superficies con láser tiene muchas ventajas con respecto a otros métodos. En primer lugar, el láser puede funcionalizar la superficie en un único paso, siendo un proceso sin contacto superficial, lo que significa que la superficie no se modifica por nada más que por el haz del láser. Además, los parámetros de la máquina son fácilmente ajustables por lo que se pueden lograr infinidad de estructuras con la misma máquina [1].

En este trabajo se utilizará un láser de polarización lineal horizontal de tipo titaniozafiro, con pulsos de una duración de $\tau = 30\text{ fs}$. Dicho láser opera con una longitud de onda de $\lambda = 800\text{ nm}$ y una frecuencia de $\nu = 1\text{ kHz}$ [3]. Se buscarán los parámetros del láser a definir para generar nanoestructuras periódicas del tipo HSFL, en concreto la fluencia (F) y el número de pulsos (p). A lo largo del proyecto se elegirán los parámetros de un total de 15 experimentos en cada uno de los cuales se producirán un número variable de puntos con distintos valores de fluencia y número de pulsos.

Su utilizan muestras de acero inoxidable SS 304 con un tamaño de 50 x 50 x 1 mm, cortadas manualmente en el laboratorio. Éstas fueron previamente lavadas en un limpiador ultrasónico de acetona antes de ser funcionalizadas. El material fue elegido por el alto número de aplicaciones y su bajo precio [8]. La posición de la pieza durante cada experimento y los parámetros aplicados en cada punto se definen en un código de control numérico, generado con MATLAB.

La fluencia se define indirectamente a través de la potencia de salida $P[\text{mW}]$ del oscilador y el área del punto con la superficie modificada (A), que varía en función de la coordenada Z de la posición de la pieza con respecto al sistema láser. La fluencia es función de dos variables de la forma $F = E/AJ/\text{cm}^2$, siendo $E[\text{J}]$ la energía de un pulso, que se obtiene como $E[J] = 1000P[\text{mW}]$ al ser la frecuencia del láser $\nu = 1\text{kHz}$. Para obtener el área (A) de los puntos, se requieren medidas previas del tamaño de un punto para ciertos valores de Z . Una vez hechas las medidas, se puede calcular el valor de la fluencia para cada posición Z , pudiendo siempre variarse la potencia de salida para obtener un rango de valores de fluencia más amplio.

Los resultados de los experimentos se analizarán en el microscopio de luz y únicamente los dos últimos, se evaluarán también con el microscopio electrónico de barrido (SEM). La tabla 0.1, muestra los experimentos realizados con los respectivos parámetros y el modo de evaluación. Cada experimento es definido según los resultados del experimento previo, siendo los primeros parámetros procedentes de la literatura.

Los primeros tres experimentos se realizan con valores de fluencia entre 0,1 y 1,7 J/cm^2 y entre 5 y 150 pulsos. Se pudieron medir únicamente LSFL. En algunos puntos, las imágenes del microscopio de luz eran muy oscuras por lo que era imposible medir las LIPSS. Se quiso comprobar si la limpieza de las muestras en el limpiador ultrasónico después de la funcionalización afectaba a los puntos. Para ello se hicieron los dos experimentos siguientes, que mostraron que dicha limpieza posterior no afecta a las LIPSS ya que las imágenes eran idénticas para los mismos parámetros. Posteriormente se realizaron dos experimentos que dieron lugar a error, ya que no se programó el valor de la coordenada Z correctamente.

Los siguientes cuatro experimentos se hicieron para encontrar los límites para los cuales dejaban de observar LIPSS en el microscopio de luz. Se utilizaron para ello valores de fluencia mucho menores, de hasta 0,07 J/cm^2 y un mayor número de pulsos, de hasta 200,000.

Los experimentos 14 y 15 fueron definidos eligiendo los parámetros que parecían tener interés según las imágenes del microscopio de luz, generadas en los experimentos previos. Los puntos de estos experimentos fueron analizados con el SEM, que da lugar a resultados más precisos. Se midieron las frecuencias espaciales de las nanoestructuras usando un programa llamado *Imagej*. *Imagej* es un programa desarrollado para el análisis de

Tabla 0.1: Parámetros de cada experimento realizado, número de puntos por experimento y su modo de evaluación. Los experimentos 6 y 7 se generaron con valores de fluencia no válidos por lo que no se pudieron evaluar.

Exp.	F (J/cm^2)	Nº pulsos (p)	Puntos	Evaluación
1	0,4 - 1,7	5 - 150	25	Microscopio de luz
2	0.2 - 0.3	5 - 150	15	
3	0.1 - 0.15	5 - 150	15	
4	0,4 - 1.7	5 - 150	25	Microscopio de luz
5	0.1 - 0.15	5 - 150	15	
6	Error	30 - 150	15	No evaluado
7	Error	30 - 150	15	No evaluado
8	0,2 - 0,56	30 - 150	30	Microscopio de luz
9	0,4 - 1,1	30 - 150	30	
10	0,18 - 0,35	200 - 1,000	40	Microscopio de luz
11	0,18 - 0,35	200 - 10,000	70	
12	0,07 - 0,14	200 - 5,000	48	Microscopio de luz
13	0,07 - 0,14	10,000-200,000	40	
14	Ver gráfico		22	SEM
15	Ver gráfico		15	SEM

imágenes obtenidas con microscopios. Los resultados cualitativos de ambos experimentos se muestran en el gráfico de la figura 0.1.

En vista de los resultados se pueden definir los límites de la fluencia y el número de pulsos para los cuales las nanoestructuras son del tipo HSFL. La fluencia ha de ser $0,1 < F < 0,25 J/cm^2$ para que se puedan obtener HSFL sobre la superficie del acero. Dentro de este rango, el número de pulsos no afecta a la periodicidad de las nanoestructuras. La influencia del número de pulsos, radica en la mezcla de HSFL y LSFL que se observa al aplicar entre 100 y 1000 pulsos para valores de fluencia intermedios en el rango de valores previamente definido.

Para fluencias menores a $0,1 J/cm^2$ las nanoestructuras dejan de ser periódicas, y el número de pulsos ha de ser alto para que se aprecie alguna modificación en la superficie. Con fluencias mayores a $0,25 J/cm^2$ se obtienen LSFL con δ variable según el número de pulsos. Con frecuencias mayores a $F = 0,5 J/cm^2$ al aumentar el número de pulsos, la zona central del punto se vuelve muy irregular y no tiene nanoestructuras. Estas parejas de parámetros pierden interés dado que el área que contiene LIPSS se reduce a los bordes exteriores.

Para la funcionalización de superficies con LIPSS de tipo HSFL, se requieren parámetros del láser que den lugar a resultados uniformes a lo largo de la superficie. Al haberse hecho experimentos de punto único, los resultados no son exactamente los que se deben aplicar en dos dimensiones. Esto es debido a que al aplicar una velocidad a la muestra

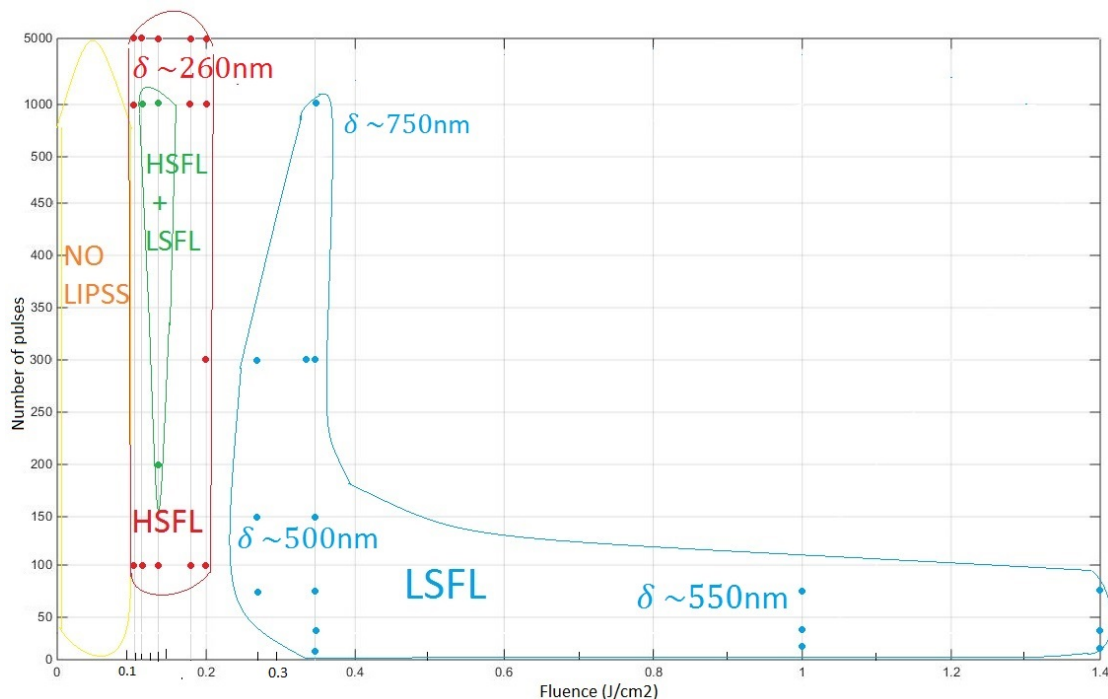
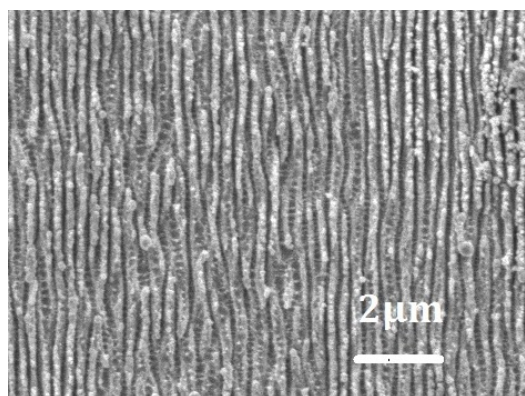


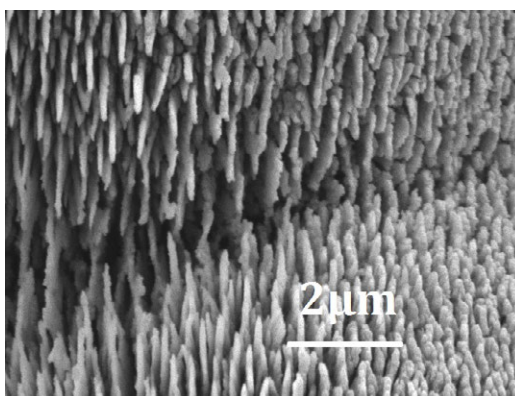
Fig. 0.1: Gráfico con los resultados globales.

para una funcionalización lineal habría que tener en cuenta la superposición de los pulsos. Los parámetros que dan lugar a las HSFL más uniformes para experimentos puntuales son 100 pulsos y una fluencia entre $0,12$ y $0,2 \text{ J/cm}^2$ (ver imagen 0.2a).

Las nanoestructuras más finas, con una frecuencia espacial menor a 200nm se obtuvieron con $F = 0,14 \text{ J/cm}^2$ y 1000 pulsos (ver imagen 0.2b). Estas estructuras sin embargo tienen forma de aguja y cubren una superficie muy irregular debido al alto número de pulsos.



(a) $F = 0,12 \text{ J/cm}^2$ y 100 pulsos. $\delta \approx 280\text{nm}$.



(b) $F = 0,14 \text{ J/cm}^2$ y 1000 pulsos. $\delta \approx 200\text{nm}$.

Palabras clave

LIPSS, funcionalización de superficies, láser de femtosegundos, tratamiento superficial de aceros.

Códigos UNESCO

331090 Tecnología láser para producción industrial
220990 Tratamiento digital. Imágenes
331599 Acero inoxidable
221128 Superficies
220910 Láseres
230112 Microscopía
220304 Microscopía electrónica
220207 Interacción de ondas electromagnéticas con la materia

Índice

1	INTRODUCCIÓN	13
1.1	Funcionalización mediante nano-estructuras periódicas	13
1.2	Funcionalización mediante un láser de femtosegundos	13
1.3	Acero inoxidable austenítico	14
1.4	Importancia del trabajo	14
2	OBJETIVOS	15
3	METODOLOGÍA	16
3.1	El láser y maquinaria utilizada	16
3.1.1	El láser de femtosegundos	16
3.1.2	Otras sistemas de instrumentación utilizados	17
3.2	Descripción del desarrollo experimental	18
3.2.1	Medidas previas	19
3.2.2	Medida de las nanoestructuras	21
4	EXPERIMENTOS Y RESULTADOS	23
4.1	Primeros resultados. Experimentos 1, 2, 3, 4 y 5	23
4.2	Experimentos 6, 7, 8 y 9	24
4.3	Experimentos 10 y 11	24
4.4	Experimentos 12 y 13	25
4.5	Experimento 14, Microscopio Electrónico de Barrido	26
4.5.1	Descripción de los resultados	27
4.6	Experimento 15. Definición de los límites de fluencia y número de pulsos .	31
4.6.1	Descripción de los resultados	31
5	CONCLUSIONES	35
5.1	Parámetros para la formación de nanoestructuras de alta frecuencia es- pacial (HSFL)	35
5.2	Líneas futuras	36
6	PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO	37
6.1	Planificación temporal	37
6.1.1	Estructuración del trabajo	37
6.2	Presupuesto	37
7	ANEXOS	39
7.1	Ejemplos de programas de Matlab	39
7.1.1	Generación de código de control numérico	39

7.1.2 Medida de nanoestructuras	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ÍNDICE DE FIGURAS	43
ÍNDICE DE TABLAS	45
ABREVIATURAS, UNIDADES Y ACRÓNIMOS	47

1 INTRODUCCIÓN

Este proyecto trata de la definición de parámetros para la obtención de nano-estructuras periódicas de alta frecuencia (HSFL) en la superficie del acero inoxidable SS 304 usando un láser de femtosegundos del tipo titanio-zafiro.

Se utilizará un láser de polarización lineal horizontal, con pulsos de una duración de $\tau = 30\text{fs}$. Dicho láser opera con una longitud de onda de $\lambda = 800\text{ nm}$ y una frecuencia de $\nu = 1\text{kHz}$.

1.1 Funcionalización mediante nano-estructuras periódicas

La mecanización de superficies con láser de femtosegundos ha ido cobrando importancia durante las últimas décadas. La existencia de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS) fué descubierta por Birnbaum en 1965 [1][4]. Éstas son un fenómeno observado en sólidos al tratar su superficie con pulsos de láser con polarización lineal.

El origen de las LIPSS en lo referido a la interacción láser-superficie no se conoce con seguridad y hay cierta controversia en la literatura al respecto [2]. Si bien se habla de una estructuración autónoma de las partículas, teorías sobre la generación de un segundo armónico también han sido propuestas. Las zonas más interesantes de la superficie tratada suelen ser los alrededores del punto tratado, ya que es donde el material ablatido se deposita [1].

Las nanoestructuras superficiales pueden ser periódicas (LIPSS) y no periódicas. Dentro de las periódicas, en las cuales se hará hincapié a lo largo del trabajo, se dividen en **LIPSS** de alta (**HSFL**) y de baja (**LSFL**) frecuencia espacial. La frecuencia espacial o espaciamiento entre las estructuras (δ) debe ser mucho menor que λ para considerarse HSFL (aproximadamente $\delta < \lambda/2$).

Las LSFL son más fáciles de obtener y ya hay muchos estudios realizados al respecto. Por ello, en este proyecto, se buscarán HSFL [6] [5].

1.2 Funcionalización mediante un láser de femtosegundos

Para la creación de nanoestructuras en la superficie de las muestras, que se describirán posteriormente, se utilizó un láser de femtosegundos, propiedad de la Universidad Técnica de Viena.

La texturización de superficies con láser tiene muchas ventajas con respecto a otros métodos. En primer lugar, el láser puede funcionalizar la superficie en un sólo paso. El

proceso es además sin contacto superficial, lo que significa que la superficie no se modifica por nada más que por el haz del láser. Además, los parámetros de la máquina son fácilmente ajustables por lo que se pueden lograr infinitas de estructuras con la misma máquina.

La ablación de materiales con una muy pequeña zona afectada térmicamente es posible con un láser de femtosegundos. Una duración de pulso mayor, hace que se pierda precisión debido a la ablación fototérmica, que hace que se pueda derretir la zona afectada.

1.3 Acero inoxidable austenítico

El material utilizado para los experimentos es acero inoxidable austenítico SS-304 que es actualmente el más común de los aceros inoxidables. Fue elegido debido a su amplia variedad de usos en prácticamente todos los sectores y a su bajo precio. El SS-304 es altamente resistente estructuralmente a la corrosión, además de ser soldable [7].

Dependiendo del acabado superficial del acero, la resistencia a la corrosión varía según el medio en el que tenga que ser utilizado.

1.4 Importancia del trabajo

Las propiedades superficiales de los materiales son muy importantes según la tarea para la que estén concebidos. Las nanoestructuras del tipo HSFL en acero inoxidable dan lugar a un nuevo comportamiento con respecto a la absorción de la luz, que posibilita la coloración permanente de superficies. También se están realizando estudios sobre sus posibles aplicaciones en placas solares.

Por otra parte, cambia el comportamiento con respecto a la humidificación de la superficie, pudiendo generar superficies super-hidrofóbicas. Esta modificación del comportamiento de las superficies con el agua, es muy necesario en biotecnología, para por ejemplo la fabricación de implantes de alta calidad. También se puede llegar a una autolimpieza de las superficies. Las HSFL han demostrado ser beneficiosas en cuanto a la anti-congelación e incluso reducir la corrosión de las superficies.

2 OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es encontrar los parámetros del láser que dan lugar a la formación de nanoestructuras periódicas del tipo HSFL. Éstas son buscadas sobre la superficie de acero inoxidable austenítico SS 304, ya que es el acero más utilizado en la actualidad.

Se realizarán un total de 15 experimentos. En cada uno de los cuales se generan entre 8 y 50 puntos con distintos parámetros. La totalidad del trabajo se hace con puntos singulares, por lo que las nanoestructuras que se observarán no serán estrictamente uniformes a lo largo de la superficie. Todos los puntos observados que tengan alguna característica distintiva serán fotografiados y posteriormente se valorará la necesidad de volver a reproducirlos para observarlos en el SEM.

El principal objetivo es la definición de los límites en el número de pulsos y la fluencia entre los cuales se generan nanoestructuras periódicas de alta frecuencia espacial ($\delta < \lambda/2 \approx 400nm$). La existencia de dichos límites sería muy beneficiosa para futuras reproducciones del experimento.

3 METODOLOGÍA

3.1 El láser y maquinaria utilizada

3.1.1 El láser de femtosegundos

Se utilizó un láser de femtosegundos modelo FEMTOPOWER COMPACT PRO, de Femtopower. Éste es un amplificador multipaso de titanio-zafiro, con frecuencia de repetición de 1kHz. Tiene polarización lineal o horizontal, la longitud de onda (λ) es de 800nm y la longitud de pulso es de 30 femtosegundos.

La máquina está formada, en primer lugar, por un sistema principal, que incluye el oscilador, el alargador de pulso, el amplificador y el compresor de pulso. Por otra parte, consta de una unidad de control del amplificador externa, y de un ordenador para el control remoto. También tiene un sistema de ventilación, para mantener las condiciones óptimas de uso del láser, un refrigerador externo, y una celda Pockels. En la imagen 3.1 se muestra la disposición de las diferentes partes en el láser y el camino que sigue el haz.

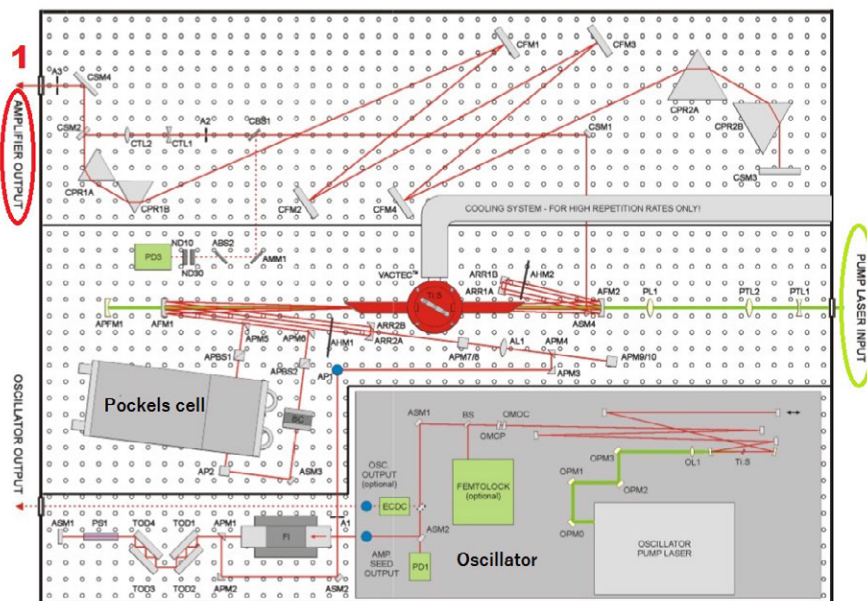


Fig. 3.1: Esquema del interior del láser [3].

El haz de láser parte del oscilador y tras pasar a través de varios prismas y espejos entra a la célula de Pockels donde la frecuencia se reduce de 75MHz a 1kHz. Este haz es amplificado y finalmente sale por el orificio indicado con un 1 en la figura.

3.1.2 Otras sistemas de instrumentación utilizados

Para realizar los experimentos, varias máquinas fueron utilizadas además del láser:

Microscopio de luz: Todos los puntos resultantes de cada experimento fueron observados y fotografiados desde el microscopio de luz. Las imágenes obtenidas con éste tienen una calidad limitada, y el tipo de nano-estructuras es difícil de determinar. Para medir el ancho de las nanoestructuras se utiliza una escala, que se fotografiará para saber la equivalencia de píxeles a nanómetros. Al hacer muchas medidas a la vez, fue conveniente la escritura de un sencillo programa de Matlab para agilizar los cálculos (Ver Anexos).

Microscopio electrónico de barrido (SEM): Est microscopio fue utilizado para observar los puntos más representativos o interesantes según las imágenes del microscopio de luz.

Cámara de fotos: Una cámara de fotos réflex fue utilizada para realizar las fotografías de los puntos desde el microscopio de luz. Mediante un sencillo programa, las imágenes de las muestras se pudieron ver en directo desde mi ordenador personal. La colocación del microscopio de luz con la cámara se puede ver en la imagen 3.3.

Limpiador ultrasónico: Para la limpieza de las piezas previa a su funcionalización con el láser, se usó un limpiador ultrasónico mostrado en la figura 3.2. La pieza se encuentra bañada en acetona durante la limpieza.



Fig. 3.2: Limpiador ultrasónico de acetona.



Fig. 3.3: Microscopio de luz con cámara réflex conectada.

Medidor de potencia: Este aparato fue necesario para regular la potencia de salida del láser. Dicha regulación se realiza manualmente por lo que el medidor es estrictamente necesario.

Sistema de posicionamiento: Un sistema de posicionamiento manejado remotamente mediante un programa de control numérico, era el encargado de sujetar y de mover la pieza de acero. El movimiento es en tres dimensiones y los ejes y posición de este sistema se muestra en la imagen 3.4.

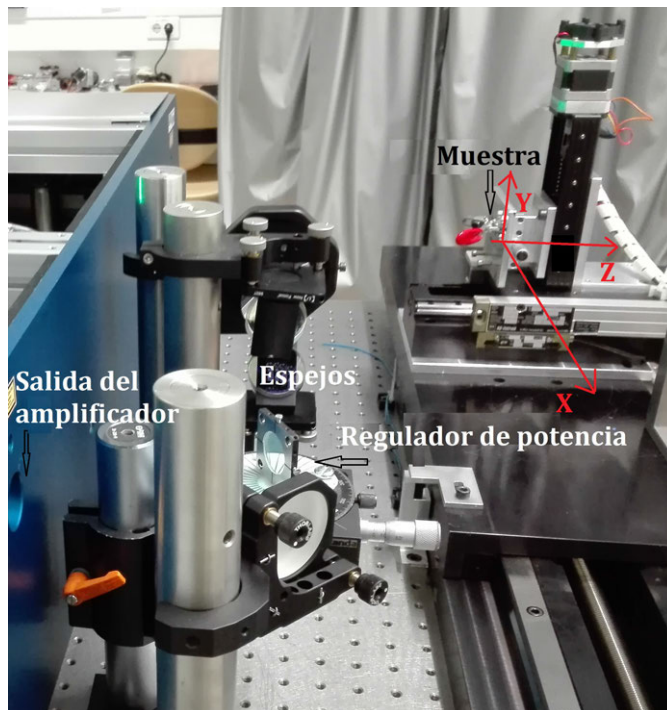


Fig. 3.4: Salida del amplificador del haz de láser. Regulador manual de potencia y localización de la pieza en máquina de control numérico. Direcciones de los ejes, necesarias para la correcta definición del programa controlador de la máquina.

3.2 Descripción del desarrollo experimental

El desarrollo de los experimentos se llevó a cabo en la Universidad Técnica de Viena. El diagrama de flujo con la secuencia de actividades de forma esquemática se muestra en la figura 3.5.

El trabajo consiste en encontrar los parámetros del láser que consiguen la creación de HSFL en la superficie del acero inoxidable. Para comenzar la búsqueda de dichos parámetros, se leyeron artículos relacionados con la generación de LIPSS con láser. Estos artículos están citados y nombrados en la bibliografía. Para la definición de la fluencia en el láser, se necesitan ciertas medidas previas que se explicarán en el siguiente punto. Una vez elegidos los parámetros (fluencia y número de pulsos), se realizará en Matlab (ver ejemplos en Anexo) el programa generador del código de control numérico encargado de mover la máquina posicionadora de la pieza. El número de pulsos aparece en dicho

código de Matlab, así como las coordenadas tridimensionales que definen la posición de la pieza. La coordenada Z, será junto con la potencia de salida del láser, lo que define la fluencia del experimento.

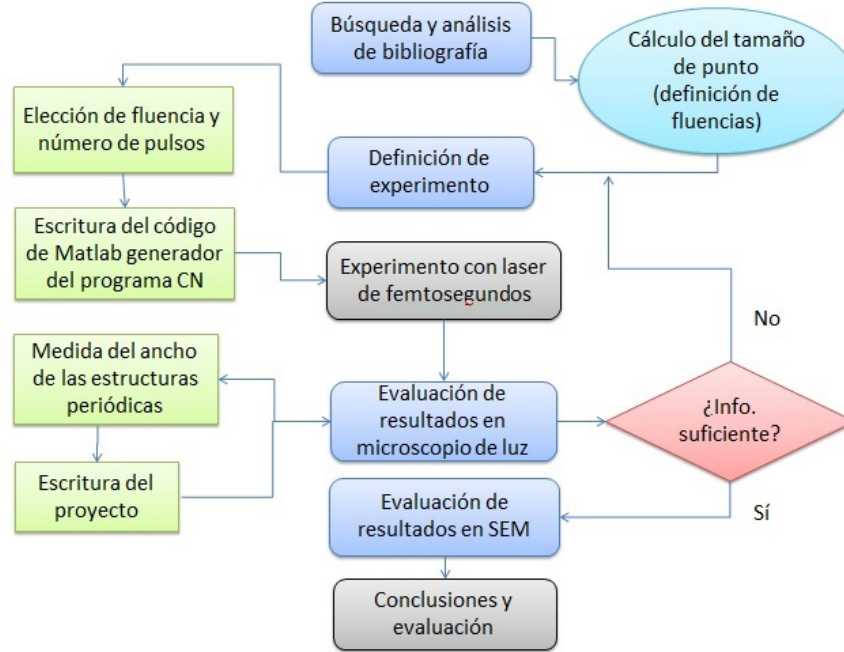


Fig. 3.5: Flujoograma del proyecto

3.2.1 Medidas previas

Los **parámetros** buscados son la fluencia (F) y el número de pulsos aplicados por punto. La fluencia se define como $F = E/A$ [1]. La energía E es un valor conocido y regulable manualmente, al contrario que el área del punto afectado por el láser (A). En realidad, el valor regulable es la potencia de salida del haz de láser P [mW]. Al ser la frecuencia del láser 1kHz, el valor de la energía de un pulso se puede calcular como $E[J] = 1000P[mW]$. Para el cálculo de F , es necesario medir el tamaño de cada punto, según la coordenada Z de la situación de la muestra, para poder definir futuros experimentos. Esto se consiguió mediante tres experimentos previos, usando un valor arbitrario de E y un amplio rango de valores de Z . Con el microscopio de luz y con ayuda de una escala fotografiada con una cámara unida a éste, se miden el ancho y el alto de los puntos y se calcula el área de los puntos mediante las siguientes fórmulas:

$$a = \frac{ap}{Sc} \quad (3.1)$$

$$b = \frac{bp}{Sc} \quad (3.2)$$

$$A = \frac{ab\pi}{4} \quad (3.3)$$

$$r = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

La medida de los puntos se hace con el programa *Imagej*, y se obtienen valores en píxeles. *Imagej* es un programa desarrollado para el análisis de imágenes obtenidas con microscopios. Con ayuda de la escala (Sc) se transforman las medidas a cm y se calcula el área.

En la ecuación 3.4 se define r , que es el radio del haz de láser. La colocación de las muestras durante la funcionalización con el láser debe ser por delante de la posición en Z de este r_0 , que es el radio mínimo. Este concepto es representado de manera simplificada en la imagen 3.6

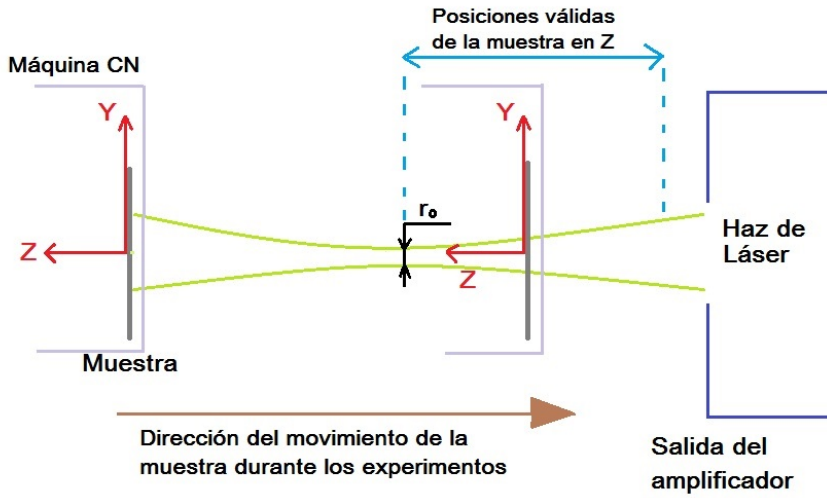


Fig. 3.6: Esquema simplificado de la posición de la pieza, por delante de la Z donde se encuentra r_0 .

Los resultados de estas medidas pueden consultarse en el documento completo. En la gráfica 3.7 se muestran los resultados de uno de los tres experimentos, donde se obtiene Z_0 , la posición de r_0 y los valores de las fluencias según Z.

El número de pulsos, es programable en el código de CN (ver Anexo), y para la fluencia se usa el valor de la coordenada Z, que denota el área del punto (A).

La programación del **número de pulsos** en el código de control numérico se hace utilizando el valor de la frecuencia del láser nu , no la duración de los pulsos $\tau = 30fs$. La frecuencia, $\nu = 1000Hz$, implica que hay un pulso cada 0,001 segundos. Al durar cada pulso 30fs, estos son discontinuos (ver imagen 3.8). En el control numérico se definen los segundos que el láser está funcionando, por lo que si por ejemplo se necesitan 100 pulsos, el láser debe funcionar 0,1 segundos y se denota como P0.1 en el control

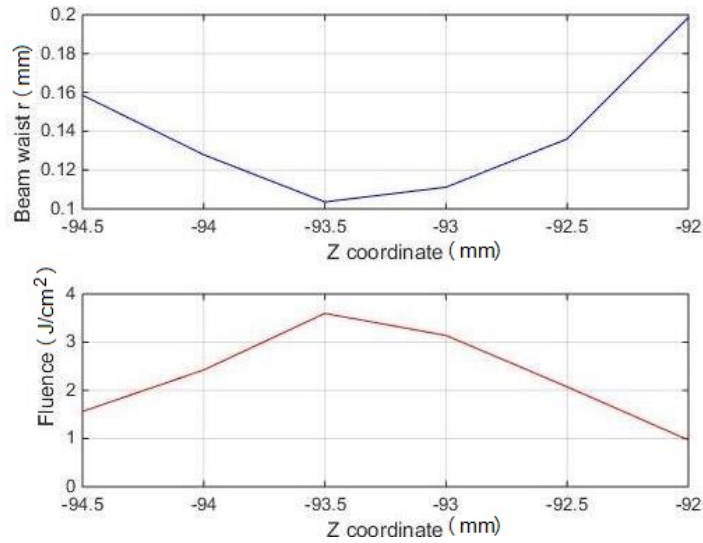


Fig. 3.7: Gráfico con la posición de r_0 y los valores de Fluencia para cada coordenada Z.

numérico. Esta programación es también la que se utilizará para los experimentos de búsqueda de parámetros.

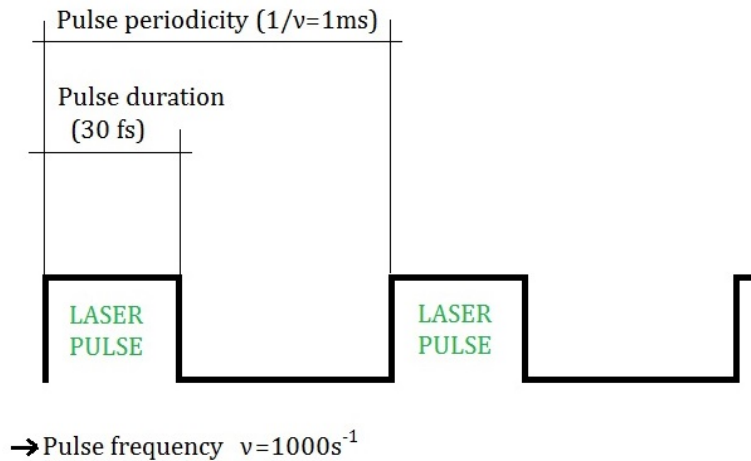


Fig. 3.8: Discontinuidad de los pulsos de láser. Frecuencia y duración de un pulso.

3.2.2 Medida de las nanoestructuras

La frecuencia espacial de las nanoestructuras se midió con un programa llamado Imagej, que es un programa desarrollado para el análisis de imágenes obtenidas con microscopios. Este programa se usó tanto para evaluar los resultados del SEM como los del microscopio

de luz.

El procedimiento de medida consiste en el trazado de una línea perpendicular a las LIPSS, incluyendo el mayor número de nanoestructuras posible. Se mide dicha línea con el programa previamente nombrado y se divide entre el número de nanoestructuras incluidas. Este proceso tiene una alta incertidumbre de medida dado que el trazado de dicha línea se hace a mano. No se ha calculado dicha incertidumbre ya que la importancia del trabajo no radica en el cálculo de valores exactos de frecuencia espacial. Por esta razón, todos los valores de δ son aproximados.

Mediante un sencillo programa de Matlab se transforman las medidas de píxeles a nanómetros con ayuda de una escala (ver ejemplo en Anexo).

4 EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

Los experimentos realizados fueron definidos según los resultados previos. Al principio se eligieron los valores de fluencia y número de pulsos según la literatura. En la tabla 4.1 se muestran todos los experimentos realizados. Para los experimentos posteriores al 8, se tuvo que calcular de nuevo la fluencia midiendo el área de los puntos, como explicado previamente.

Tabla 4.1: Parámetros de cada experimento realizado y su modo de evaluación

Exp.	F (F/cm^2)	Nº pulsos (p)	Puntos	Evaluación
1	0,4 - 1,7	5 - 150	25	Microscopio de luz
2	0.2 - 0.3	5 - 150	15	
3	0.1 - 0.15	5 - 150	15	
4	0,4 - 1.7	5 - 150	25	Microscopio de luz
5	0.1 - 0.15	5 - 150	15	
6	Error	30 - 150	15	No evaluado
7	Error	30 - 150	15	No evaluado
8	0,2 - 0,56	30 - 150	30	Microscopio de luz
9	0,4 - 1,1	30 - 150	30	
10	0,18 - 0,35	200 - 1,000	40	Microscopio de luz
11	0,18 - 0,35	200 - 10,000	70	
12	0,07 - 0,14	200 - 5,000	48	Microscopio de luz
13	0,07 - 0,14	10,000-200,000	40	
14	Ver tabla Exp. 14		22	SEM
15	Ver tabla Exp. 15		15	SEM

4.1 Primeros resultados. Experimentos 1, 2, 3, 4 y 5

Los parámetros elegidos se decidieron según la literatura y dieron lugar a nanoestructuras periódicas con un ancho de aproximadamente entre 450 y 600 nanómetros. Para la variación brusca de la fluencia se modificó el valor de la potencia de salida, usando 600mW en el experimento 1 y 300 y 150mW en el 2 y 3 respectivamente. El amplio rango en los valores de la fluencia fue definitivo para enfocar los experimentos posteriores. Con las menores fluencias, se obtuvieron estructuras más finas, aunque LSFL. Si la fluencia era menor de $0,4 J/cm^2$, con un número de pulsos bajo, la superficie no se modificaba de forma apreciable.

Los experimentos 4 y 5 son idénticos a los experimentos 1 y 3 pero limpiando la pieza después de haberla funcionalizado con el láser. Esto se hizo con el limpiador ultrasónico y por la observación de las muestras se determinó que esta limpieza no afecta al ancho

de las nanoestructuras.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran dos ejemplos de dos puntos de los experimentos 2 y 3. Con menor fluencia y mayor número de pulsos se observan zonas oscuras y un ancho de nanoestructuras menor.



Fig. 4.1: Experimento 2. 150 pulsos y $F = 0,2 J/cm^2$. LSFL con $\delta \approx 650 nm$.



Fig. 4.2: Experimento 3. 150 pulsos y $F = 0,15 J/cm^2$. LSFL con $\delta \approx 500 nm$.

4.2 Experimentos 6, 7, 8 y 9

Los experimentos 6 y 7 se quisieron hacer con fluencias más bajas, modificando el valor de Z. Para poder determinar estos nuevos valores, había que repetir los cálculos del área de los puntos. Se definió de forma errónea el programa de control de la máquina que posiciona la pieza, de forma que la ésta se alejaba de la salida del amplificador (Z aumentando). Esto da lugar a una distribución muy irregular de la energía en el punto afectado, imposibilitando la medida del área.

Los experimentos 8 y 9 se programan correctamente y con valores de potencia de salida 150mW y 300mW respectivamente. Se obtienen nanoestructuras más finas de aproximadamente 500 nm en el experimento 8 con $F = 0,56 J/cm^2$ y 150 pulsos. Con las fluencias más bajas, dejan de observarse modificaciones por lo que se aumentará el número de pulsos en los siguientes experimentos.

4.3 Experimentos 10 y 11

Ambos se realizaron con la misma fluencia pero con distinto número de pulsos llegando a un máximo de $p = 10.000$. Las imágenes obtenidas con los valores límite de $F = 0,18 J/cm^2$ y 1000 pulsos del experimento 10, son completamente distintas a lo observado anteriormente. Aparecen unas estructuras periódicas horizontales, paralelas a la dirección de polarización (ver imagen 4.3, la línea blanca representa dicha dirección), que teóricamente se corresponderían con HSFL. Sin embargo, el ancho de éstas es de 700nm, por lo que no se puede confirmar su naturaleza sólo con el microscopio de luz.

En el experimento 11, con alto número de pulsos, este tipo de líneas se observa siempre para los menores valores de F independientemente del número de pulsos. Para los valores altos e intermedios de la fluencia, las imágenes son muy oscuras y no se puede saber nada de la naturaleza de las nanoestructuras (ver imagen 4.4). La superficie afectada parece ser ondulada, lo que dificulta la captura de imágenes nítidas.

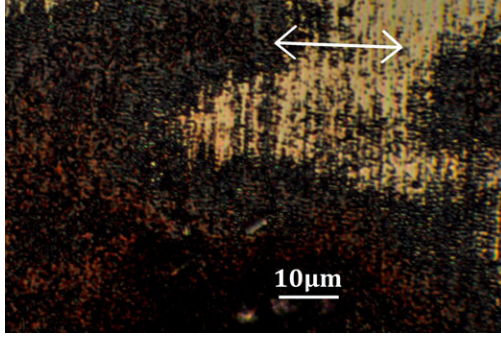


Fig. 4.3: Experimento 10. 1000 pulsos y $F = 0,18 J/cm^2$. Estructuras horizontales con $\delta \approx 700nm$.

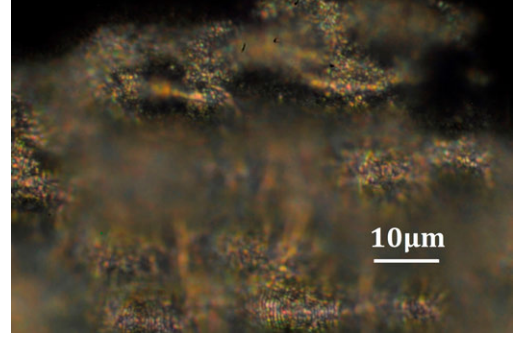


Fig. 4.4: Experimento 10. 500 pulsos y $F = 0,3 J/cm^2$. Superficie oscura y ondulada.

4.4 Experimentos 12 y 13

La tabla 4.2 muestra todos los puntos realizados del experimento 12 y sus resultados. Con fluencias menores a $0,1 J/cm^2$, independientemente del número de pulsos, no hay ninguna modificación en la superficie. Las nanoestructuras horizontales se observan entre $0,1$ y $0,14 J/cm^2$ y se generan con un alto número de pulsos.

El experimento 13 se hizo para comprobar si aumentando el número de pulsos todavía más, se formarían nanoestructuras con fluencias inferiores a $0,1 J/cm^2$. Los resultados se observan en la tabla 4.3. Se forman estructuras horizontales para menores fluencias al aumentar el número de pulsos. En los próximos experimentos se corroborará la naturaleza de estas estructuras horizontales.

N° pulsos F (J/cm^2)	200	300	500	1000	2000	5000
0.14	LIPSS	LIPSS	LIPSS	Hr	Hr	Hr
0.12	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.11	$\sim X$	$\sim X$	Hr	Hr	Hr	Hr
0.10	$\sim X$	$\sim X$	$\sim X$	Hr	Hr	Hr
0.098	X	X	X	$\sim X$	Hr	Hr
0.094	X	X	X	X	X	X
0.08	X	X	X	X	X	X
0.07	X	X	X	X	X	X

Tabla 4.2: Experimento 12. Parámetros de cada punto y resultados cualitativos. LIPSS se refiere a nanoestructuras verticales como observado anteriormente en otros experimentos. Hr son nanoestructuras horizontales X y $\sim X$ se refieren a que no hay modificaciones en la superficie.

N° pulsos F (J/cm^2)	10000	20000	50000	100000	200000
0.14	New	New	New	New	Hr
0.12	Hr	Hr	Hr	New	Hr
0.11	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.10	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.098	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.094	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.08	$\sim X$	Hr	Hr	Hr	Hr
0.07	$\sim X$	$\sim X$	$\sim X$	Hr	Hr

Tabla 4.3: Experimento 13. Con mayor número de pulsos se siguen observando las nanoestructuras horizontales (Hr) y con los mayores valores de fluencia, aparecen unas estructuras que se asemejan a círculos, determinadas en la tabla como New. Para las menores fluencias, de nuevo no se ve nada (X) en la superficie.

4.5 Experimento 14, Microscopio Electrónico de Barrido

Este experimento fue evaluado en ambos microscopios, y se usan los parámetros que dieron lugar a imágenes con distintas características en los anteriores experimentos. Se generan 22 puntos definidos en la tabla 4.4. Dos puntos han sido eliminados dado que no se observó modificación en la superficie del acero al aplicar sus parámetros. Se tuvieron que codificar tres programas distintos dado que la potencia de salida del amplificador ha de ser modificada manualmente y se usan tres distintas.

Se han elegido parámetros de experimentos ya realizados previamente para así comprobar la posibilidad de repetición de los mismos.

Tabla 4.4: Experimento 14. Parámetros utilizados. Puntos I-VI con 150mW, XIV-XVIII con 75mW y XIX-XXIV con 600mW. Fluencia (F) en J/cm^2 .

N^o	F	Pulsos	N^o	F	Pulsos	N^o	F	Pulsos
I	0.35	15	XIV	0.14	100000	XIX	1.4	15
II		30	XV		200	XX		30
III		75	XVI		1000	XXI		75
IV		150	XVII	0.0105	200000	XXII	1	15
V		300	XVIII	0.1	50000	XXIII		30
VI		1000				XXIV		75
VII	0.28	75						
VIII		150						
IX		300						
X	0.34	300						
XI	0.2	300						

Los resultados fueron observados en el SEM y en el microscopio de luz. Las fotos tomadas desde ambos microscopios son comparadas y se observa que las evaluaciones del microscopio de luz se acercan a la realidad únicamente cuando se forman nanoestructuras de baja frecuencia espacial o LSFL. Las nanoestructuras resultan no ser de alta frecuencia espacial al ser horizontales. Sin embargo, las zonas que se veían oscuras en el microscopio de luz, sí son HSFL con un ancho de $\delta < 400\text{nm}$. Se observan incluso estructuras de menos de 200 nm en el punto XVI, con $F = 0,14J/cm^2$ y 10000 pulsos.

4.5.1 Descripción de los resultados

Las imágenes de esta sección comparan las imágenes que se obtienen con el microscopio de luz y el SEM. Se obtienen muchos tipos diferentes de nanoestructuras que serán descritas en las imágenes. Los resultados de la medida de las nanoestructuras en ambos microscopios en cada punto se observan en las tablas 4.6, 4.5 y 4.7.

Punto	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
δ SEM (nm)	608	532	513	504	471	771	494	523	519	492	351
δ Microscopio de luz (nm)	684	650	590	446	547	none	784	587	579	684	476

Tabla 4.5: Periodicidades en el experimento 14 con ambos microscopios. Puntos I-XI.

Punto	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
δ SEM (nm)	250-330	230-580	190-330	none	none
δ Microscopio de luz (nm)	none	512	515	672	636

Tabla 4.6: δ en el experimento 14, medida de ambos microscopios. Puntos XIV-XVIII.

Point number	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
δ SEM (nm)	563	570	545	540	570	599
δ Microscopio de luz (nm)	609	595	520	599	562	566

Tabla 4.7: Periodicidades (δ) en el experimento 14 de ambos microscopios. Puntos XIX-XXIV.

Comparación de las imágenes de ambos microscopios

Las líneas horizontales observadas en el microscopio de luz, en los puntos con bajas fluencias y alto número de pulsos, resultan ser nanoestructuras no periódicas al observar los puntos en el SEM. La figura 4.5, muestra el punto XVIII fotografiado por ambos microscopios, donde se observa la verdadera naturaleza de las líneas horizontales, paralelas a la polarización previamente observadas.

Con las fluencias más altas ($F > 0,25 J/cm^2$), se obtienen nanoestructuras de baja frecuencia espacial o LSFL (ver figura 4.6), perpendiculares a la dirección de polarización. Aumentando el número de pulsos, la zona central se hace muy irregular y las nanoestructuras se forman sólo en la zona exterior del punto (ver figura 4.7).

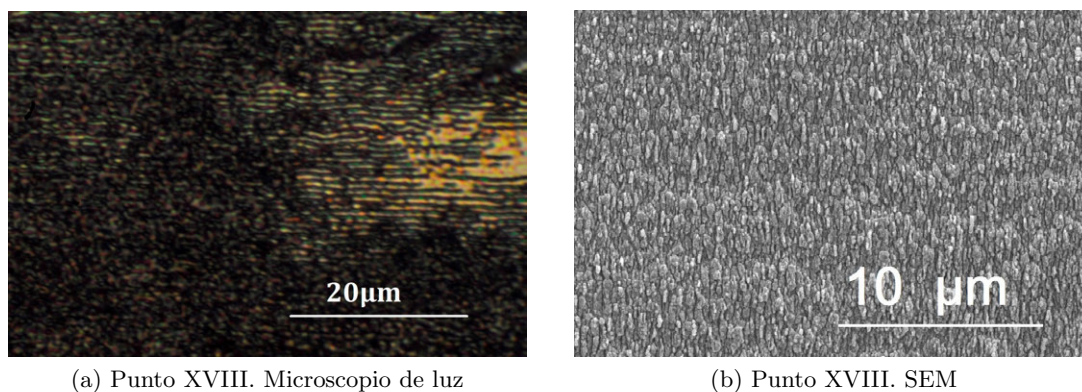


Fig. 4.5: Experimento 14, punto XVIII (50.000 pulsos, $F = 0,1 J/cm^2$). Fluencia muy baja. Nanoestructuras horizontales en microscopio de luz que resultan ser no periódicas al ser observadas en el SEM.

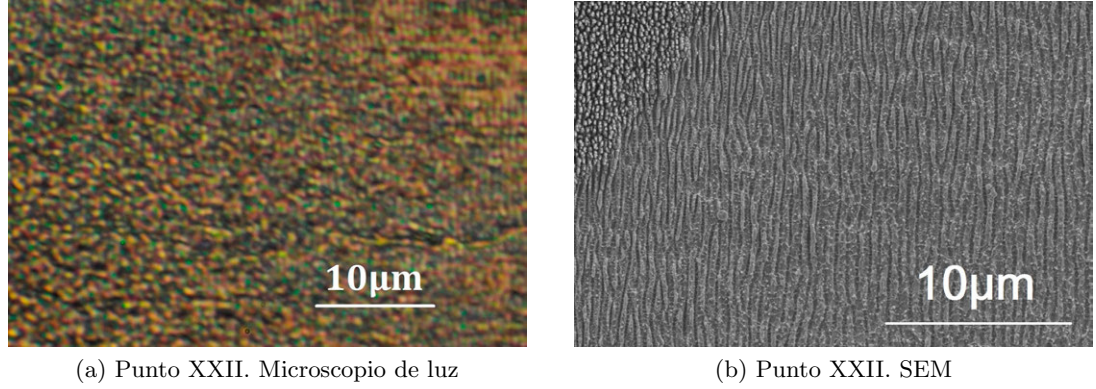


Fig. 4.6: Experimento 14, punto XXII (15 pulsos, $F = 1J/cm^2$). En el microscopio de luz se observan unas estructuras circulares en el centro del punto, que resultan ser nanotubos perpendiculares a la superficie al observarse en el SEM. Las nanoestructuras son de baja frecuencia espacial o LSFL.

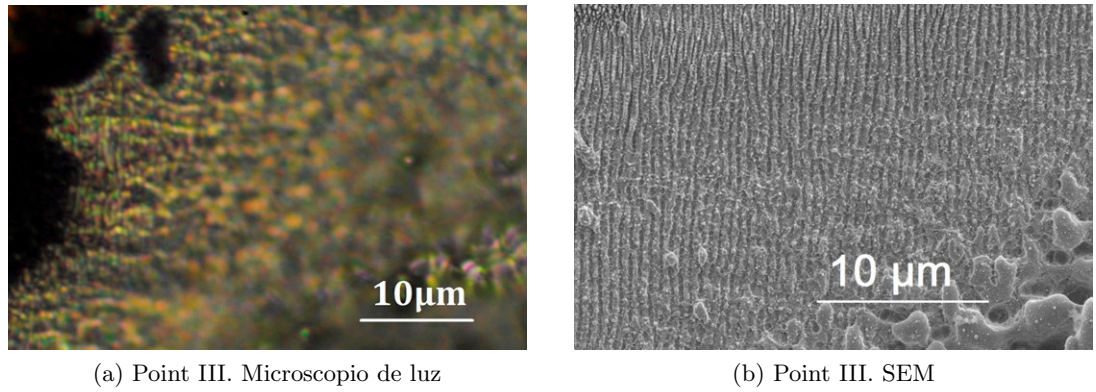


Fig. 4.7: Experimento 14, punto III (75 pulsos, $F = 0,35J/cm^2$). LSFL en zona exterior del punto y centro muy irregular.

Al reducir la fluencia se observa una mayor frecuencia espacial en las nanoestructuras. El microscopio de luz no muestra estructuras de una frecuencia espacial baja, sino que sólo se ve una zona oscura, como en el punto XI (ver imagen 4.8). Para los parámetros del punto XIV, se observaron en el microscopio de luz unas estructuras circulares en el exterior del punto rodeando una zona completamente oscura. Estos círculos resultan ser estructuras granulares y la zona oscura, nanoestructuras del tipo HSFL (ver imagen 4.9). Las frecuencias espaciales más altas se observan en el punto XVI (ver figura 4.10). Las nanoestructuras adoptan por primera vez una forma de aguja en algunas zonas del punto.

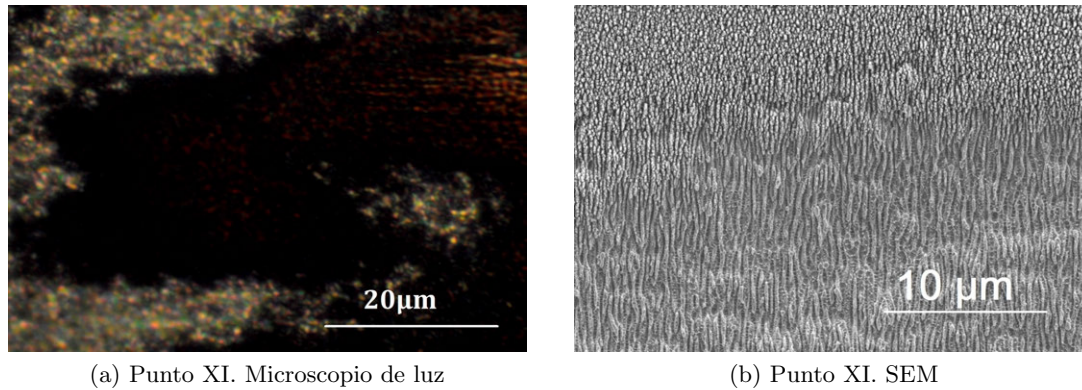


Fig. 4.8: Experimento 14, punto XI (300 pulsos, $F = 0,2 J/cm^2$). HSFL combinadas con otras nanoestructuras en SEM. Zona negra en el microscopio de luz.

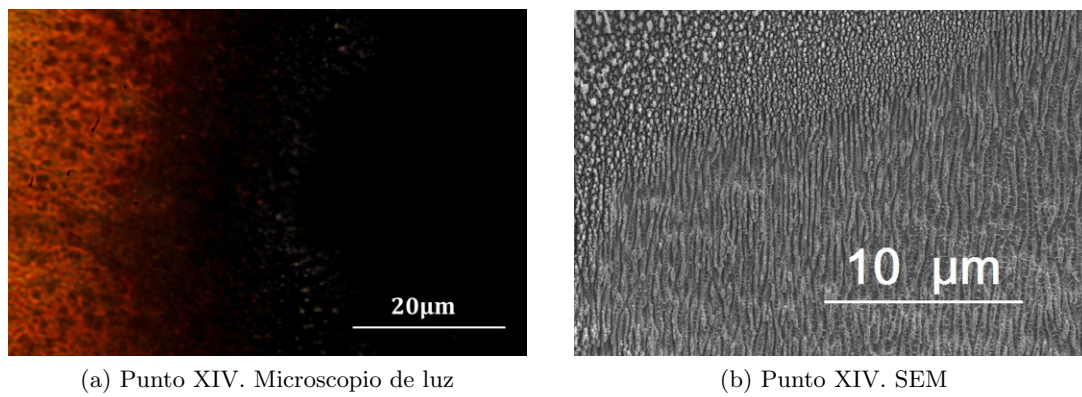


Fig. 4.9: Experimento 14, punto XIV (100.000 pulsos, $F = 0,14 J/cm^2$). Punto con HSFL $\delta = 250 - 350 nm$ combinadas con estructuras no periódicas. El microscopio de luz no percibe las LIPSS, sino que muestra una zona negra.

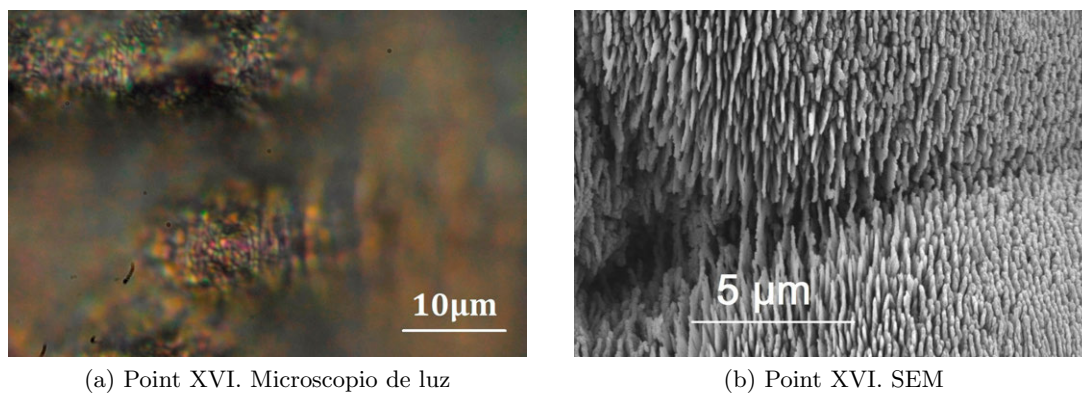


Fig. 4.10: Experimento 14, punto XVI (1000 pulsos, $F = 0,14 J/cm^2$). HSFL muy finas ($\delta < 200 nm$) que cubren una superficie irregular adoptando una forma de aguja.

4.6 Experimento 15. Definición de los límites de fluencia y número de pulsos

El experimento 15 se hizo para obtener los rangos de valores de la fluencia y el número de pulsos para los cuales se obtienen cada tipo de nanoestructuras. Los parámetros utilizados en cada punto se muestran en la tabla 4.8.

La medida de la periodicidad de las nanoestructuras, tanto en su valor máximo como el mínimo, medida en el SEM se muestra en las tablas 4.11 y 4.10. El valor de δ_{max} se midió siempre en el centro de los puntos y δ_{min} en la parte exterior.

Tabla 4.8: Experimento 15. Numeración de los puntos

F (J/cm^2)	Pulsos		
	100	1000	5000
0.2	10	11	12
0.18	13	14	15
0.14	1	2	3
0.12	4	5	6
0.11	7	8	9

Tabla 4.9: Periodicidad de las nanoestructuras en el experimento 15.

F (J/cm^2)	Pulsos		
	100	1000	5000
0.2	264	166	263
0.18	243	261	236
0.14	253	242	287
0.12	272	334	279
0.11	285	255	260

F (J/cm^2)	Pulsos		
	100	1000	5000
0.2	461	473	270
0.18	554	547	249
0.14	258	357	No
0.12	325	349	No
0.11	302	308	No

Tabla 4.10: Medida de δ_{min} (nm) en cada punto. Siempre HSFL

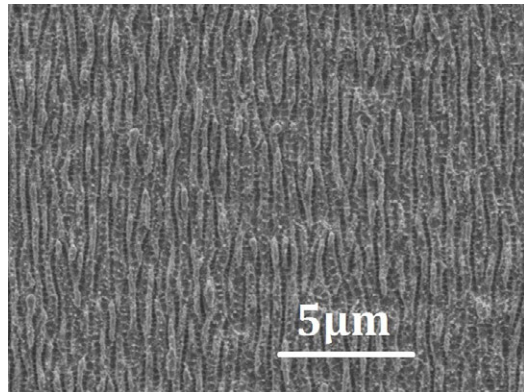
Tabla 4.11: Medida de δ_{max} (nm) en cada punto. No significa no medible.

4.6.1 Descripción de los resultados

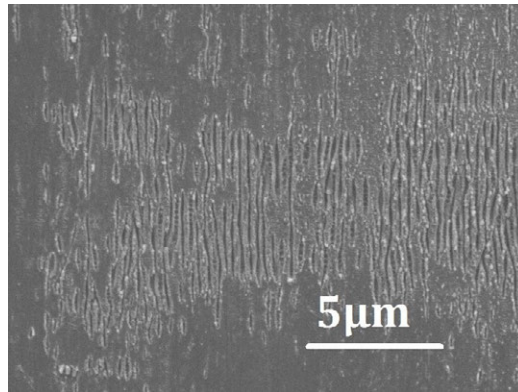
En este experimento se obtienen distintos tipos de nanoestructuras, siendo para todos los puntos de la frecuencia espacial. Ambos parámetros, fluencia y número de pulsos afectan en la morfología de las estructuras.

Nanoestructuras de alta frecuencia espacial (HSFL) en superficie uniforme con una baja variación de δ , fueron observadas en los puntos 13 ($F = 0,18 J/cm^2$ y 100 pulsos), 7 ($F = 0,11 J/cm^2$ y 100 pulsos) y 10 ($F = 0,2 J/cm^2$ y 100 pulsos), como

se muestra en la figura 4.11a. Los puntos 7 y 13 muestran unas nanoestructuras muy débiles (ver figura 4.11b). Esto puede deberse a la baja fluencia en el punto 7 pero en el punto 13, que tiene una mayor fluencia, solo puede explicarse con la diferencia en la potencia de salida o en la posición Z de la muestra.



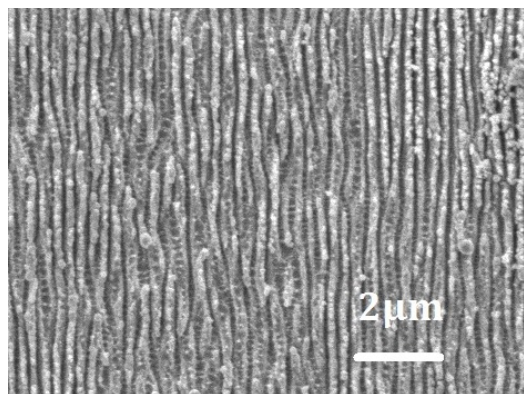
(a) Punto 10. $F = 0,2 J/cm^2$ y 100 pulsos. HSFL uniformes ($\delta \approx 300nm$).



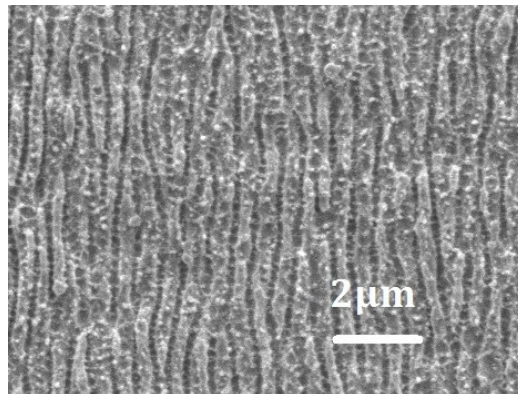
(b) Punto 13. $F = 0,18 J/cm^2$ y 100 pulsos. HSFL débiles ($\delta \approx 300nm$).

Fig. 4.11: Experimento 15, SEM

HSFL y LSFL combinadas se generaron con 100 pulsos y fluencias comprendidas entre $F = 0,2 - 0,4 J/cm^2$. Las nanoestructuras mostraron una periodicidad de $\delta \approx 250nm$ en la parte externa de los puntos, y $\delta \approx 500nm$ en la zona central (ver figura 4.12).



(a) Punto 4. $F = 0,12 J/cm^2$ y 100 pulsos. Area externa del punto. HSFL ($\delta = 243nm$).

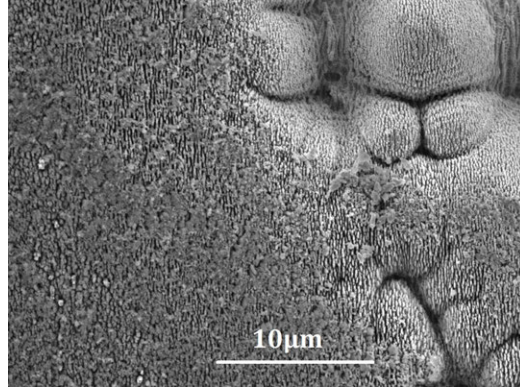


(b) Punto 4. $F = 0,12 J/cm^2$ y 100 pulsos. Area central del punto. LSFL ($\delta = 554nm$).

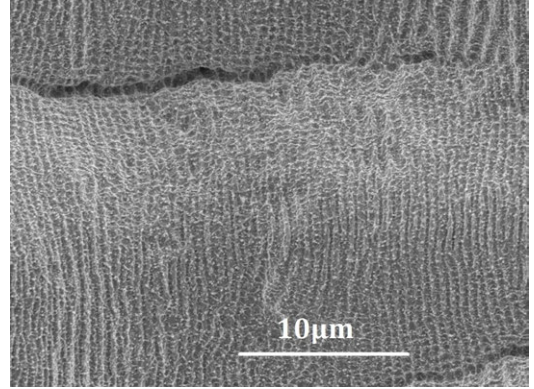
Fig. 4.12: Experimento 15, punto 4. SEM

Diferentes morfologías en un mismo punto se obtienen en los puntos 2 y 5, con 1000 pulsos y $F=0,14$ y $0,12 J/cm^2$. Constan de un área central mayoritariamente plana con

LSFL con una periodicidad de $\delta \approx 500\text{nm}$. La zona externa es ondulada y está cubierta de nanoestructuras muy finas que parecen ser más profundas. En el punto 2, se observa un residuo cubriendo la zona exterior del punto que parece ser resultado de la ablación de material (ver figura 4.13).



(a) Punto 2. $F = 0,14\text{J}/\text{cm}^2$ y 1000 pulsos. Exterior del punto. Superficie irregular cubierta de HSFL ($\delta = 166\text{nm}$) y otras estructuras.



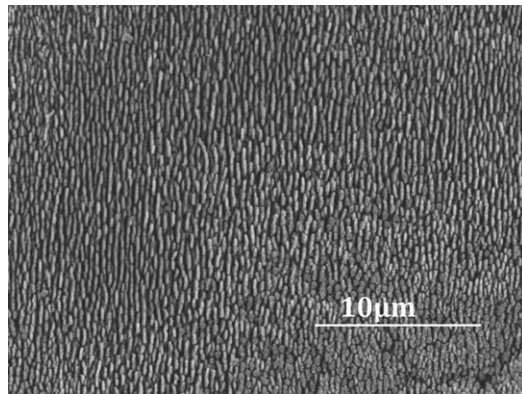
(b) Punto 2. $F = 0,14\text{J}/\text{cm}^2$ y 1000 pulsos. Zona central del punto. LSFL ($\delta = 473\text{nm}$)

Fig. 4.13: Experimento 15, punto 2. SEM

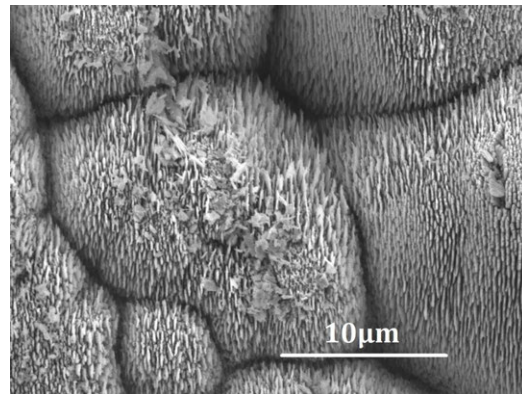
Centro irregular y nanoestructuras periódicas de mayor profundidad se observaron en los puntos 3, 6, 11 y 12. Con 5000 pulsos una fluencia mayor a $0,11\text{ J}/\text{cm}^2$, la zona central era un agujero cubierto de estructuras periódicas de $\delta \approx 250\text{nm}$, que parecen tener mayor profundidad. Los puntos 12 y 11, con $F=0,2\text{ J}/\text{cm}^2$ y 1000 pulsos, estas estructuras son discontinuas por lo que se acercan al tipo aleatorio, no periódico (ver figura 4.14a). En el punto 3 ($F=0,14\text{J}/\text{cm}^2$, 5000 pulsos) unas nanoestructuras planas no periódicas cubren algunas zonas del centro y se observan de nuevo estructuras con forma de aguja de muy alta frecuencia espacial (ver figura 4.14b).

LIPSS combinadas con otras nanoestructuras se observaron en los puntos 8, 9, 14 y 15. El experimento 15 se realizó en dos partes para poder hacer el cambio manual de la potencia de salida de $P = 75\text{mW}$ a $P = 150\text{mW}$. Los cuatro puntos que muestran este fenómeno son los dos últimos de cada parte del experimento, para los cuales la pieza está más alejada (Z es menor). Los puntos 8 y 9 tienen nanoestructuras prácticamente no periódicas como era esperado al tener muy baja fluencia y alto número de pulsos ($F = 0,11\text{J}/\text{cm}^2$ y 1000 y 5000 pulsos). El punto 8 tiene zonas cubiertas de material que parece ser un residuo producto de la ablación (ver imagen 4.15b).

Sin embargo, los puntos 14 y 15 tienen valores intermedios de fluencia ($F = 0,18\text{J}/\text{cm}^2$) y las nanoestructuras son muy distintas a lo esperado (ver imagen 4.15a). Las LIPSS son muy débiles y tiene una especie de nano-gránulos cubriendo la superficie.

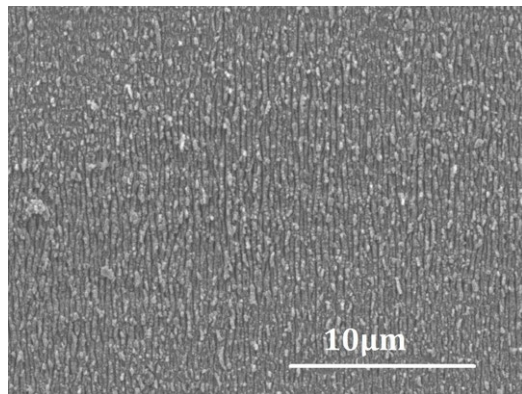


(a) Punto 11. $F = 0,2J/cm^2$ y 1000 pulsos. Nanoestructuras entre aleatorias y periódicas en la zona exterior del punto ($\delta = 330$)nm.

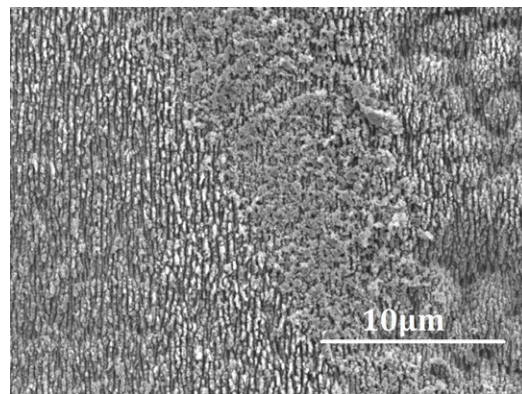


(b) Punto 3. $F = 0,14J/cm^2$ y 5000 pulsos. Estructuras planas cubren zona central, que contiene nanoestructuras del tipo aguja.

Fig. 4.14: Experimento 15. SEM



(a) Punto 14. $F = 0,18J/cm^2$ y 1000 pulsos. Combinación de nanoestructuras ($\delta \approx 270$)nm).



(b) Punto 8. $F = 0,11J/cm^2$ y 1000 pulsos. HSFL con $\delta \approx 300$ nm cubiertas de residuo.

Fig. 4.15: Experimento 15. SEM

5 CONCLUSIONES

5.1 Parámetros para la formación de nanoestructuras de alta frecuencia espacial (HSFL)

Los parámetros necesarios para la formación de nanoestructuras periódicas mediante la funcionalización con un láser de femtosegundos fueron definidos. En la gráfica de la figura 5.1 se representan los resultados globales de los experimentos 14 y 15, evaluados en el SEM.

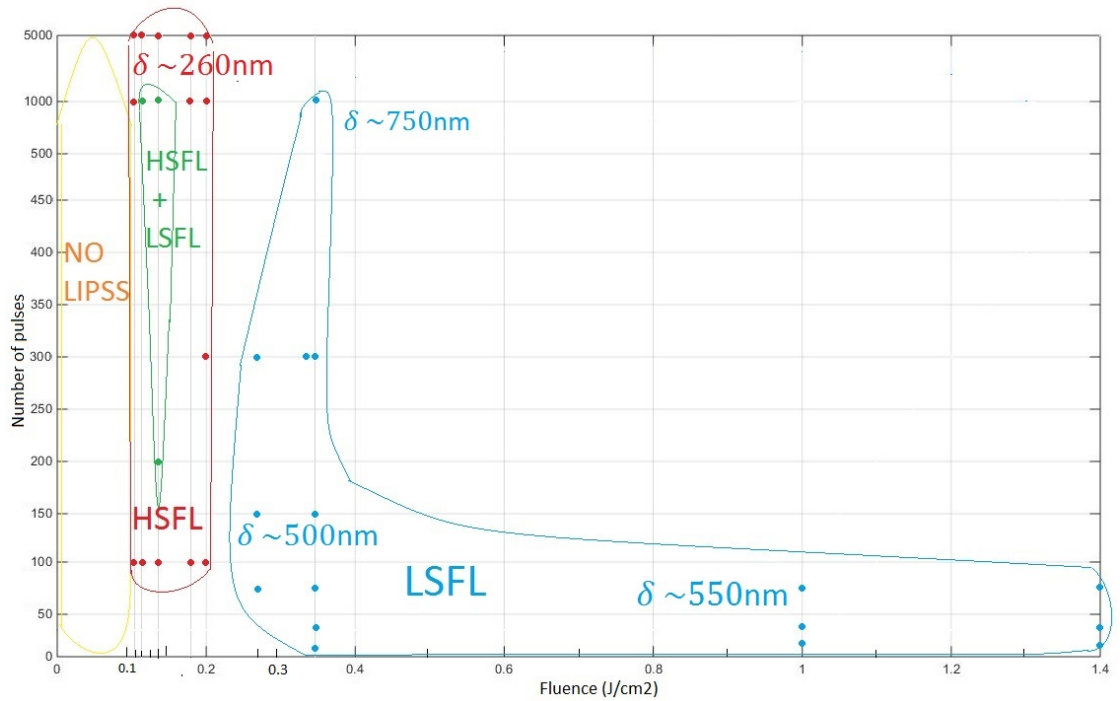


Fig. 5.1: Gráfico con los resultados globales.

Al analizar los resultados, se observa que el parámetro determinante en la formación de HSFL es la fluencia. La fluencia debe estar comprendida entre $0,1 < F < 0,25 \text{ J/cm}^2$ para que las nanoestructuras sean de alta frecuencia espacial. Dentro de este rango, el número de pulsos no afecta a la periodicidad de las nanoestructuras. La influencia del número de pulsos, radica en la mezcla de HSFL y LSFL que se observa al aplicar entre 100 y 1000 pulsos para valores de fluencia intermedios en el rango de valores previamente definido.

Para fluencias menores a $0,1 \text{ J/cm}^2$ las estructuras dejan de ser periódicas, y el número de pulsos ha de ser alto para que se aprecie alguna modificación en la superficie. Con fluencias mayores a $0,25 \text{ J/cm}^2$ se obtienen LSFL con δ variable según el número de pulsos. Con parámetros de la zona superior derecha del gráfico 5.1, la zona central del punto se vuelve muy irregular y no tiene nanoestructuras. Estos valores de fluencia y número de pulsos pierden interés dado que el área que contiene LIPSS se reduce a los bordes exteriores.

Para la **funcionalización de superficies** con nanoestructuras periódicas, en particular de **alta frecuencia espacial** o HSFL, se requieren parámetros del láser que den lugar a resultados uniformes a lo largo de la superficie. En vista de los resultados, haciendo experimentos de un único punto, no se han conseguido HSFL de δ uniforme en todo el punto para ninguna pareja de parámetros (fluencia y número de pulsos). Sin embargo, es posible que para experimentos en los que se funcionalice un área o incluso una línea, esta variación de δ entre el interior y el exterior desaparezca. Los parámetros a utilizar serían 100 pulsos y una fluencia entre $0,12$ y $0,2 \text{ J/cm}^2$. El número de pulsos se debe definir en función de la velocidad de la máquina que posiciona la pieza, dado que este número de pulsos se refiere a cada unidad superficial del acero.

5.2 Líneas futuras

Este trabajo ha sido realizado para un solo punto en acero inoxidable austenítico. Los resultados, a pesar de satisfactorios, requieren más experimentos para ser aplicados en la práctica. Esto es debido a que experimentos en un único punto no tienen aplicación si no se pueden reproducir en áreas de superficie.

Haciendo uso de los parámetros obtenidos con este proyecto para la obtención de HSFL, este trabajo podría continuarse con experimentos en los que la pieza se desplaza con una cierta velocidad. Esto daría lugar a líneas en lugar de puntos afectados por el láser, que implica que la zona con nanoestructuras es mayor. Por esto mismo, se podrían tratar superficies en dos direcciones obteniendo así áreas superficialmente modificadas.

Si los resultados son satisfactorios funcionalizando un área suficientemente grande, se podrían utilizar estas piezas aprovechando sus nuevas propiedades.

6 PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO

6.1 Planificación temporal

El desarrollo del trabajo se tuvo a cabo en la Universidad Técnica de Viena. Adjunto el diagrama de Gantt (figura 6.1) con la consecución de actividades desde el comienzo del trabajo.

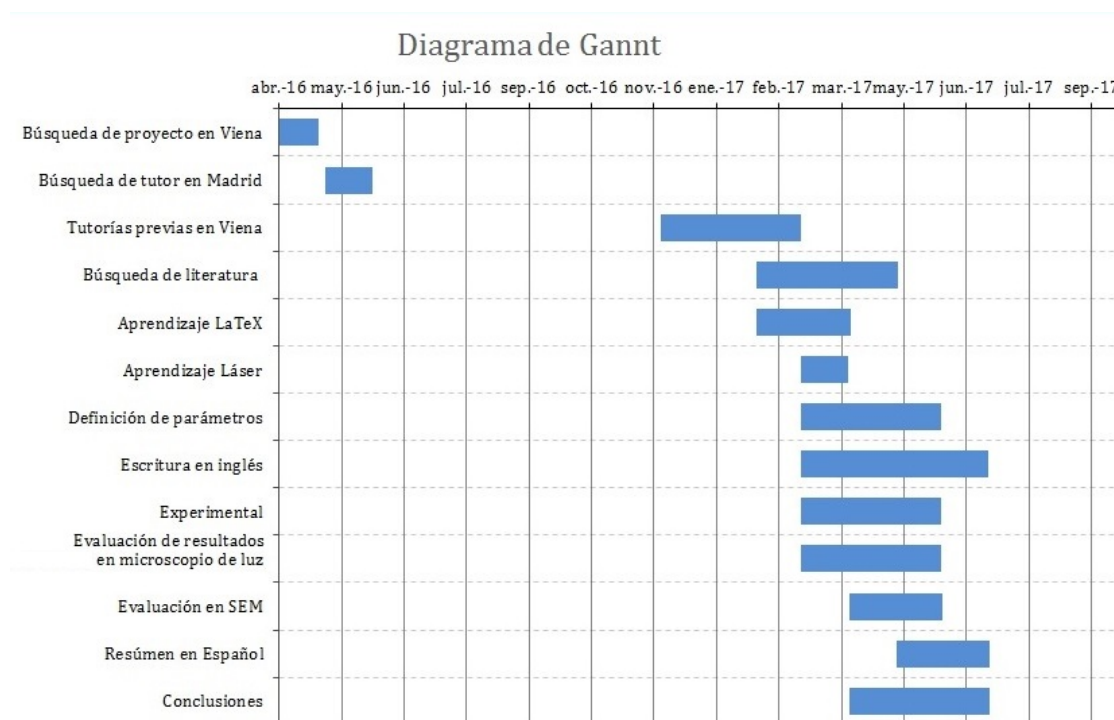


Fig. 6.1: Diagrama de Gantt del proyecto

6.1.1 Estructuración del trabajo

El trabajo se puede dividir en definición de experimentos, experimental, evaluación y escritura. El desarrollo de los experimentos se ha explicado en detalle en la figura 3.5 del capítulo Metodología.

6.2 Presupuesto

El presupuesto del trabajo se divide principalmente en coste del material adquirido, el coste horario de las máquinas y las horas de personal.

Coste de las muestras

El material adquirido fueron dos probetas de acero inoxidable SS 304. Sus medidas eran de 250 x 250 x 1 mm cada una. Fueron adquiridas en *Modulor* y el precio fue de 6,40 € cada una.

Tabla 6.1: Coste de las muestras

Muestras	Coste unitario [€]	Unidades	Coste total [€]
Probetas de acero inoxidable SS 304	6,40	2	12,80

Uso de equipos

La mayoría de las máquinas utilizadas tienen un coste horario despreciable excepto el láser y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Incluyendo la inicialización y el apagado del láser, las horas de uso fueron aproximadamente 20. El microscopio SEM fue usado únicamente dos días un total de 4 horas.

Tabla 6.2: Coste de uso de equipos

Equipos	Coste horario [€/hora]	Nº horas	Coste total [€]
Láser de femtosegundos	100	20	2000
Microscopio SEM	35	4	140

Horas de personal

Las horas invertidas en la completa ejecución del proyecto son aproximadamente 500. Este elevado número es debido por una parte al tiempo necesario para la evaluación de cada resultado, y la definición de experimentos a partir de resultados previos. Por otro lado, el aprendizaje de L^AT_EX para la generación de este documento requirió también un alto número de horas. Usando un coste horario de un becario en formación, de aproximadamente de 20 €/hora, el presupuesto resultante se muestra en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Coste de personal

Personal	Coste por hora	N horas	Coste total [€]
Horas de trabajo invertidas	20	500	10000

Coste total del proyecto

El coste total del proyecto es por tanto de 12.152,80 €.

7 ANEXOS

7.1 Ejemplos de programas de Matlab

7.1.1 Generación de código de control numérico

Se adjunta un ejemplo de programa generador de código de control numérico para el experimento 12. Se comentan breves explicaciones de algunas líneas de código. La programación es sencilla y la salida ha de ser guardada como un documento .nc para poder ser ejecutado por la máquina.

```
1 %EXPERIMENT 12
2 clear all
3 clc
4 p=[10, 20, 50, 100, 200]; %Number of pulses definition
5 %Number of pulses = value in vector * 1000
6 n=length(p);
7 fprintf('G90 \n'); %Absolute coordinates
8 fprintf('G00 X280 Y40 Z-95 \n'); %X, Y and Z values
9 fprintf('G91 \n'); %Relative coordinates
10 for j=1:10
11 for i=1:n
12     fprintf('M08\n');
13     fprintf('G04 P%f \n',p(i));
14     fprintf('M09 \n');
15     fprintf('G00 X-0.5 \n');
16 end
17 x=0.5*n;
18 fprintf('G00 X%f Y1 Z-0.5 \n',x)
19 i=1;
20 end
```

Este programa genera un código de CN que garánta que varios puntos en una misma muestra de acero inoxidable sean tratados con distintos parámetros.

El vector **p** define al principio del programa los distintos números de pulsos que se van a usar durante el experimento. Cada componente del vector es una milésima parte del número de pulsos que el láser va a efectuar; es decir, $p(1) = 10$ en matlab, significa que $p(1)$ son 10000 pulsos.

La línea 9 define en coordenadas absolutas (desde el origen de la máquina) la posición inicial, cambiando después a coordenadas relativas (el origen es el punto actual). Por

cada experimento se hará un número distinto de puntos según las necesidades. En este Experimento 12, se hacen 50 puntos, cada uno con distintos parámetros. Los puntos están separados en filas y cada columna tiene un distinto número de pulsos. En este programa, se usa sólo un valor de potencia de 150mW definido manualmente antes de comenzar el experimento.

Las primeras líneas de la salida por pantalla, en las que se ve la creación de la primera fila de puntos el principio de la segunda son las siguientes:

```
1 G90
2 G00 X280 Y40 Z-95
3 G91
4 M08
5 G04 P10.000000
6 M09
7 G00 X-0.5
8 M08
9 G04 P20.000000
10 M09
11 G00 X-0.5
12 M08
13 G04 P50.000000
14 M09
15 G00 X-0.5
16 M08
17 G04 P100.000000
18 M09
19 G00 X-0.5
20 M08
21 G04 P200.000000
22 M09
23 G00 X-0.5
24 G00 X2.500000 Y1 Z-0.5
25 M08
26 G04 P10.000000
27 M09
28 G00 X-0.5
29 M08
30 G04 P20.000000
31 M09
32 G00 X-0.5
33 M08
34 G04 P50.000000
35 M09
36 G00 X-0.5
```

```

37 M08
38 G04 P100.000000
39 M09
40 G00 X-0.5
41 M08
42 G04 P200.000000
43 M09
44 G00 X-0.5
45 G00 X2.500000 Y1 Z-0.5
46 M08
47 G04 P10.000000
48 M09
49 G00 X-0.5
50 M08
51 G04 P20.000000
52 M09
53 G00 X-0.5
54 M08

```

7.1.2 Medida de nanoestructuras

Las fotografías obtenidas desde el microscopio de luz y del SEM no tienen validez para hacer medidas cuantitativas sin una escala. Con el programa *Imagej* se hicieron las medidas de δ el píxeles que tuvieron que ser transformadas a nanómetros. El siguiente programa de Matlab muestra cómo se hacían estas transformaciones y se guardaban los datos de forma sistemática con un programa en el experimento 14, que fue evaluado en ambos microscopios.

```

1 %EXP 14 SEM y light
2
3 %SCALES
4 S14L=(1512/0.05)*10^(-6);
5 s10k=0.0013143; %pix/nm
6 s250x=16.572/(50*1000); %pix/nm
7 s20k=13.143/(5*1000); %pix/nm
8 s1k=13.214*10^(-5); %pix/nm
9
10
11 %600mW light
12 % for i=1:6
13 % fprintf('Image')
14 % Nm(i)=input('Number: ');
15 % n=input('numb. ripples ');
16 % l=input('length ');

```

```
17 % Per600L(i)=l/(S14L*n);
18 % Per600L(i)=fix(Per600L(i))
19 % end
20 % figure
21 % plot(Nm,Per600L)
22
23 for i=1:6
24 fprintf('Image ')
25 Nb(i)=input('Number: ');
26 n=input('numb. ripples ');
27 l=input('length ');
28 Per600sem(i)=l/(s10k*n);
29 Per600sem(i)=fix(Per600sem(i))
30 end
31 figure
32 plot(Nb,Per600sem)
```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Ahmmed, Colin Grambow and Anne-Marie Kietzig. ‘Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining’. In: *Micromachines* 5.4 (Nov. 2014), pp. 1219–1253.
- [2] J. Bonse et al. ‘Femtosecond laser-induced periodic surface structures’. In: *Journal of Laser Applications* 24.4 (Sept. 2012), p. 042006.
- [3] FEMTOLASERS Produktions GmbH. *Femtopower compact PRO user’s manual*.
- [4] S. Höhm et al. ‘Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics’. In: *Applied Surface Science* 374 (June 2016), pp. 331–338.
- [5] Haifeng Yang et al. ‘Sharp transition of laser-induced periodic ripple structures’. English. In: *Optica Applicata* 42.4 (2012), pp. 795–803.
- [6] Max Groenendijk Johan Meijer. ‘Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation’. MA thesis. University of Twente, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands.
- [7] Ravindra V. Taiwade et al. ‘A Comparative Study of Intergranular Corrosion of AISI 304 Stainless Steel and Chrome-Manganese Austenitic Stainless Steel’. In: *ISIJ International* 52.10 (2012), pp. 1879–1887.
- [8] Wikipedia. ‘Stainless Steel’. In: (May 2017).

ÍNDICE DE FIGURAS

0.1	Gráfico con los resultados globales.	8
3.1	Esquema del interior del láser [3].	16
3.2	Limpiador ultrasónico de acetona.	17
3.3	Microscopio de luz con cámara réflex conectada.	17
3.4	Salida del amplificador del haz de láser. Regulador manual de potencia y localización de la pieza en máquina de control numérico. Direcciones de los ejes, necesarias para la correcta definición del programa controlador de la máquina.	18
3.5	Flujograma del proyecto	19
3.6	Esquema simplificado de la posición de la pieza, por delante de la Z donde se encuentra r_0	20
3.7	Gráfico con la posición de r_0 y los valores de Fluencia para cada coordenada Z.	21
3.8	Discontinuidad de los pulsos de láser. Frecuencia y duración de un pulso.	21
4.1	Experimento 2. 150 pulsos y $F = 0,2J/cm^2$. LSFL con $\delta \approx 650nm$	24
4.2	Experimento 3. 150 pulsos y $F = 0,15J/cm^2$. LSFL con $\delta \approx 500nm$	24
4.3	Experimento 10. 1000 pulsos y $F = 0,18J/cm^2$. Estructuras horizontales con $\delta \approx 700nm$	25
4.4	Experimento 10. 500 pulsos y $F = 0,3J/cm^2$. Superficie oscura y ondulada.	25
4.5	Experimento 14, punto XVIII (50.000 pulsos, $F = 0,1J/cm^2$). Fluencia muy baja. Nanoestructuras horizontales en microscopio de luz que resultan ser no periódicas al ser observadas en el SEM.	28
4.6	Experimento 14, punto XXII (15 pulsos, $F = 1J/cm^2$). En el microscopio de luz se observan unas estructuras circulares en el centro del punto, que resultan ser nanotubos perpendiculares a la superficie al observarse en el SEM. Las nanoestructuras son de baja frecuencia espacial o LSFL.	29
4.7	Experimento 14, punto III (75 pulsos, $F = 0,35J/cm^2$). LSFL en zona exterior del punto y centro muy irregular.	29
4.8	Experimento 14, punto XI (300 pulsos, $F = 0,2J/cm^2$). HSFL combinadas con otras nanoestructuras en SEM. Zona negra en el microscopio de luz.	30
4.9	Experimento 14, punto XIV (100.000 pulsos, $F = 0,14J/cm^2$). Punto con HSFL $\delta = 250 - 350nm$ combinadas con estructuras no periódicas. El microscopio de luz no percibe las LIPSS, sino que muestra una zona negra.	30

4.10	Experimento 14, punto XVI (1000 pulsos, $F = 0,14J/cm^2$). HSFL muy finas ($\delta < 200nm$) que cubren una superficie irregular adoptando una forma de aguja.	30
4.11	Experimento 15, SEM	32
4.12	Experimento 15, punto 4. SEM	32
4.13	Experimento 15, punto 2. SEM	33
4.14	Experimento 15. SEM	34
4.15	Experimento 15. SEM	34
5.1	Gráfico con los resultados globales.	35
6.1	Diagrama de Gannt del proyecto	37

ÍNDICE DE TABLAS

0.1	Parámetros de cada experimento realizado, número de puntos por experimento y su modo de evaluación. Los experimentos 6 y 7 se generaron con valores de fluencia no válidos por lo que no se pudieron evaluar.	7
4.1	Parámetros de cada experimento realizado y su modo de evaluación . . .	23
4.2	Experimento 12. Parámetros de cada punto y resultados cualitativos. LIPSS se refiere a nanoestructuras verticales como observado anteriormente en otros experimentos. Hr son nanoestructuras horizontales X y $\sim X$ se refieren a que no hay modificaciones en la superficie.	26
4.3	Experimento 13. Con mayor número de pulsos se siguen observando las nanoestructuras horizontales (Hr) y con los mayores valores de fluencia, aparecen unas estructuras que se asemejan a círculos, determinadas en la tabla como New. Para las menores fluencias, de nuevo no se ve nada (X) en la superficie.	26
4.4	Experimento 14. Parámetros utilizados. Puntos I-VI con 150mW, XIV-XVIII con 75mW y XIX-XXIV con 600mW. Fluencia (F) en J/cm^2	27
4.5	Periodicidades en el experimento 14 con ambos microscopios. Puntos I-XI.	27
4.6	δ en el experimento 14, medida de ambos microscopios. Puntos XIV-XVIII.	27
4.7	Periodicidades (δ) en el experimento 14 de ambos microscopios. Puntos XIX-XXIV.	28
4.8	Experimento 15. Numeración de los puntos	31
4.9	Periodicidad de las nanoestructuras en el experimento 15.	31
4.10	Medida de δ_{min} (nm) en cada punto. Siempre HSFL	31
4.11	Medida de δ_{max} (nm) en cada punto. No significa no medible.	31
6.1	Coste de las muestras	38
6.2	Coste de uso de equipos	38
6.3	Coste de personal	38

ABREVIATURAS, UNIDADES Y ACRÓNIMOS

δ	Frecuencia espacial o periodicidad [nm]
λ	Longitud de onda [nm]
ν	Frecuencia [Hz]
τ	Duración de pulso [s]
A	Área del punto [mm^2]
a	Ancho del punto [mm]
ap	Ancho del punto en [pix]
b	Alto del punto [mm]
bp	Alto del punto [pix]
cm	centímetros
CN	Control numérico
E	Energía de pulso [J]
F	Fluencia [J/cm^2]
$HSFL$	LIPSS de alta frecuencia espacial
J	Julios
$LIPSS$	Estructuras superficiales periódicas inducidas por láser
$LSFL$	LIPSS de baja frecuencia espacial
mm	milímetros
mW	milivatio
nm	nanómetros
P	Potencia de salida [mW]
r	Radio mínimo del haz de lser [mm]
Sc	Escala en píxeles por mm, cm o nm
SEM	microscopio electrónico de barrido
Z	Coordenada Z [mm]



Ripple formation on stainless steel surfaces processed with ultrashort laser pulses

by

Almudena Menendez, Mat. 1635313

Bachelor Thesis

for obtaining the academic degree
Bachelor of Mechanical Engineering

at the

Vienna University of Technology and Universidad Politécnica de Madrid

Supervisor

Dr. Gerhard Liedl

Institute for Production Engineering and Laser Technology

Faculty of Mechanical and Industrial Engineering

Wien, June 2017

Abstract

The surface structure of stainless steel can be modified after being treated with ultra-short laser pulses, produced by a femtosecond laser. In this work, the parameters for the obtainment of high frequency LIPSS on the surface of stainless steel are discussed. The fluence and the number of pulses will be modified within the experiments in order to create different fine nanostructures including HSFL and LSFL ripples. An ultrafast laser system with a wavelength of $\lambda = 800nm$, horizontal polarization, frequency of $\nu = 1kHz$ and 30 fs pulse duration will be used for the surface modification of stainless steel (SS 304). With fluences between 0.11 and 0.2 J/cm^2 , HSFL ripples with periodicities lower than 300nm were obtained for single spot experiments. Some needle looking nanostructures with a periodicity of $\delta < 200nm$ were observed with 1000 pulses and a fluence of approximately 0.14 J/cm^2 .

Contents

1	Introduction	7
1.1	General	7
1.2	Motivation	7
1.3	Laser Nanomachining	8
1.4	Budget	8
2	Theoretical background	10
2.1	Basics	10
2.1.1	Laser technology	10
2.2	Clasification of nanostructures; HSFL and LSFL	11
2.2.1	Laser-Matter Interaction	11
2.3	Stainles steel	11
2.3.1	Applications	12
2.3.2	Austenitic stainless steel	12
3	Experimental	13
3.1	Workflow	13
3.2	The laser system	15
3.3	Experimental setup	16
3.3.1	Layout	16
3.3.2	The samples	16
3.4	Measurement procedures	17
3.4.1	Measurement devices	17
3.4.2	Fluence determination measurements	18
3.4.3	The spot size measurement and calculation	19
3.5	Determination of the number of pulses	22
4	Experimental results	24
4.1	First experiments	24
4.1.1	Experiments 1, 2 and 3	24
4.2	After cleaning the sample	25
4.2.1	Experiments 4 and 5	25
4.3	Intermediate experiments	26
4.3.1	Experiments 6 and 7	26
4.3.2	Experiments 8 and 9	26
4.3.3	Experiment 10	27
4.3.4	Experiment 11	28
4.4	Determination of processing limits	29
4.4.1	Experiment 12	29

4.4.2	Experiment 13	29
4.5	Experiments evaluated in the Scanning Electron Microscope	30
4.5.1	Experiment 14	30
4.5.2	Experiment 15	38
5	Discussion	44
5.1	Conclusion	46
6	Summary and outlook	47
6.1	Summary	47
6.2	Outlook	47
7	Acknowledgements	49
8	Appendix	50
8.1	Additional pictures	50
8.1.1	The laboratory	50
8.1.2	Additional experimental pictures	52
8.2	Additional tables	52
8.3	Software	53
8.3.1	Ripple measurement. Imagej	53
8.3.2	Matlab and NC programming	53

1 Introduction

1.1 General

Femtosecond laser micromachining has become more and more important over the last decades. Several experimental parameters have been identified to be important for the generation and control of Laser Induced Periodic Nanostructures (LIPSS). Apart from the laser wavelength and the laser beam polarization, two important key parameters are the laser fluence F (energy density in J/cm^2) and the number of laser pulses p applied to the same spot [10]. The chosen material for this surface structuring was stainless steel SS 304, since it's one of the most used materials today.

1.2 Motivation

There are not many studies about this concrete task so there is a lot to discover. High spatial frequency periodic LIPSS (HSFL) over the surface of metals, improve many characteristics of the material. However, HSFL are hardly produced which makes the project very challenging. Iron, used as steel is the most used material on Earth [16], which makes it important to get new properties on its surface.

Functionalized surfaces with a ultrafast laser system have many applications which range from the modification of wetting behavior over biomedical applications to the modification of light absorption. Even applications concerning the aesthetic component of the laser-treated surfaces are conceivable. These include modifying the color of metal surfaces [2]. Furthermore, the optical properties can be tuned to create metals exhibiting different colors at different viewing angles. The absorptive properties of femtosecond laser treated surfaces are also promising for use in solar cell applications as they enhance absorption in the ultraviolet region while maintaining low emissivity in the infrared region [1].

HSFL structures, sometimes originate superhydrophobic surfaces which have many applications that include anti-icing, anti-corrosion or self-cleaning [1]. Surface chemistry alone is not capable to show superhydrophobic behaviour. However, large varieties of nano- and microstructures that result in superhydrophobic surfaces have been created on metal surfaces by femtolaser micromachining, mostly on stainless steel. Most often, the creation of super hydrophobic surfaces is the desired outcome when modifying the wetting properties of surfaces [17].

1.3 Laser Nanomachining

Femtosecond laser micromachining is a precise machining process of high resolution. The laser system used for this work will be described in the following chapters. There are many advantages of laser texturing over other methods. First of all, the laser is capable of fabricating the desired nanostructure in a single step process. Many parameters can be easily adjusted resulting in a great variety of possible structures. Also, machining is performed through a beam of light which makes the process contactless.

A precise ablation of the material with a small heat affected zone is possible with **femtosecond laser pulses**. Longer pulse durations are incapable of machining as precisely because of photothermal ablation, which results in significant melting in the heat affected area. [1].

In this work, an ultrafast laser system will be used, with a 30ns pulse duration. Ultrafast lasers are a promising tool for nanomachining due to the unique properties such as reduced thermal effects and the potential for direct 3-dimensional fabrication [19].

1.4 Budget

The costs of this work is mainly divided in the material costs, energy and floor rental costs, personal costs and equipment costs.

The cost of **energy** used can be calculated using the number of hour the laser was used and the kWh price. This cost was almost zero since there's no gas or water required and the energy supply for the laser costs less than 1cent/hour. The **floor rental** price is currently zero so it will also be excluded from the calculation.

Material costs

The purchased material was two pieces of SS 304. The seller was Modulor, and the model was number *0186294*. The size of the pieces was 250 x 250 x 1 mm. The price was 6,40 € each piece.

Table 1.1: Material costs

Muestras	Cost per unit [€]	Units	Total cost [€]
Stainless steel SS 304	6,40	2	12,80

Equipment costs

The machine **amortization** cost has certain difficulties to be calculated, since the machine used might need to be repaired multiple times and that costs are hard to include. Estimating that the ultrafast laser system will last 5 years, and that the hours of use per year are 400, the cost per hour can be calculated. The price of the laser system was 200.000€ The formula used for this calculation is the following:

$$Ca = \frac{Vp - Vr}{TH} \quad (1.1)$$

For this machine, the amortization cost per hour (Ca) is calculated with a purchase value of $Vp = 200.000$ € and a residual value of $Vr = 0$ €. The estimation of the number of years that it can be used (T) is 5 and the hours per year (H) is 400.

$$\frac{200.000 - 0}{5 \cdot 400} = 100 \text{ €/h}$$

The laser was used, including warm up, for about 20 hours. The SEM microscope has a cost per hour of 35 € for this kind of use. The rest of the machines such as ultrasonic cleaner, light microscope and computer have despreciable amortization costs.

Table 1.2: Equipment costs

Equipment	Cost per hour [€/h]	Hours	Total cost [€]
Laser system	100	20	2000
SEM microscope	35	4	140

Personal costs

The hours used for this proyect were about 500, including all required tasks. Using a cost per hour of 20 €, the total cost is shown in table 1.3.

Table 1.3: Personal costs

Personal	Cost per hour	Hours	Total cost [€]
Hours of work	20	500	10000

Total budget

The total budget is therefore 12.152,80 €.

2 Theoretical background

2.1 Basics

The existence of Laser Induced Periodic Surface Structures or LIPSS was discovered in 1965 by Birnbaum [1]. Many studies have been done after this date in order to be able to produce them with different techniques. LIPSS are a universal phenomenon observed on solids upon radiation using linearly polarized laser pulses [9].

2.1.1 Laser technology

The word laser means Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. A laser requires a laser medium, energy supply and an oscillator.

For material processing, laser radiation has to be guided to the workpiece and has to be focused onto its surface. This can be achieved by means of fibers or mirrors. Lenses and mirrors can be used for focusing the radiation [11].

Laser kinds

There are different kinds of lasers, being the main ones **gas lasers**, specially CO_2 lasers and Excimer lasers, and *solid state lasers*. Excimer (excited dimer) lasers have a very low efficiency ($< 3\%$) and require a very high pumping power. Excimer lasers operate in a pulsed mode because it is not possible to obtain a continuous discharge.

Solid state lasers are more compact systems and can be crystals or glass, semiconductor lasers, fiber lasers... The most common solid state lasers for material processing are Nd:YAG, Nd:Glas, Ti:Saphir, Cr:Alexandrit and Cr:Saphir [11]. For this work, a Titanium Sapphire laser will be used.

Ti-sapphire lasers are tunable lasers which emit light in the range from 650 to 1100 nanometers. The laser used for this work emits light with a wavelength of $\lambda = 800nm$. These lasers are mainly used in scientific research because of their tunability and their ability to generate ultrashort pulses.

Its name refers to the lasing medium, a crystal of sapphire (Al_2O_3) that is doped with titanium ions [13]. A Ti:sapphire laser is usually pumped with another laser with a wavelength of 514 to 532 nm. This pump lasers can be argon-ion lasers (514.5 nm) and frequency-doubled Nd:YAG, Nd:YLF, and Nd:YVO lasers (527-532 nm). For this work, the pump laser was a Nd:YLF.

There are three types of Ti:sapphire lasers which are Mode-locked oscillators, Chirped-pulse amplifiers and Tunable continuous wave lasers. The type used was a modified ver-

sion of Chirped-pulse, which is a device that generates ultrashort, ultra-high-intensity pulses with a duration of 20 to 100 femtoseconds [5]. In this work the pulse duration was 30 femtoseconds.

2.2 Clasification of nanostructures; HSFL and LSFL

Laser induced surface nanostructures can be divided in random or non periodic and periodic. The aim of the task is to find periodic nanostructures, which are also called Ripples or LIPSS.

There are two different kinds of LIPSS or ripples. The so-called *low spatial frequency LIPSS* or LSFL, have certain spatial frequency or periodicity (δ) close to the irradiation wavelength λ , and the *high spatial frequency LIPSS* or HSFL have a spatial frequency significantly smaller than λ . The spatial frequency can be explained as the ripple width.

LSFL are more common The objective of the work is to obtain HSFL which are harder to produce. In metals, predominantly low spatial frequency LIPSS with spatial frequencies close to the laser wavelength λ are observed, perpendicular to the polarization [3]. Under specific irradiation conditions, high spatial frequency LIPSS (HSFL) with $\delta < \lambda/2$ can be generated.

The origin of the HSFL is controversially discussed in the literature where different mechanisms such as second-harmonic generation, the involvement of specific types of plasmon modes or self-organization have been proposed [3][4].

2.2.1 Laser-Matter Interaction

This surface structuring can only take place with an interaction between laser and matter [1]. Laser-matter interaction can lead to material removal (ablation) and eventually the formation of nanostructures. The mechanism of femtosecond laser ablation depends on material properties, laser properties, and the machining environment. The final modification of the surface depends on the ablation mechanism and experimental parameters.

Ablation, the removal of material, occurs on a time scale of 100 ps after a pulse of a fs laser reaches the material. The ablated material cools down fast and leads to the formation of microstructures on the surface. The morphology of the different surface structures is usually different on the outer parts and on the central area [8] [3].

2.3 Stainles steel

Stainless steel [16] is notable for its corrosion resistance, and it is widely used for food handling and cutlery among many other applications. Stainless steel does not readily corrode, rust or stain with water as ordinary steel does. However, it is not fully stain-proof in low-oxygen, high-salinity, or poor air-circulation environments. There are

various grades and surface finishes of stainless steel to suit the environment the alloy must endure. Stainless steel is used where both the properties of steel and corrosion resistance are required.

2.3.1 Applications

Stainless steel has multiple applications on many different fields. *Architectural steel* is used for monumets and parts of bridges or buildings for both practical and aesthetic reasons. In *locomotion*, it has been used for automotive bodies, passenger rail cars or even some partes of airplanes. In *medicine*, urgical tools and medical equipment are usually made of stainless steel, because of its durability and ability to be sterilized. In addition, surgical implants such as bone reinforcements and replacements are made with special alloys formulated to resist corrosion, mechanical wear, and biological reactions. *Culinary uses*: stainless steel is used for kitchen sinks, cutlery and cookware because of its ruggedness, durability, heat resistance, and ease of cleaning. Other applications are *jewelry*, *firearms* and *3D printing*.

2.3.2 Austenitic stainless steel

The material used for this work is SS 304. SAE 304 stainless steel, also known as A2 stainless steel (not the same as A2 tool steel) or 18/8 stainless steel, European norm 1.4301, is the most common stainless steel. It contains from 17,5 to 20 % chromium, from 8 to 11 % nickel, and less than 0,08% carbon, 2% manganese, 1% silicon, 0,045% phosphorus, and 0,03% sulfur [16].

Austenitic stainless steel (ASS) is extensively used as structural material in chemical, petrochemical, fertilizers, power and nuclear industries due to its excellent corrosion resistance, high mechanical strength and good weldability. The ASS family [14] is primarily divided into two categories which are 300 series and 200 series. 300 series, (mainly AISI 304 and 316 SS) are the most popular grades of ASS. In this work, SS 304 will be used because of its wide variety of applications and its low price.

3 Experimental

3.1 Workflow

The experiments were designed depending on the previous results. The first experiment was defined using the literature research, specially the articles which dealt with stainless steel. The workflow diagram is shown in picture 3.1. The explanation of each part will be explained within the next pages.

The nomenclature used in this work is defined now for making the understanding easier.

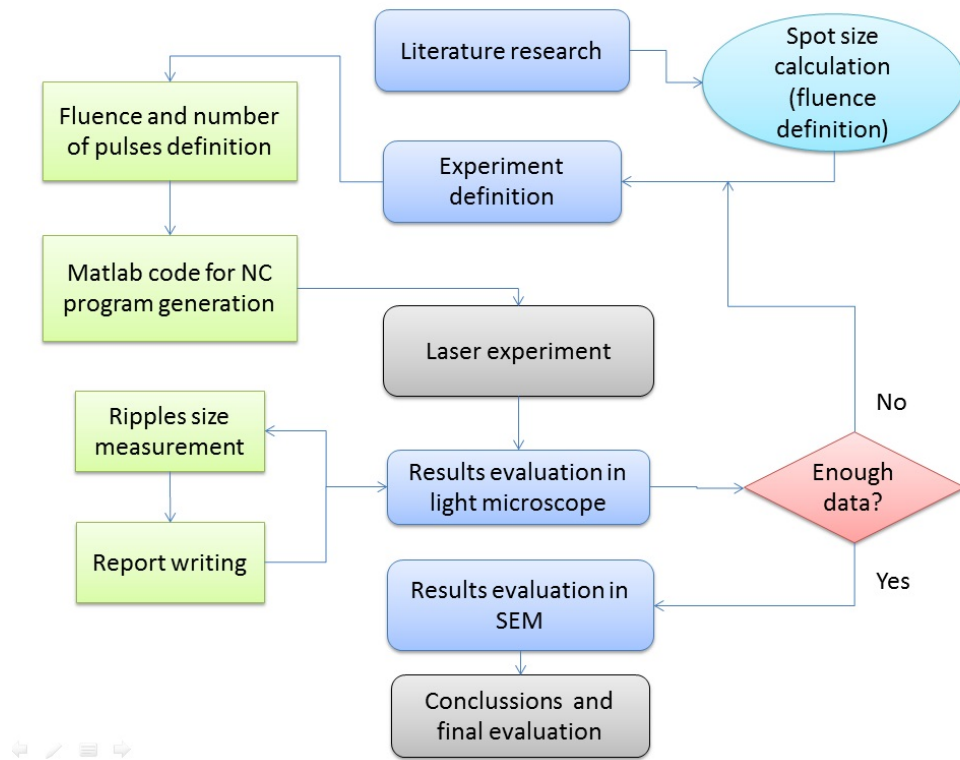


Figure 3.1: Workflow diagram of this project

Nomenclature

δ	Ripple spacial frequency or periodicity [nm]
λ	Wavelength [nm]
ν	Frequency [s^{-1}]
τ	Pulse duration [s]
A	Area of the spot [mm^2]
a	Width of the spot [mm]
ap	Width of the spot [pix]
b	Height of the spot [mm]
bp	Height of the spot [pix]
Ca	Amortization cost of the machine per hour [€]
E	Pulse energy or output power [J]
F	Fluence [J/cm^2]
H	Hours per year
P	Output power [mW]
p	Number of pulses
r	Beam width [mm]
SEM	Scanning Electron Microscope
T	Time in years that the machine is used
Vp	Purchase value [€]
Vr	Residual value [€]
X	X coordinate [mm]
Y	Y coordinate [mm]
Z	Z coordinate [mm]

3.2 The laser system

The machine used is a ultrashort laser system. The FEMTOPOWER COMPACT PRO [6] is a kHz-repetition rate, multi-pass titanium-sapphire amplifier which is seeded by broadband femtosecond pulses from a mirror-dispersion controlled titanium-sapphire oscillator and uses a modified version of the chirped-pulse-amplification scheme. The **polarization** is linear and horizontal.

The machine consists of the main system assembly (incorporating the **oscillator**, the **pulse stretcher**, the **amplifier** and the **pulse compressor**), an external Amplifier Control Unit, an external Remote Control Unit (see Additional pictures 8.4), an external vacuum pump, an external chiller, and an external Pockels cell driver with Trigger Generator. The **pump laser** used was a High Pulse Energy Green Nd:YLF Laser, of the DM-527 series. The **oscillator** used is an INTEGRAL; a sealed single box, hands-off femtosecond oscillator. It provides a complete solution from the power outlet to the femtosecond laser output. The INTEGRAL is based on a low threshold femtosecond oscillator powered by an integrated diode pumped green solid state laser [7].

The location of this elements is shown in figure 3.2, which is the optical layout of the laser system.

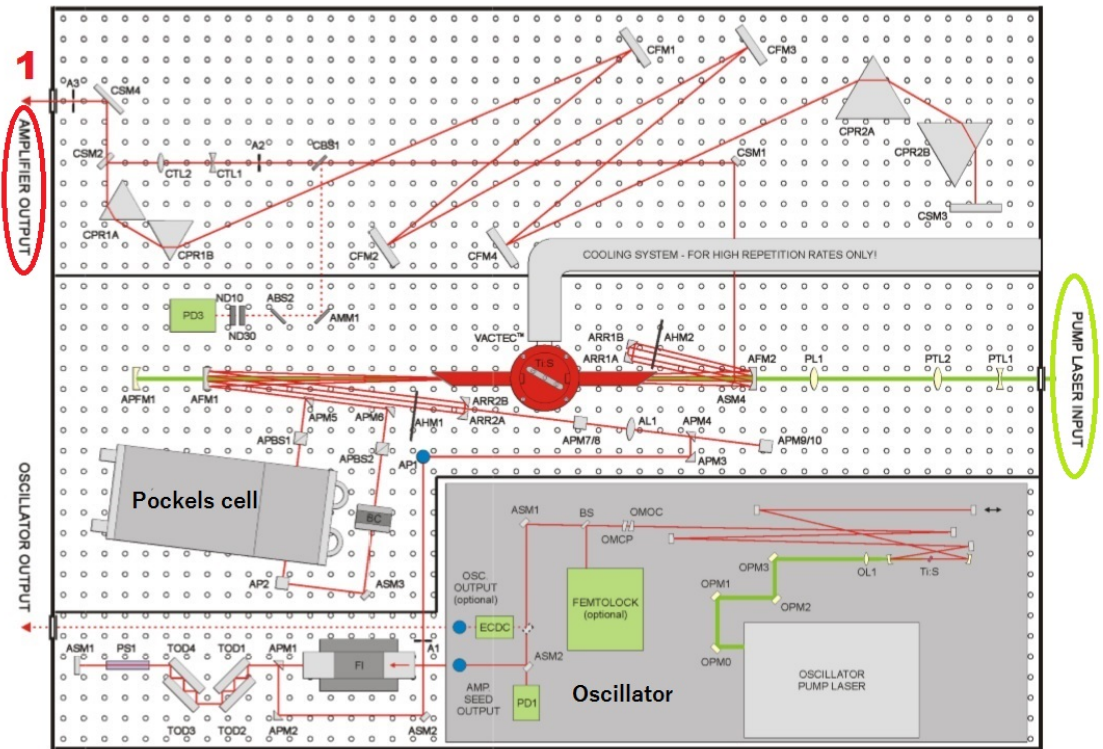


Figure 3.2: Optical layout of the laser system; oscillator, Pockels cell, laser pump and detailed beam path [6].

3.3 Experimental setup

The experiments were done at the Laser-assisted manufacturing engineering Laboratory of the Technical University of Vienna (see Additional pictures 8.1). I was taught how to use the Laser Machine including the start up and shut down. The pulses with a pulse duration of $\tau = 30\text{fs}$ were provided by the femtolaser. The laser was operated at a central wavelength of $\lambda = 800\text{ nm}$ with a repetition frequency of $\nu = 1\text{kHz}$.

3.3.1 Layout

The femtolaser has a complex optical layout (see figure 3.2). Once the laser beam leaves the laser system, the beam path is shown in figure 3.3.

As shown in figure 3.3 the sample is fixed in a NC controlled device, shown in figure 3.4. The numbered parts in figure 3.3 are the following:

- 1: Amplifier output
- 2: Mirror
- 3: Removable metal protection
- 4: NC controlled machine for sample positioning

The laser beam is generated in the **Oscillator** (see figure 3.2), which generates ultra short laser pulses. The next important step is the **Pockels Cell**, which is an optical element that reduces the frequency from 75 MHz to 1kHz. This 1kHz is the frequency used for the experiment.

When the laser beam is ready, it leaves the laser system through **1** (see figure 3.3) and after some mirror reflections it goes through the power regulator. This **power regulator**, which is a polarizing element. Since the laser beam is polarized, only a certain amount of radiation leaves the element, depending on the angle between the polarizer and the polarization plane of the beam. After being regulated and measured with a **Laser power meter** (see Additional pictures, figure 8.6) the beam, (if it's not blocked by **3**) will be used for the surface modification of the sample.

NC positioning device: this device is shown in picture 3.4. It can move in 3 axes and its movements are controlled by a NC program. The movement limits are: 700mm in X direction, 200mm in Y and 300mm in Z direction. This NC code is generated manually or with a program which generates it. In my case, I used *MatLAB* to produce a code generating program. An example of this matlab code is shown in the Appendix, subsection 8.3.2.

3.3.2 The samples

Stainless steel (SS 304) samples were used with a size of 50 x 50 x 0,5 mm (see Additional pictures, figure 8.3).

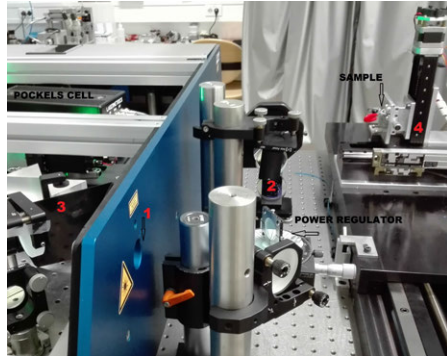


Figure 3.3: Interaction laser beam-surface; location of the sample.

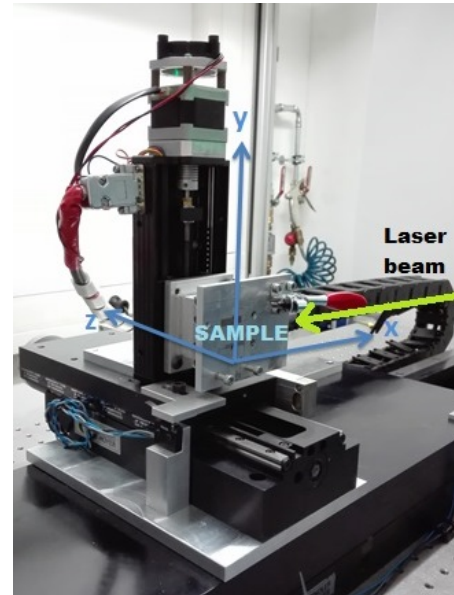


Figure 3.4: Axes directions for sample positioning, controlled by NC.

The original size of the purchased material was 250 x 250 x 1 mm. The original characteristics of the purchased material were the following: one side sanded to a semi-gloss (grit 240), cold rolled, smooth, shaded side has protective film, non-magnetic, textural configuration parallel to the second named measurement.

This alloy is used for a variety of household and industrial applications such as screws, machinery parts, car headers, and food-handling equipment. 304 stainless steel is also used in the architectural field for exterior accents such as water and fire features.

This pieces had to be manually cut in the laboratory and cleaned with acetone in an **ultrasonic cleaner** (see figure 8.5 in Attachments) for about a minute, before being processed.

3.4 Measurement procedures

3.4.1 Measurement devices

The measurements are done for both preparing the experiment and analyzing the results.

- For the watt measurement, a *FieldMate* **Laser power meter** from *COHERENT* was used.
- For the ripple spatial frequency and spot size measurements, the use of a microscope was necessary. Two kinds of microscopes were used:

- Light microscope (see figure 3.5): Enables to measure the spot size and to get an idea of the spatial frequency of the ripples.
- Scanning Electron Microscope (SEM): used only for experiments 14 and 15 (see figure 3.6). This microscope is a *FEG Quanta 250*.

Using the images obtained, the spatial frequency of the ripples was measured using a computer program named *Imagej*.



Figure 3.5: Light microscope with camera. Figure 3.6: Scanning electron microscope.

3.4.2 Fluence determination measurements

In this work, parameters to obtain high frequency nanoripples are searched. Fluence and number of pulses will be the parameters chosen for each experiment. The fluence, $F = E/A$ [1] is hard to define since the area of the spot is not known. The output power or pulse energy E [J], is equivalent to the output power measured in the power meter P [mW], since the frequency of the laser system is $\nu = 1\text{kHz}$. This area will never be exact because the shape is not perfectly measurable. Theoretically, the distance across the center of the beam for which the irradiance (intensity) equals $1/e^2$ of the maximum irradiance ($1/e^2 = 0.135$) is defined as the beam diameter [15]. The spot size (w) of the beam is defined as the radial distance (radius) from the center point of maximum irradiance to the $1/e^2$ point.

In order to define some fluence values, the measurement of certain areas was necessary. This was done by the spot size measurement and calculation.

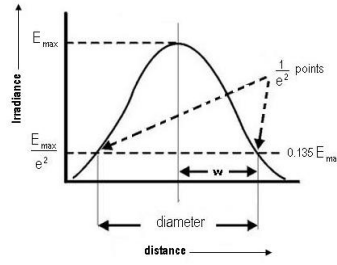


Figure 3.7: Spot size definition [15].

3.4.3 The spot size measurement and calculation

This was very important to know how to adjust the fluence. The cleaned sample is placed in the machine, as shown in the pictures. In order to obtain enough values, 3 experiments were done, and the size of the spot was measured. This three experiments were done with $P = 600mW$, 10 and 100 pulses and different Z coordinate values. The Z coordinate defines the focal position.

The images obtained needed the use of a **scale** to measure the lengths. A picture of the scale was taken, and the scale value was calculated with the program *Imagej* (see Appendix 8.3). The exact value was $Sc = 3450.1305$ pix/mm.

Some examples of the obtained images are the following, both for $P = 600mW$ but with a different number of pulses.

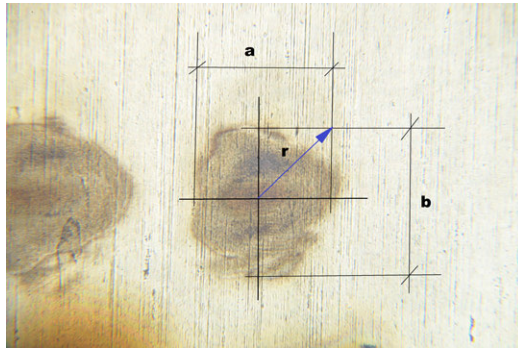
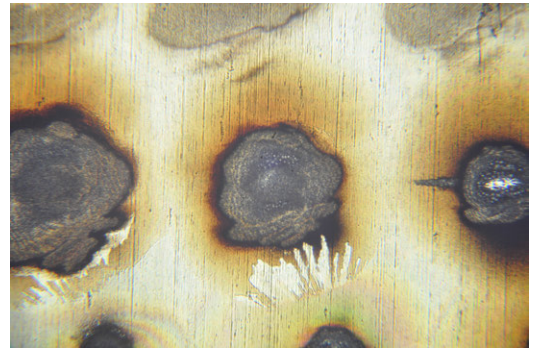

 (a) Stainless steel surface after 10 pulses with $P = 600mW$.

 (b) Stainless steel surface after 100 pulses with $P = 600mW$.

Figure 3.8: Picture examples from the experiment for spot size calculation.

Calculations The points were measured with *Imagej* obtaining ap and bp (values in pixels) then transformed to mm and then the r was calculated. The tables with the detailed values of all points are attached in the Appendix (tables 8.1, 8.2 and 8.3).

$$a = \frac{ap}{S_c} \quad (3.1)$$

$$b = \frac{bp}{S_c} \quad (3.2)$$

$$A = \frac{ab\pi}{4} \quad (3.3)$$

$$r = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

Graphics with the relevant results are shown in the figures 3.9, 3.10 and 3.11. The Fluence F is calculated as $F = E/A$, being $E[\text{J}] = 1000P[\text{mW}]$. The results are valid since in experiments 2 and 3 similar values for r and for F are obtained within the same Z coordinate.

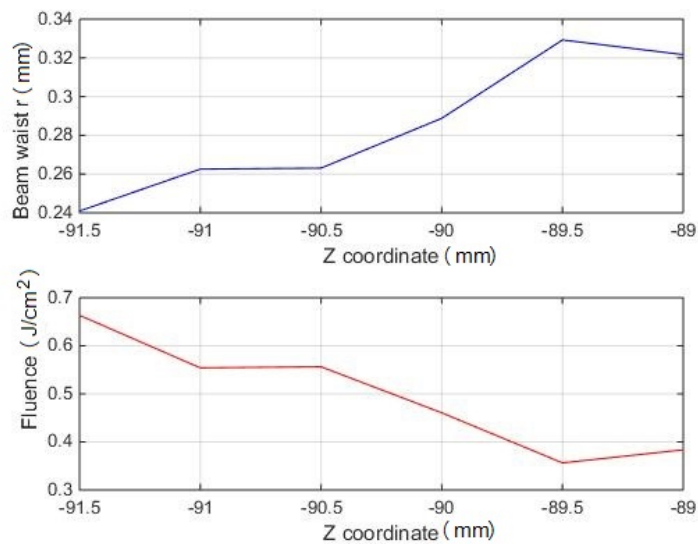


Figure 3.9: Experiment 1. 10 pulses and $P = 600\text{mW}$. Fluence in red and r in blue.

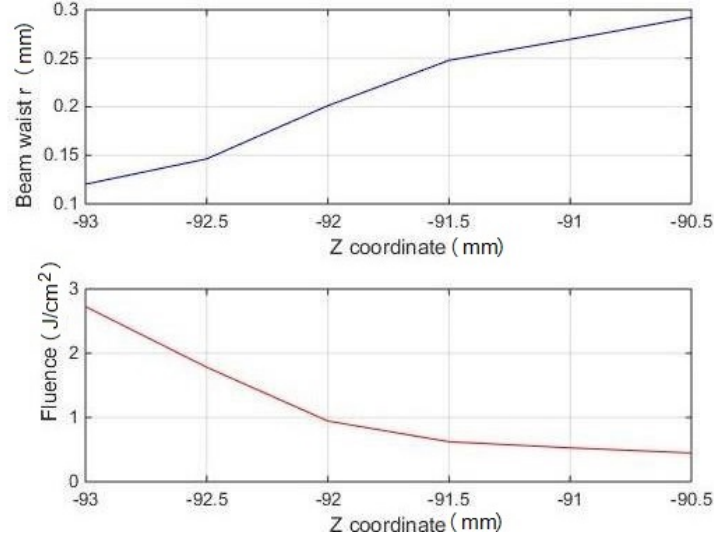


Figure 3.10: Experiment 2. 100 pulses and $P = 600mW$. Fluence in red and r in blue

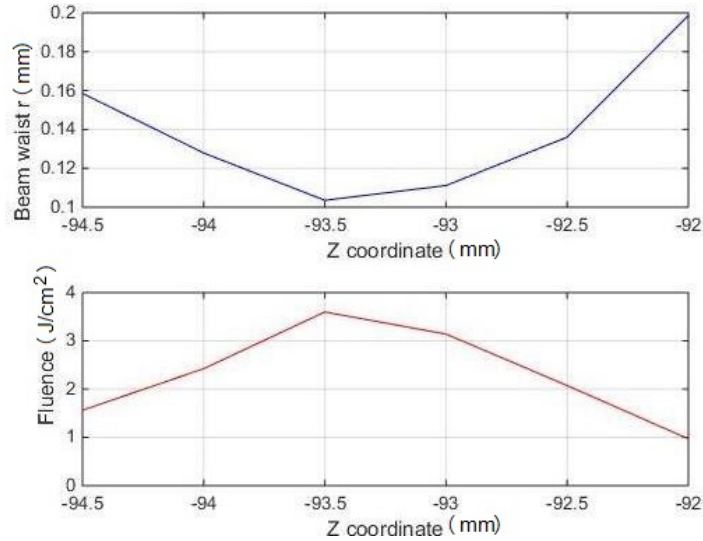


Figure 3.11: Experiment 3. 100 pulses and $P = 600mW$. Fluence in red and r in blue

These graphs (figures 3.9, 3.10 and 3.11) will be used during the future experiments for determining the Z coordinate for each value of fluence (F) needed. However, there will be some other experiments where this process will be repeated in order to use different fluence values. The fluence value can also be modified by changing the output power (P). However, as this P modification has to be done manually, for one experiment it was chosen in most cases to use only one P value.

Conclusion: This calculations helped to know the range of values of F that could be obtained for a defined energy. Now it's possible to determine the **Z coordinate** value for achieving a certain F . It's easy to deduce that, with higher values of Z (over -93,5) or lower (under -93,5), the r (and also the spot area) increases and the fluence is consequently reduced. The **focal position** is $Z = -93,5$ and the r_0 is 1,035 mm (see figure 3.11, where the r_0 is obtained).

The beam waist r_0 defines the limit of the Z coordinate for future experiments. The sample should be closer to the amplifier output than the r_0 (Z coordinate). In figure 3.12, a simplified diagram shows this concept.

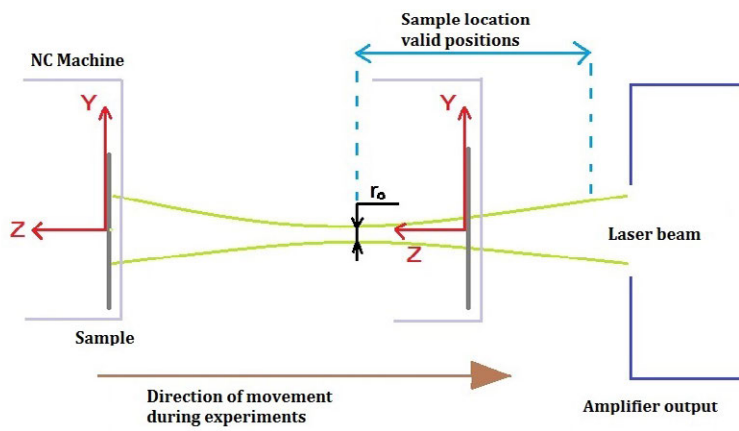


Figure 3.12: Sample possible location once defined the Z coordinate of r_0 .

3.5 Determination of the number of pulses

The ultrafast laser system has a frequency of $\nu = 1kHz$, which means that the periodicity of the pulses is 0,001 pulses per second. The pulse duration is $\tau = 30fs$, which implies that there is a certain discontinuity (see figure 3.13).

The number of pulses to apply on each point is determined in the numeric control code. The input value to write in the code, is the number of seconds that the laser is working. For this reason, if for example 100 pulses will be applied, the laser should be working 0,1 seconds.

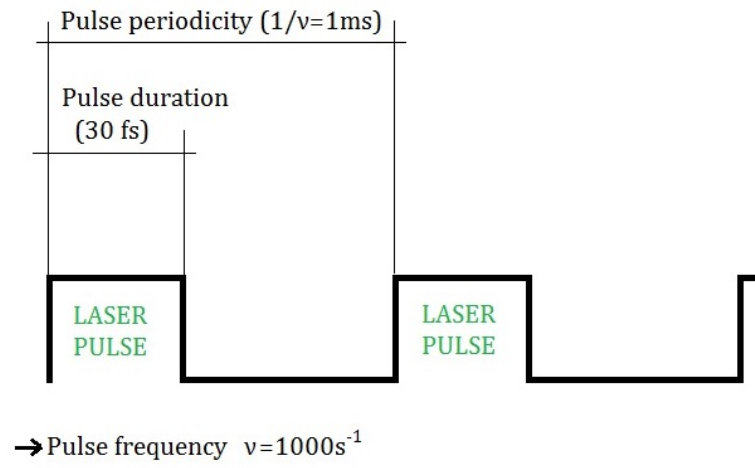


Figure 3.13: Pulse duration and pulse periodicity.

4 Experimental results

4.1 First experiments

4.1.1 Experiments 1, 2 and 3

In the previous measurements, the value of Z needed for a certain F was defined. The necessary parameters to apply for having the possibility to obtain HSFL were found in the literature [10] [8] [12][18]. As finding HSFL is the main objective, those fluences and number of pulses were used, with a higher range of values. In tables 4.1, 4.2 and 4.3, each experimental point is defined with their number of pulses and fluence or Z .

First results

The results were observed in the light microscope (see figure 4.1) and some differences between points were remarkable. With lower fluences, the image was darker, and the ripples thinner. Increasing the number of pulses, the image was wavy for the higher fluences. When lower fluences were used, a higher number of pulses increased the visibility of the ripples.

There were always ripples, and the spatial frequency measured was $\lambda \approx 450 - 700\text{nm}$. The higher values of spatial frequency were measured for Experiment 1, with the higher fluences and the lower values for Experiment 3, with the lower fluences. However, there were some images where λ was not measurable, which makes it difficult to determine the ripple nature.

Table 4.1: Experiment 1, parameter definition. This experiment was done with $P = 600\text{mW}$. $F[J/cm^2]$.

Number of pulses		5	15	30	75	150
Z	F					
-92,5	1,7	1A.1	1A.2	1A.3	1A.4	1A.5
-92	0,9	1B.1	1B.2	1B.3	1B.4	1B.5
-91,5	0,6	1C.1	1C.2	1C.3	1C.4	1C.5
-91	0,5	1D.1	1D.2	1D.3	1D.4	1D.5
-90,5	0,4	1E.1	1E.2	1E.3	1E.4	1E.5

Table 4.2: Experiment 2, parameter definition. This experiment was done with $P = 300mW$. $F[J/cm^2]$.

Number of pulses		5	15	30	75	150
Z	F					
-91,5	0,3	2A.1	2A.2	2A.3	2A.4	2A.5
-91	0,25	2B.1	2B.2	2B.3	2B.4	2B.5
-90,5	0,2	2C.1	2C.2	2C.3	2C.4	2C.5

Table 4.3: Experiment 3, parameter definition. This experiment was done with $P = 150mW$. $F[J/cm^2]$.

Number of pulses		5	15	30	75	150
Z	F					
-91,5	0,15	3A.1	3A.2	3A.3	3A.4	3A.5
-91	0,125	3B.1	3B.2	3B.3	3B.4	3B.5
-90,5	0,1	3C.1	3C.2	3C.3	3C.4	3C.5



(a) Experiment 2. Point 2C.5, 150 pulses and $F = 0,2J/cm^2$.



(b) Experiment 3. Point 3A.4, 75 pulses and $F = 0,15J/cm^2$.

Figure 4.1: Some examples of experiments 1, 2 and 3

4.2 After cleaning the sample

4.2.1 Experiments 4 and 5

In order to see if cleaning the sample had an effect on the results, the sample of the previous experiments was cleaned and observed in the microscope. Experiment 4 (experiment 2) and Experiment 5 (experiment 3) were not very different from the previous ones. Only some colors on the sides of the spots were observed (see figure 8.7 in Appendix). The ripple width was the same if the sample was cleaned after the texturization. For this reason, all experiments will be evaluated right after the laser machining.

4.3 Intermediate experiments

4.3.1 Experiments 6 and 7

This two experiments could not be used because a mistake was made. Experiment 6 was done with $P = 300mW$ and experiment 7 with $P = 150mW$. The spot size had to be again measured for the fluence calculation, since this Z values were modified. The movement in Z direction was on the wrong direction, which made the last points have no energy in the middle, and consequently, the area of the spots could not be measured (see figure 8.8 in Appendix). Without this Z, the fluence can't be calculated so no conclusions can be made.

4.3.2 Experiments 8 and 9

This experiment had the correct definition of Z, closer to the laser than the focal distance ($Z < -93,5$). And the Z being reduced in 0,5 mm for each points group.

The experiment 8 was done with $P = 150mW$ and Experiment 9 with $P = 300mW$. Experiment 9, shows that there is some reproducibility because the results using the same fluence values, are similar to the results obtained previously. In experiment 8, the fluences were from 0.56 to 0.2 J/cm^2 (calculated just like in the previous chapter) and the number of pulses were 30, 75 and 150. The periodicity of the ripples was around $\delta = 600$ nm in Figure 4.2 (a), with $F = 0.56J/cm^2$ and 30 pulses. In image 4.3 (a), the ripples had a spatial frequency of 500 nm. The periodicity of the ripples with $F = 0.56J/cm^2$ and 150 pulses was $\delta = 435$ nm, which mean that they could be HSFL. This result will condition the next experiments, for which a higher number of pulses will be used. Finally, the experiment shown in Figure 4.3 (b) had ripples with $\delta \approx 500nm$. Some differences were observed comparing the pictures with the last experiments.

Very fine structures could be observed for 150 pulses and the lowest F. This results defined the parameters for the following experiments (See pictures 4.2 and 4.3).

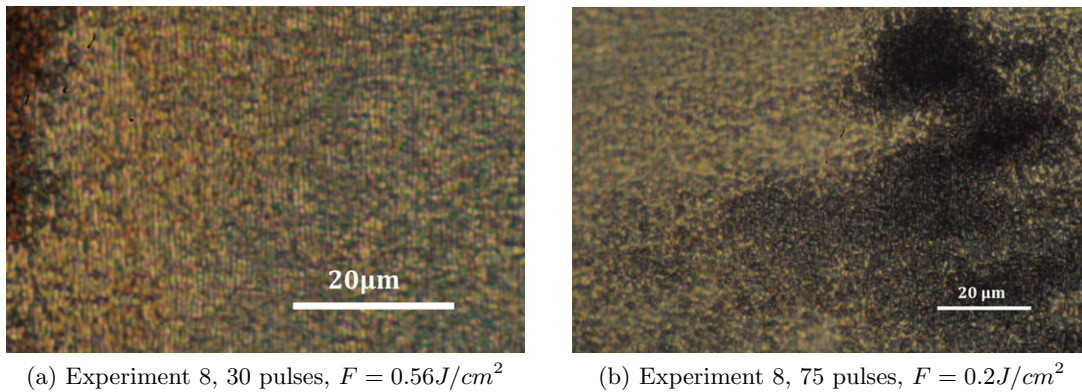


Figure 4.2: Some examples of Experiment 8. Black areas start being observed for lower fluences

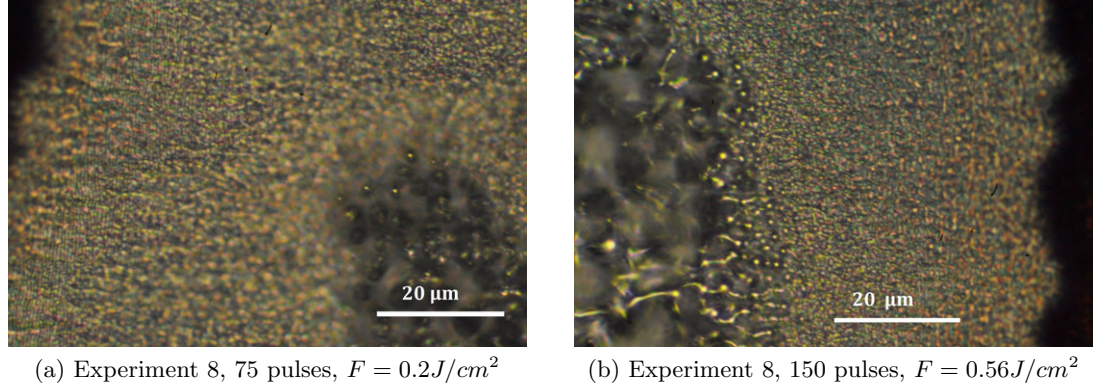


Figure 4.3: Some examples of Experiment 8. The central area is not visible, lower fluences are required.

4.3.3 Experiment 10

New fluence values: For experiments 10 and 11, the Z coordinate for obtaining new fluence values had to be determined. See 4.4 with the information for the used fluences, Z coordinates and r.

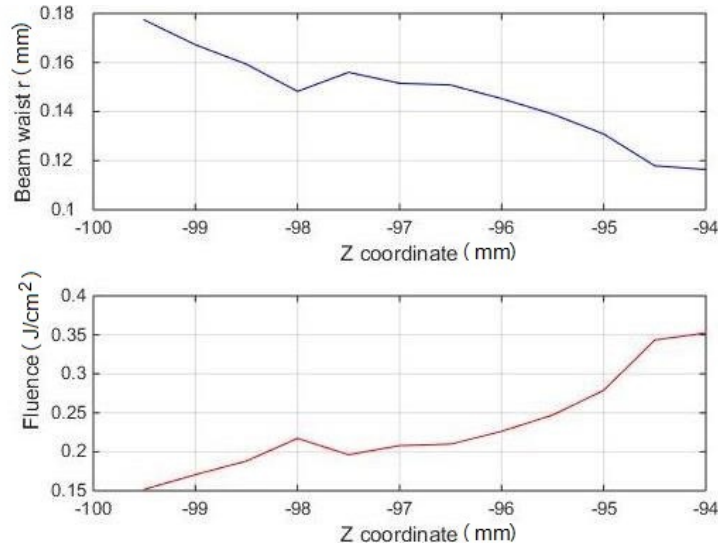


Figure 4.4: Fluence calculation for Experiments 10 and 11 ($P = 150 mW$)

Experiment 10 was in a range from 200 pulses up to 1000 pulses, and the fluences were in the range of $0.18 - 0.35 J/cm^2$. The images obtained were very different from what we had before. The surface became very wavy so it was hard to see how the nanostructures really look like (See fig: 4.5a. With the lowest fluence and maximum number of pulses ($F = 0.18, p = 1000$) **horizontal ripples** were observed. The ripples being parallel to the polarization could mean that they were **HSFL** (See picture 4.5b). This samples

were later observed in the SEM.

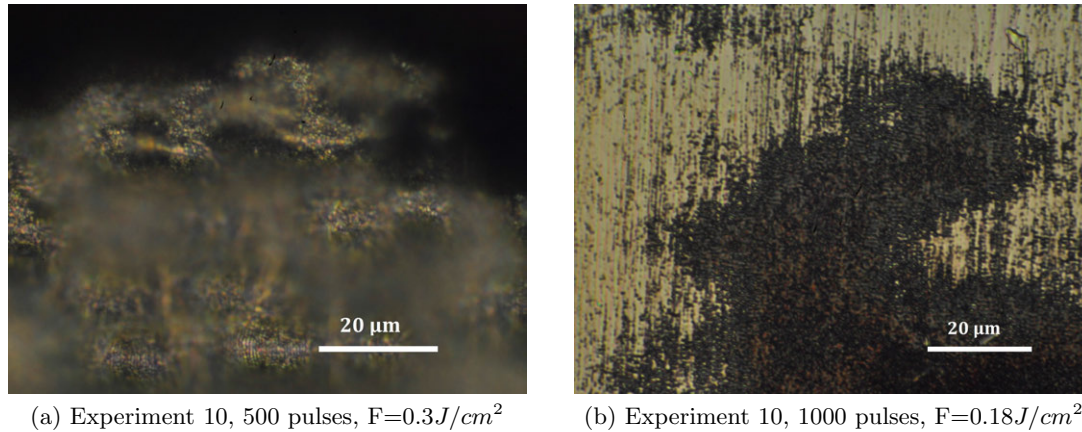


Figure 4.5: Some points of Experiment 10.

4.3.4 Experiment 11

This experiment was done with a higher number of pulses, going from 200 up to 10000. The fluences used were the same as in Experiment 10. With 10000 pulses, horizontal ripples, parallel to the polarization, were present. However, with high fluences, the image was too dark and nothing could be seen (see figure 4.6b). The lower the fluence was, the clearer the image was as well. With this parameters, the nanostructures observed in previous experiments are not visible. All spots with low fluence are mostly black and brown, and show this HSFL looking structures (see figure 4.6a).

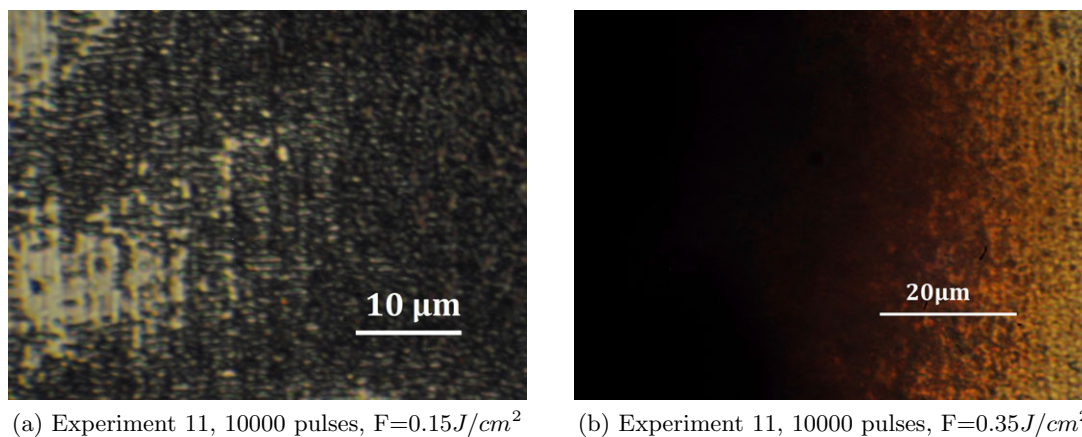


Figure 4.6: Experiment 11

4.4 Determination of processing limits

4.4.1 Experiment 12

The fluence was reduced to the half of the fluence in Experiment 11. This was done by reducing the output power to 75mW. Many samples were done and table 4.4 shows clearly the results.

Table 4.4: Results of experiment 12 observed using the light microscope. X means that nothing could be seen, $\sim X$ that almost nothing, Ripples, meaning that δ is not measurable, LSFL when $\delta > 500nm$ and Hr meaning horizontal ripples (possible HSFL).

N.pulses F [J/cm^2]	200	300	500	1000	2000	5000
0.14	Ripples	Ripples	Ripples	Hr	Hr	Hr
0.12	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.11	$\sim X$	$\sim X$	Hr	Hr	Hr	Hr
0.10	$\sim X$	$\sim X$	$\sim X$	Hr	Hr	Hr
0.098	X	X	X	$\sim X$	Hr	Hr
0.094	X	X	X	X	X	X
0.08	X	X	X	X	X	X
0.07	X	X	X	X	X	X

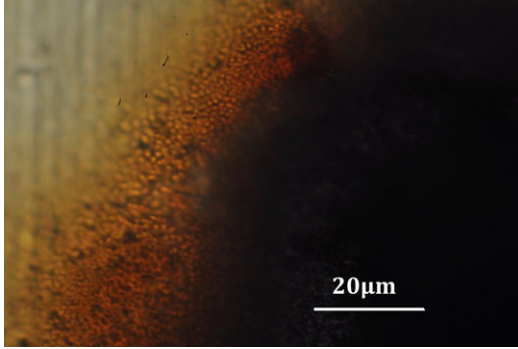
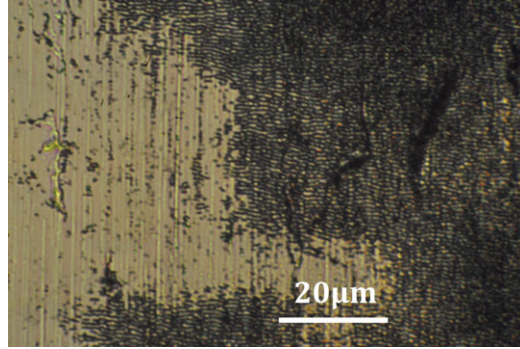
As shown in table 4.4, below $0.94 J/cm^2$, nothing can be seen on the surface. For this reason, another experiment was done with a much higher number of pulses and the same fluence values as in this experiment.

4.4.2 Experiment 13

In this experiment, the same fluences were used but the number of pulses was between 10000 and 200000. For fluences lower than $0.1 J/cm^2$, there are always horizontal ripples with no much difference between them. With $F \sim 0.14 J/cm^2$ and between 10000 and 100000 pulses, some different structures were observed which looked like small circles (in table 4.5 named as New) (see fig: 4.7a). The horizontal ripples were a bit wider than in previous experiments (see figure 4.7b). The table 4.5 shows all the spots produced, using the same nomenclature as in experiment 12.

Table 4.5: Table for experiment 13, experimental qualitative results

N.pulses F [J/cm^2]	10000	20000	50000	100000	200000
0.14	New	New	New	New	Hr Brown
0.12	Hr	Hr	Hr	New	Hr
0.11	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.10	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.98	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.94	Hr	Hr	Hr	Hr	Hr
0.08	$\sim$ X	Hr	Hr	Hr	Hr
0.07	$\sim$ X	$\sim$ X	$\sim$ X	Hr	Hr

(a) Experiment 11, 10000 pulses, $F=0.15J/cm^2$ (b) Experiment 13, 100000 pulses, $F=0.14J/cm^2$ Figure 4.7: Experiment 13, $F=0.1J/cm^2$, 10000 pulses

4.5 Experiments evaluated in the Scanning Electron Microscope

4.5.1 Experiment 14

All previous experiments were evaluated only with a light microscope. This experiment was done to be able to see the most interesting results in the SEM. The parameters chosen differ a lot from each other. The fluences are from $F = 0.01$ up to $F = 1.4 J/cm^2$. The number of pulses was also very different in each point and goes from 15 pulses to 100000 pulses. In table 4.6 all individual experiment points are defined and numbered. Before sending the sample to the SEM, all points were observed at the lab with the light microscope. As all points had already been done before, this was a good way to prove that these experiments are repeatable. All pictures looked similar to the ones obtained before, and were perfect to be compared with the results of the SEM.

$P = 150mW$	F	Pulses	$P = 75mW$	F	Pulses	$P = 600mW$	F	Pulses
I	0.35	15	XIV	0.14	100000	XIX	1.4	15
II		30	XV		200	XX		30
III		75	XVI		1000	XXI		75
IV		150	XVII	0.0105	200000	XXII	1	15
V		300	XVIII	0.1	50000	XXIII		30
VI		1000				XXIV		75
VII	0.28	75						
VIII		150						
IX		300						
X	0.34	300						
XI	0.2	300						

Table 4.6: Experiment 14, definition of the parameters used for each point. $F[J/cm^2]$

Description of results

This experiment was evaluated using the light microscope and the SEM. The ripple measurement was done for both pictures and shown in the tables below. The ripple spatial frequency measurement was not possible for all points, since sometimes the structures were not ripples. In some points, different structures were obtained and also different δ . A global view of the periodicity of the ripples measured from the SEM pictures, depending on the number of pulses and the fluence, measuring the ripples from the area where they seem smaller, is shown in figure 4.8.

Points I to XI This first points, defined in table 4.6 were observed and the ripples were measured. From the pictures of the SEM, the periodicities measured are shown in table 4.7. It's clear from the results that the periodicity gets smaller with more pulses and lower fluences. However, with the same fluence and increased number of pulses, the surface is no longer flat. This is more visible over the center of the points. In 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 images taken with the light microscope and the SEM are compared.

Point number	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
δ SEM [nm]	608	532	513	504	471	771	494	523	519	492	351
δ light microscope [nm]	684	650	590	446	547	none	784	587	579	684	476

Table 4.7: Periodicities in experiment 14. Points I to XI. Measurements from pictures of the SEM and the light microscope.

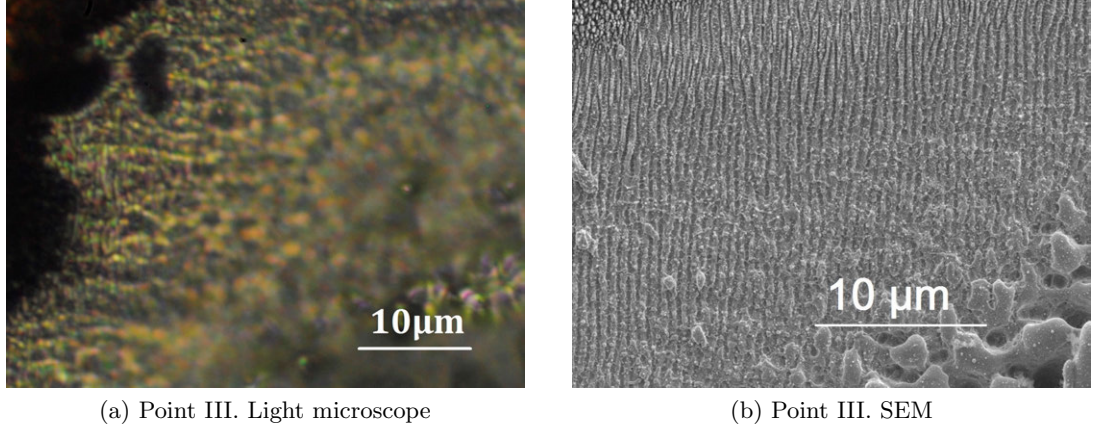


Figure 4.10: Experiment 14, point III (75 pulses, $F = 0,35 J/cm^2$). Ripples with different δ values are observed. The center of the point has a very irregular surface with no nanostructures over it. This might be caused by the high fluence.

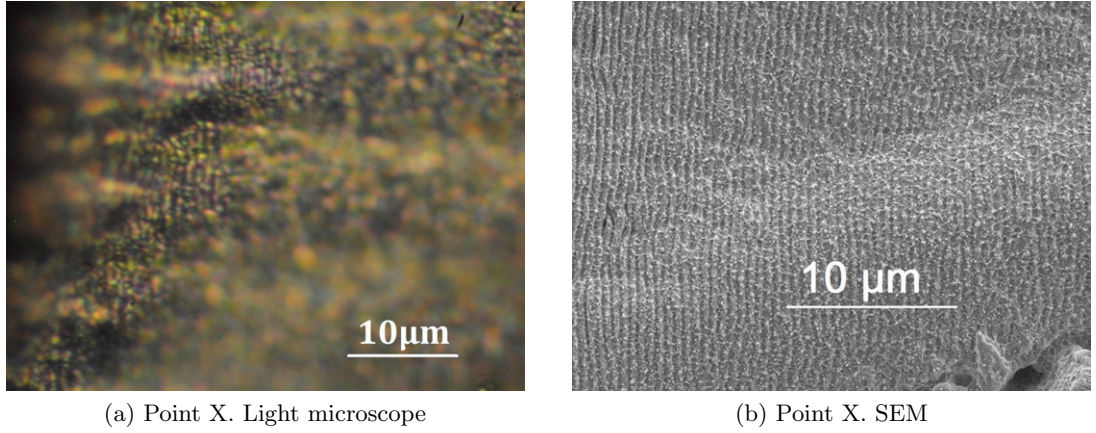


Figure 4.11: Experiment 14, point X (300 pulses, $F = 0,34 J/cm^2$). The wavy surface of this point makes the ripples visibility with the light microscope nearly impossible. With the SEM, very clear LSFL are observed.

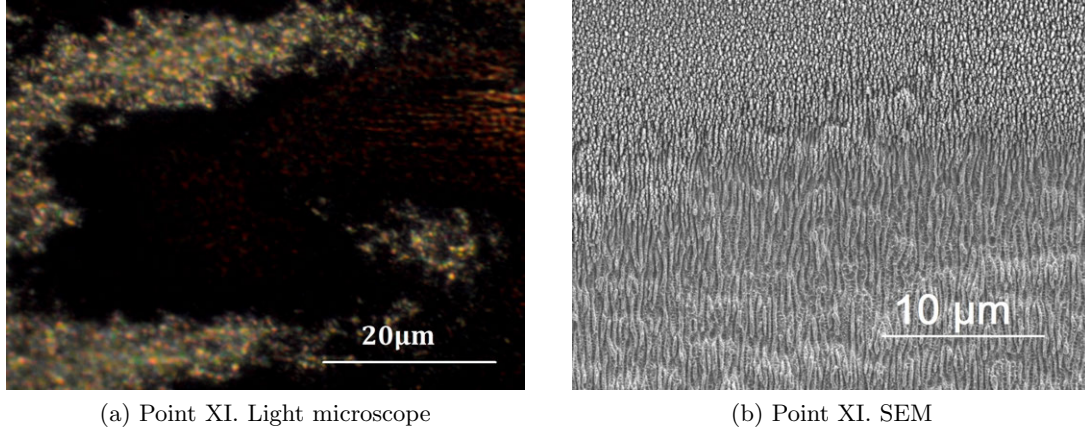


Figure 4.12: Experiment 14, point XI (300 pulses, $F = 0,2 J/cm^2$). HSFL are clearly visible with the SEM, as well as a non periodic nanostructures. With the light microscope this ripples are not visible at all.

Points XIV to XVIII These points had very interesting results. First of all, the measurements from the light microscope are very different from the ones from the SEM (see table 4.8). Points XIV, XV and XVI have very different areas, with very **different nanostructures** which are periodic and not periodic. **LIPSS** are clearly visible and the periodicities are mostly lower than $\lambda/2$, which means that they are **HSFL**.

Point number	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
δ SEM [nm]	250-330	230-580	190-330	none	none
δ light microscope [nm]	none	512	515	672	636

Table 4.8: δ in experiment 14. Points XIV to XVIII. Measurements from pictures of the SEM and the light microscope.

The measurements from the light microscope in points XVII and XVIII were completely different from the ones from the SEM. This points were supposed to be HSFL because the ripples were horizontal, parallel to the direction of the polarization. However, comparing this results with the SEM, this turned out to be wrong. No horizontal ripples in the SEM were observed where expected from the images obtained with the light microscope. However, there are other nanostructures which are non periodic. The most interesting points are shown in figures 4.13, 4.14, 4.15 and 4.16.

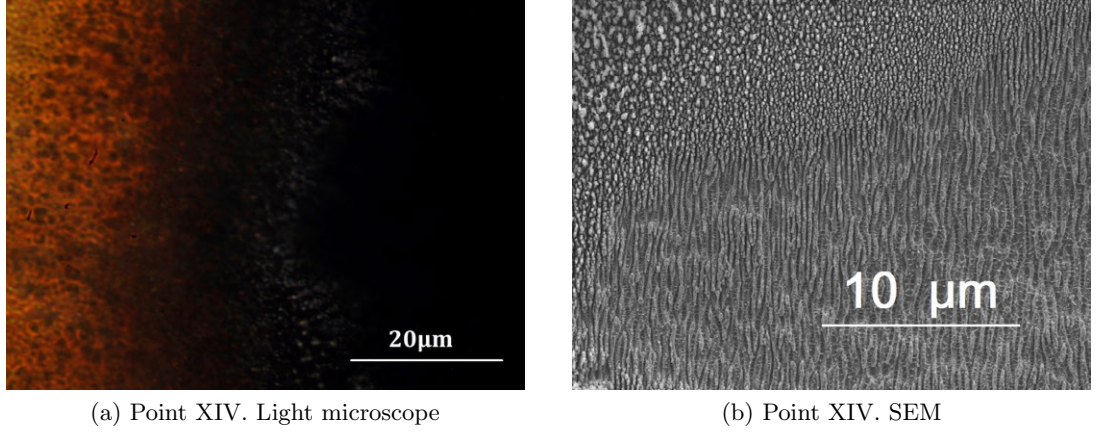


Figure 4.13: Experiment 14, point XIV (100.000 pulses, $F = 0,14J/cm^2$). This point has HSFL with $\delta = 250 - 350nm$ and some other nanostructures which are not periodic. The light microscope is not able to capture any light at all, so the image is black. The circles on the outside of the spot show nothing interesting in the SEM.

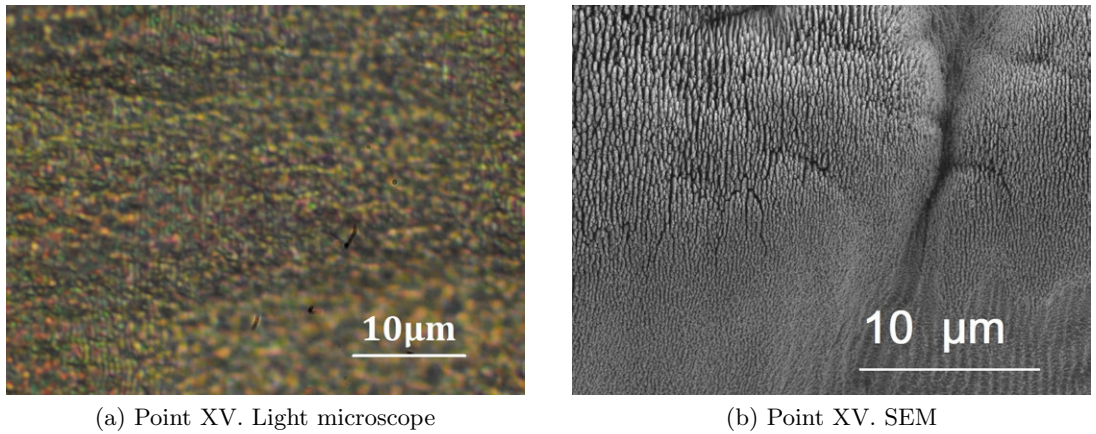


Figure 4.14: Experiment 14, point XV (200 pulses, $F = 0,14J/cm^2$). There are both HSFL and LSFL in this point. Close to the center, LSFL and near the border HSFL. The surface is not flat; there are some kind of 'cracks' which are visible with both microscopes.

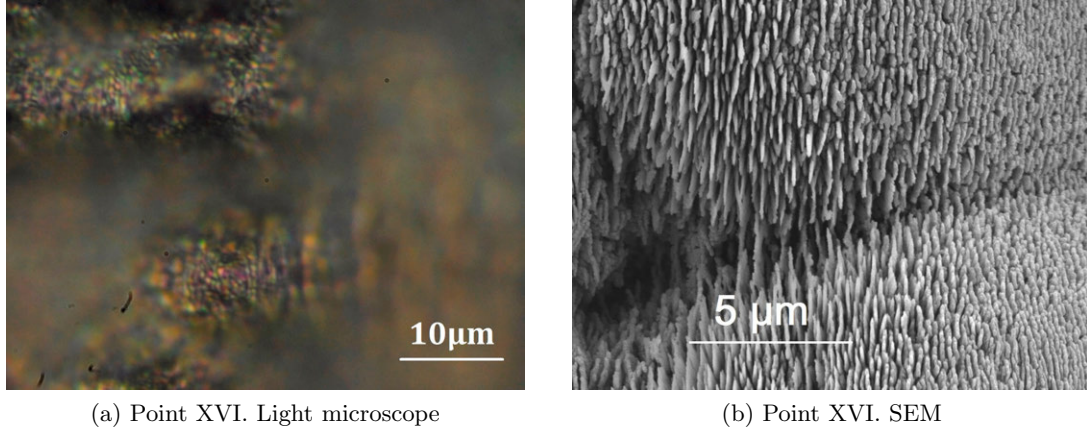


Figure 4.15: Experiment 14, point XVI (1000 pulses, $F = 0,14 J/cm^2$). Here there are very thin HSFL ($\delta < 200nm$) and the nanostructures are covering some 'cracks' forming also stalactite looking structures. The light microscope does not give much information.

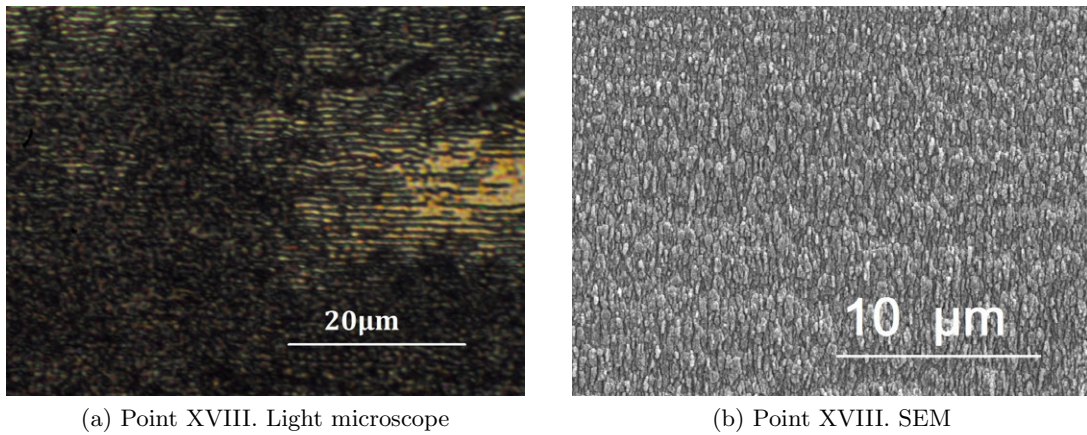


Figure 4.16: Experiment 14, point XVIII (50.000 pulses, $F = 0,1 J/cm^2$). With extremely low fluences, HSFL were supposed to appear and horizontal ripples are seen with the light microscope. However, they are non periodic nanostructures.

Points IXX to XXIV This points were expected to show all LSFL, according to the measurements with the light microscope. All points show LSFL in the SEM images and the spatial frequencies measured with both microscopes are similar. Some of the points are shown and compared with the light microscope images (see figures 4.17, 4.18, 4.19 and 4.20).

Point number	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
δ SEM [nm]	563	570	545	540	570	599
δ light microscope [nm]	609	595	520	599	562	566

Table 4.9: Periodicities (δ) in experiment 14. Points XIX to XXIV. Measurements from images of the SEM and the light microscope.

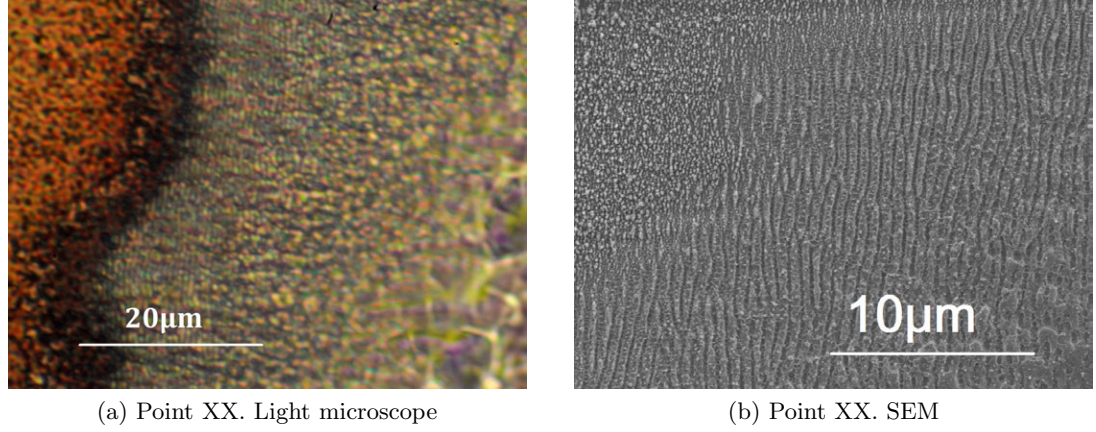


Figure 4.17: Experiment 14, point XX (30 pulses, $F = 1,4J/cm^2$). Very clear LSFL ripples are observed in both images.

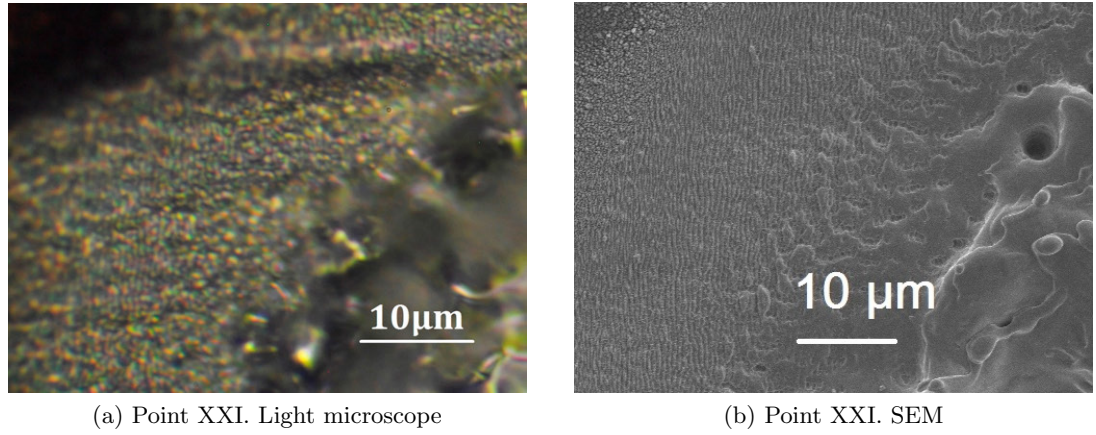


Figure 4.18: Experiment 14, point XXI (75 pulses, $F = 1,4J/cm^2$). The light microscope shows some waves and LSFL ripples which are hard to measure. The SEM shows a much clearer image with LSFL with a lower δ than in point XX.

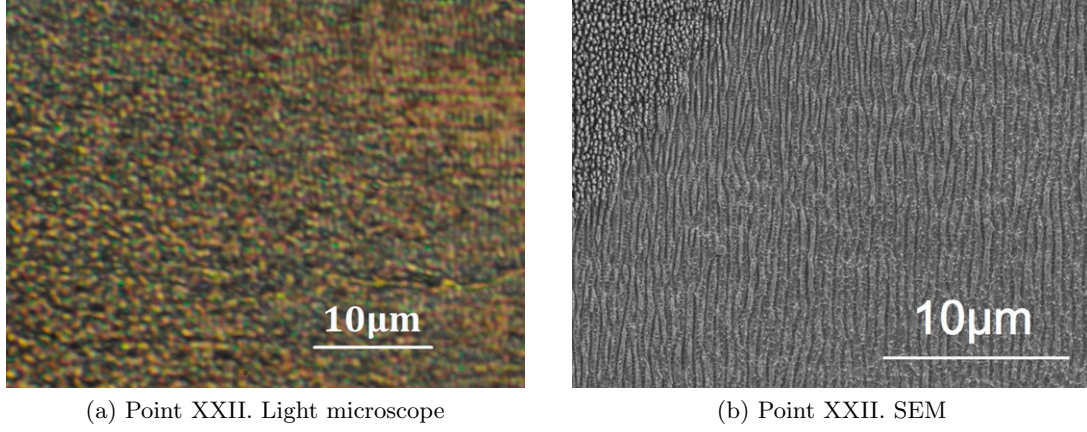


Figure 4.19: Experiment 14, point XXII (15 pulses, $F = 1J/cm^2$). The light microscope shows some sort of points on the central area. This points are tubular structures in the SEM image. The ripples are LSFL.

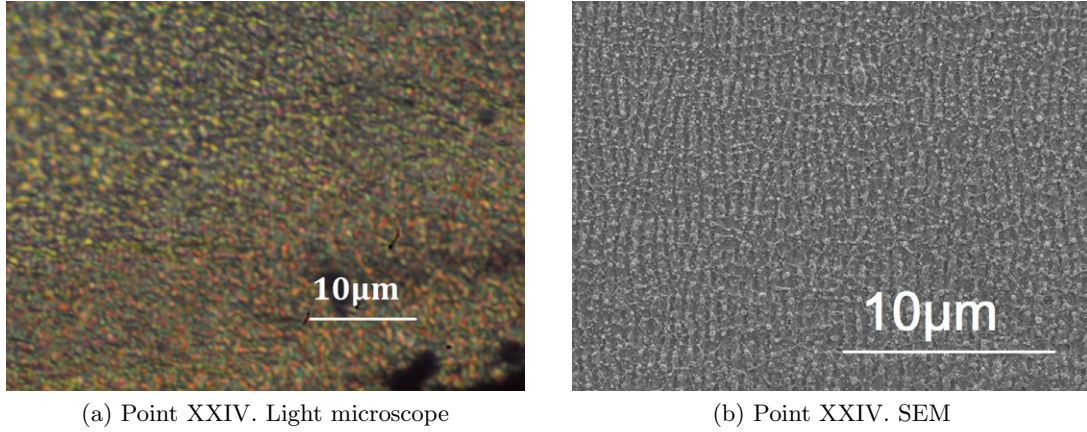


Figure 4.20: Experiment 14, point XXIV (75 pulses, $F = 1J/cm^2$). The ripples are only visible with the SEM and are clearly LSFL, showing also some kind of nanodots surrounding the ripples.

4.5.2 Experiment 15

This experiment was done to find the limits for the formation of LSFL-HSFL and HSFL-non periodic structures. The point numeration is shown in table 4.10. From point 1 to 9, the experiment was done with $P = 75mW$ of output power and from 10 to 15 with $P = 150mW$. This fact affected the morphology of the ripples, which is shown in figure 4.21.

The parameters used and the maximum and minimum spatial frequencies (δ) measured from the pictures of the SEM, are written on tables 4.13 and 4.12. The value of

δ_{max} was always measured in the center of the points, where the ripples were always wider. In some points, the central area was very wavy and had different kinds of nanostructures covering this wavy surface.

HSFL were obtained in all points of this experiments, and big spatial frequency differences between the center and the outside area of some points were observed, specially using a high number of pulses.

Table 4.10: Point numeration of Experiment 15

F J/cm^2	Pulses		
	100	1000	5000
0.2	10	11	12
0.18	13	14	15
0.14	1	2	3
0.12	4	5	6
0.11	7	8	9

Figure 4.21: Qualitative description of each point of Experiment 15.

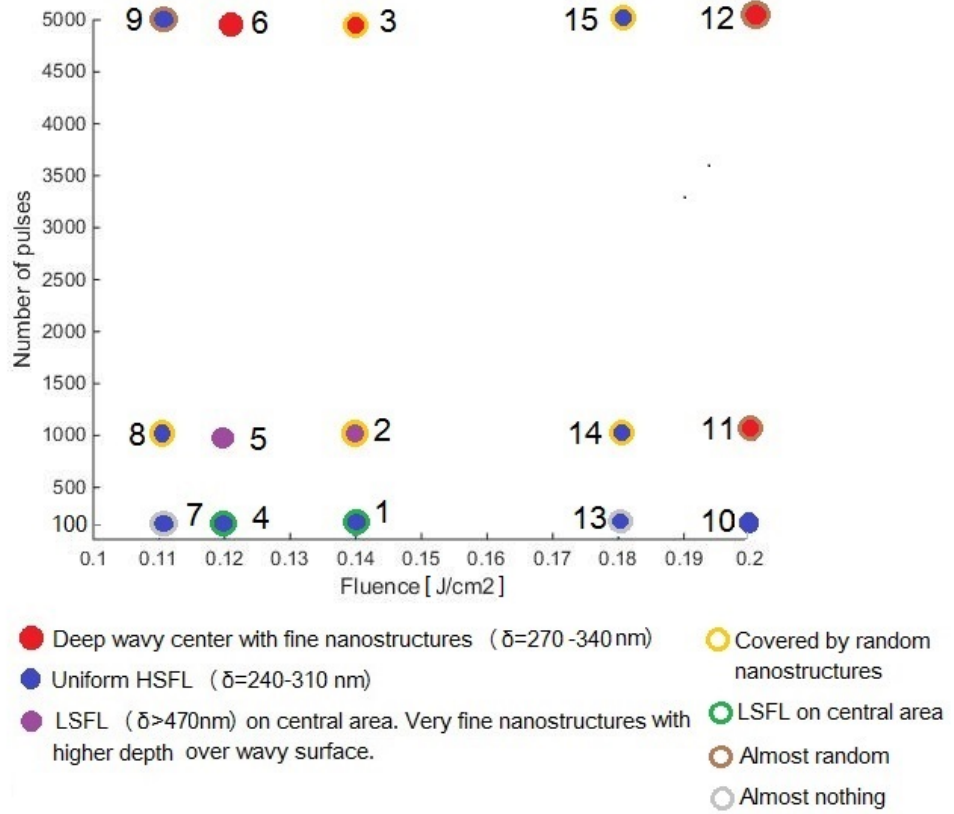


Table 4.11: Spatial frequency measurement of Experiment 15 in the SEM.

F J/cm^2	Pulses		
	100	1000	5000
0.2	264	166	263
0.18	243	261	236
0.14	253	242	287
0.12	272	334	279
0.11	285	255	260

F J/cm^2	Pulses		
	100	1000	5000
0.2	461	473	270
0.18	554	547	249
0.14	258	357	No
0.12	325	349	No
0.11	302	308	No

Table 4.12: Measurements of δ_{min} [nm] for each point. The finer structures were in the outer area of each point. There are always HSFL.Table 4.13: Measurements of δ_{max} [nm] for each point. The wider structures were in the central areas. No means unmeasurable.

Description of results

In this experiment, many different kinds of nanostructures were obtained. Both parameters, fluence and number of pulses, affect the morphology of the ripples and the periodicity. Also the output power and the Z coordinate turned out to have an influence as well, even if they only define the fluence.

Uniform standard HSFL ripples were obtained only with 100 pulses. The term standard stands for the usual shape seen in the references. In points 13 ($F = 0,18 J/cm^2$ and 100 pulses), 7 ($F = 0,11 J/cm^2$ and 100 pulses) and 10 ($F = 0,2 J/cm^2$ and 100 pulses) this uniform ripples have small variations of δ . However, in points 7 and 13 the ripples are almost invisible. This fact is understandable for point 7 because of its low fluence, but point 13 was expected to have a bigger area covered by ripples (see figures 4.22b and 4.22a).

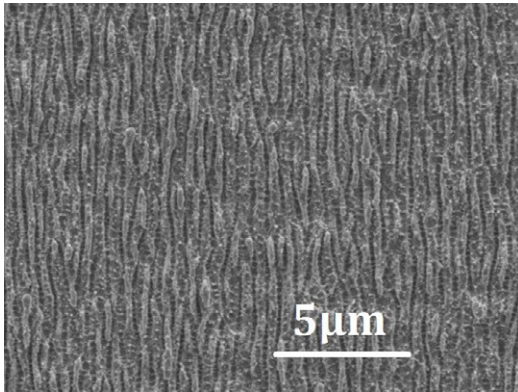
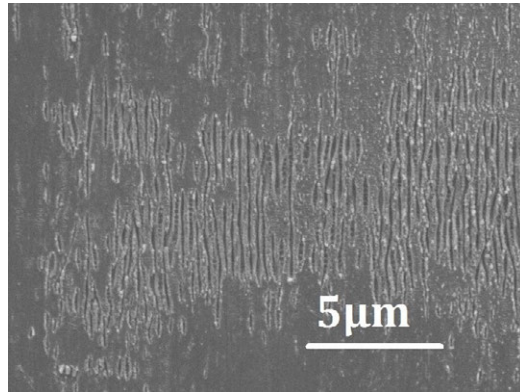
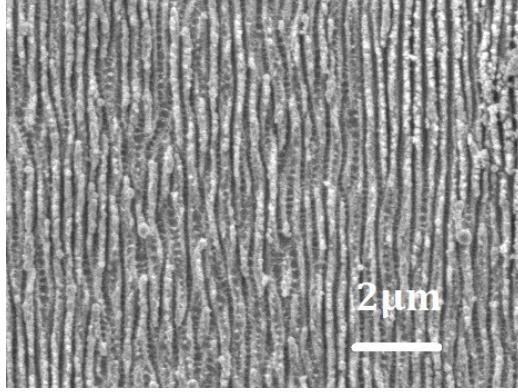
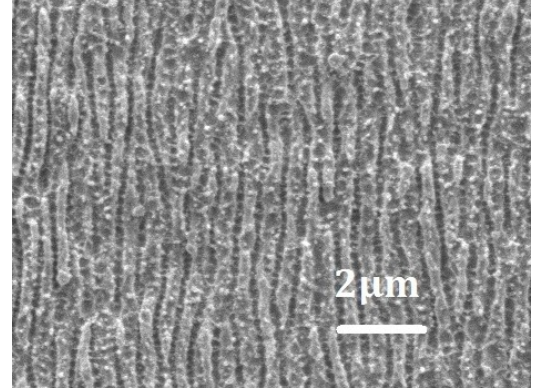
(a) Point 10. $F = 0,2 J/cm^2$ and 100 pulses. Uniform HSFL ($\delta \approx 300nm$).(b) Point 13. $F = 0,18 J/cm^2$ and 100 pulses. Light HSFL ($\delta \approx 300nm$).

Figure 4.22: Experiment 15, SEM images.

Standard HSFL and LSFL combined were observed with 100 pulses and $F = 0,2 - 0,4 J/cm^2$. The ripples were HSFL with $\delta \approx 250nm$ over the external area of the points, and LSFL with $\delta \approx 500nm$ over the central area (see figure 4.23).



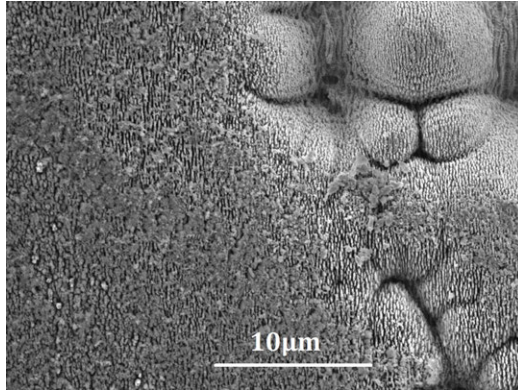
(a) Point 4. $F = 0,12 J/cm^2$ and 100 pulses. External area of the point. HSFL ($\delta = 243nm$.)



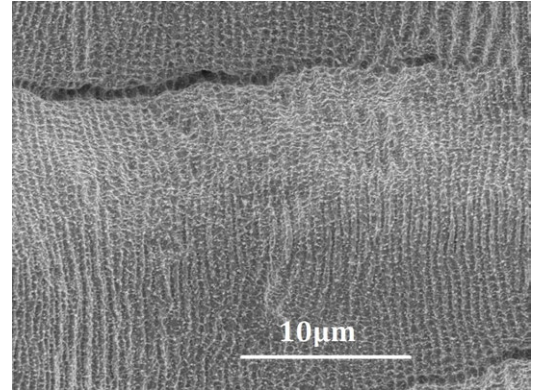
(b) Point 4. $F = 0,12 J/cm^2$ and 100 pulses. Central area of the point. LSFL ($\delta = 554nm$).

Figure 4.23: Experiment 15, point 4. SEM images.

Different morphologies in the same point were obtained in points 2 and 5, with 1000 pulses and $F=0,14$ and $0,12 J/cm^2$. The central area was nearly flat and had LSFL of a periodicity of $\delta \approx 500nm$. The external area was very wavy and was covered by very fine nanostructures which seem to have a greater depth. In point 2, some structures cover parts of the external area, which seem to be ablated material (see figure 4.24).



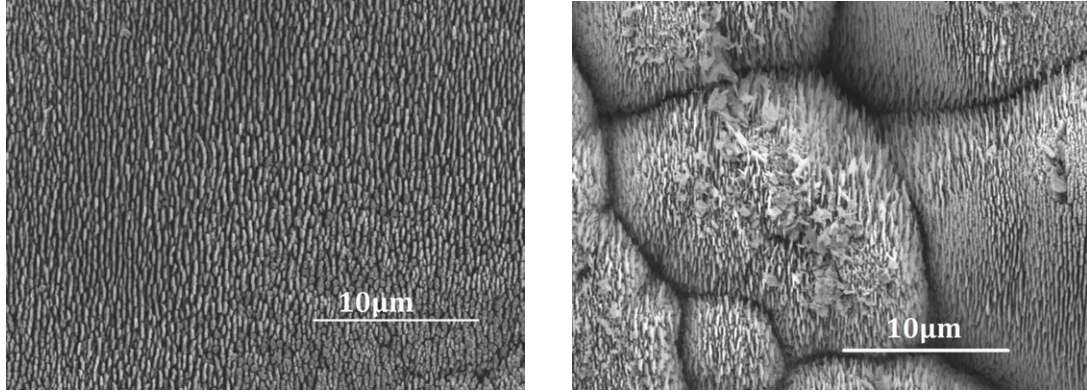
(a) Point 2. $F = 0,14 J/cm^2$ and 1000 pulses. External area of the point. Irregular surface covered by HSFL ($\delta = 166nm$) and other structures.



(b) Point 2. $F = 0,14 J/cm^2$ and 1000 pulses. Central area of the point. LSFL ($\delta = 473nm$).

Figure 4.24: Experiment 15, point 2. SEM images.

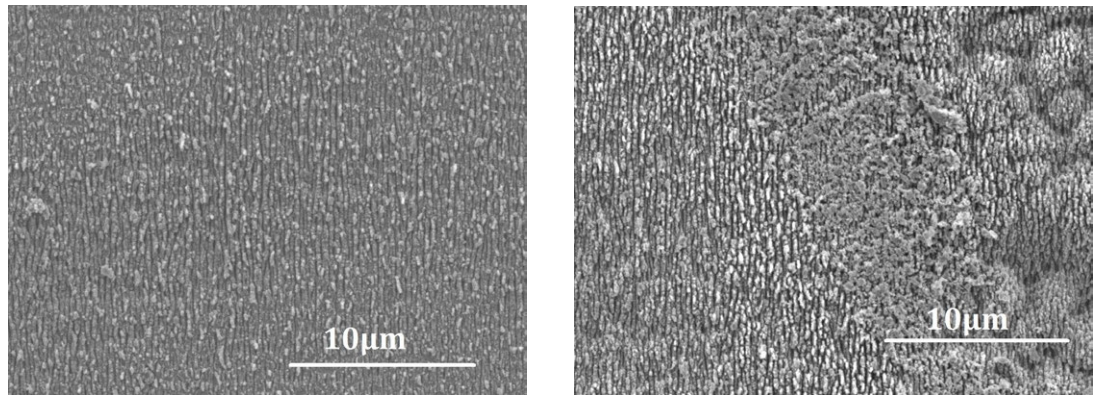
Greater ripple depth and deep center were the characteristics of points 3, 6, 11 and 12. For 5000 pulses and a fluence of more than $0,11J/cm^2$, the central area became a hole covered by HSFL ripples of around $\delta \approx 250nm$. This ripples had a greater depth and were discontinuous. In point 12 and also in point 11, with $F=0,2J/cm^2$ and 1000 pulses, this nanostructures were also present but they were almost random (see figure 4.25a). In point 3 ($F=0,14J/cm^2$, 5000 pulses) new flat nanostructures covered some parts of the surface (see figure 4.25b).



(a) Point 11. $F = 0,2J/cm^2$ and 1000 pulses. Almost random ripples ($\delta = 330nm$). (b) Point 3. $F = 0,14J/cm^2$ and 5000 pulses. Flat nanostructures covering deep nanoripples.

Figure 4.25: Experiment 15. SEM images.

Ripples combined with other nanostructures were observed in points 8, 9, 14 and 15. The experiment was done in two parts to change the output power from 75mW to 150mW and this four points are the last two of each separate part. The random nanostructures on points 8 and 9 could be explained by the low value of fluence and the high number of pulses ($F = 0,11J/cm^2$ and 1000 and 5000 pulses), since this parameters showed the same effect in Experiment 14. However, points 14 and 15 have an intermediate value of fluence ($F = 0,18J/cm^2$) and the ripples are completely different from expected (see figure 4.26a). In experiment 14, there were two points which could not be seen using the SEM; points XII and XIII, and they had the same parameters as points 14 and 15. Furthermore, point 8 is covered by some material which seems to be a residue (see figure 4.26b).



(a) Point 14. $F = 0,18 J/cm^2$ and 1000 pulses. Combination of nanostructures ($\delta \approx 270 \text{ nm}$).
(b) Point 8. $F = 0,11 J/cm^2$ and 1000 pulses. Ripples of $\delta \approx 300 \text{ nm}$ covered by residue.

Figure 4.26: Experiment 15. SEM images.

5 Discussion

In the graph shown in figure 5.2, the zones with the different kinds of ripples are represented. This graph is generated with only the results from the SEM.

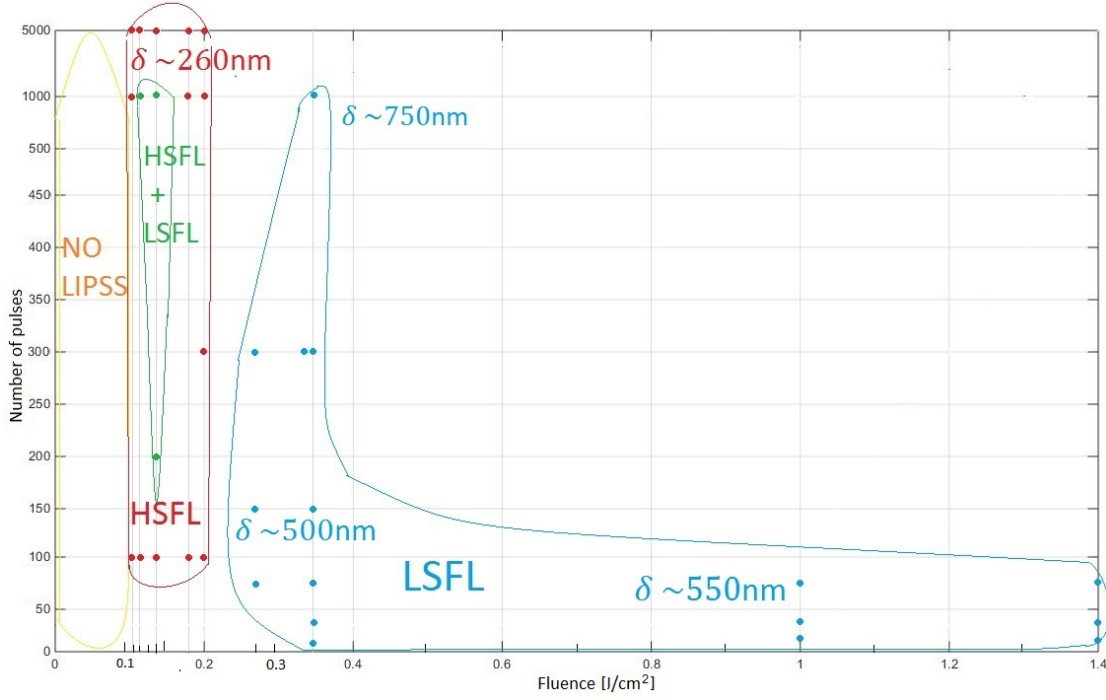


Figure 5.1: SEM pictures.

The parameters for obtaining HSFL were determined after analyzing the SEM pictures of experiments 14 and 15. With $F > 0.25\text{J}/\text{cm}^2$ there are mostly LSFL using a low number of pulses ($p < 100\text{pulses}$). If the number of pulses is increased for this high fluences, an irregular central area appears. This central area, has no ripples and the size of it is increased when using a higher number of pulses and higher fluence. In figure 5.2a, which represents the point XXI of experiment 14 ($F = 1.4\text{J}/\text{cm}^2$, 75 pulses) the central zone occupies half of the total area of the spot, and it was observed in previous experiments that this area was bigger with a higher number of pulses.

The ripples size δ decreases for lower fluences. However, this decrease is not continuous. There is an **upper threshold fluence**, from which HSFL are obtained (HSFL when $F < 0.25\text{J}/\text{cm}^2$) for any number of pulses between 15 and 5000. There is also a **lower**

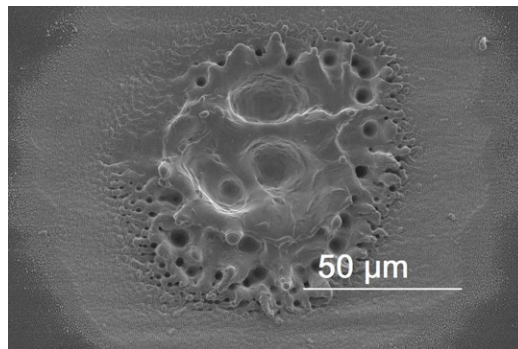
threshold fluence from which no ripples are obtained (No ripples for $F < 0,1 J/cm^2$). This lower limit gets higher for a higher number of pulses.

There is also an influence of the output power (E) and the Z coordinate chosen to define the fluence on the morphology of the ripples. Using a higher E and a greater spot size (Z lower), for obtaining fluences of 0,18 and 0,2 J/cm^2 (Experiment 15) the ripples were very unclear and the periodicity of them was hard to measure (see figures 4.22 and 4.25a).

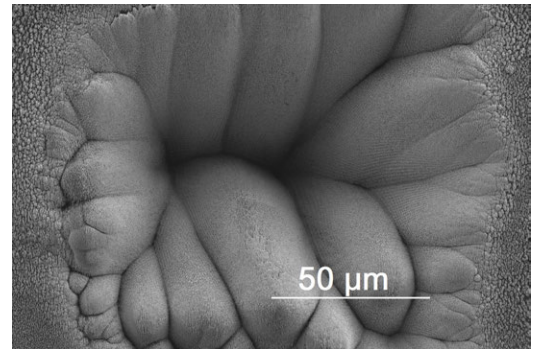
For $F = 0.14 J/cm^2$ and 1000 pulses, the nanoripples with the lowest δ were obtained (point XVI from experiment 14). The center of this point is deep and irregular, but it's covered by ripples (see figure 5.2b). The point 2 from Experiment 15 has exactly the same parameters as point XVI from Experiment 14. However, the fine needle looking nanostructures from point XVI appear again only in point 3, with 5000 pulses (see 4.25b).

The laser-matter interaction, as previously explained, leads to a material removal (ablation) and eventually the formation of nanostructures. The results obtained differ a lot from each other, no clear conclusions can be defined. For some points, the center is deep and the material seems to be placed over the exterior area, but not forming ripples since this central area is already covered by them (see figure 5.2b). For some others, the central part is very wavy and it is not clear whether the material was ablated or not.

There is a special situation in points 8 (see figure 4.26b) and 2 (see figure 4.24) where the ablated material seem to be a residual covering the ripples in the outside area of the points. The ripples seem to have been formed before and the residual is partially covering them. This could mean that the ablated material does not form the ripples.



(a) Point XXI. Global view with irregular central part. $F = 1.4 J/cm^2$, 75 pulses



(b) Point XVI. Global view with deep rippled center. $F = 0.14 J/cm^2$, 1000 pulses

Figure 5.2: SEM pictures.

Feedback

All experiments were first evaluated with the **light microscope** and then some selected points were taken to the **SEM**. When evaluating the points, most of the times, the ripple sizes were totally different in the measurements from the light microscope and the SEM. Even qualitatively, the ripple morphology was also interpreted wrong, like for example when horizontal ripples were obtained.

The most affected results were the points with this horizontal ripples. As ripples which are parallel to the polarization can only be HSFL, many points were interpreted wrong. For fluences lower than $0.105 J/cm^2$, no matter the number of pulses, there are no ripples (see figure 4.16), and with the light microscope it seemed like there were. Moreover, the thinner ripples, were not visible with the light microscope, so the real HSFL could only be measured when obtaining the SEM images.

5.1 Conclusion

High spatial frequency LIPSS are possible to be obtained over the surface of stainless steel, using an ultrafast laser system. There are threshold values for the fluence between which HSFL are obtained. The fluence has to be $0,1 < F < 0,25 J/cm^2$ in order to generate HSFL over the surface of stainless steel. For higher fluences, LSFL are formed and for lower fluences, only random nanostructures are generated. The number of pulses mostly changes the size of the central area, which is usually different from the rest of the point. For $F > 0,2 J/cm^2$, the increase in the number of pulses, makes the wavy central area bigger, which reduces the rippled zone. When $F < 0,2 J/cm^2$, the number of pulses does not affect the spatial frequency δ . There is a range of values of p and F for which both HSFL and LSFL are formed in the same point, being the LSFL always on the outside area.

6 Summary and outlook

6.1 Summary

This project deals with the modification of stainless steel surfaces by using an ultrafast laser system. The aim of this project is to obtain surface periodic nanostructures like HSFL and LSFL (high and low spatial frequency LIPSS), and determine the necessary parameters for it, specially for HSFL.

The laser system used had a wavelength of $\lambda = 800nm$, a pulse duration of $\tau = 30fs$ and a frequency of 1kHz. The polarization was linear and the material used was SS-304, with a sample size of 50 x 50 x 1 mm.

Each experiment was defined by the fluence (F) and the number of pulses (p) applied on each spot, which will be the parameters to determine. The first parameters were chosen according to the literature. After each experiment, this two parameters were adjusted for obtaining as much different kinds of ripples as possible, and being able to define the threshold values for the obtainment of HSFL and LSFL.

The points with a modified surface were examined with a light microscope and only some representative ones were later evaluated with the scanning electron microscope. Images of all points were taken after being observed with any of the two microscopes. The spatial frequency was measured and the morphology of the ripples was evaluated.

The influence of the number of pulses and the fluence on the ripple width or spatial frequency (δ) was determined. The threshold values of the fluence between which HSFL are obtained were determined. The fluence had to be $0,1 < F < 0,25J/cm^2$ in order to generate HSFL over the surface of the stainless steel samples. For higher fluences, LSFL are formed and for lower fluences, only random nanostructures are generated. The number of pulses mostly changes the size of the central area, which is usually different from the rest of the point. For $F > 0,2J/cm^2$, the increase in the number of pulses, makes a wavy central area bigger, which reduces the rippled zone. When $F < 0,2J/cm^2$, the number of pulses does not affect the ripple size (δ). There is a range of values of the number of pulses and the fluence for which both HSFL and LSFL are formed on the same point, being the LSFL always on the outside area.

6.2 Outlook

This work had for objective the HSFL formation on the surface of SS-304, with single spot experiments. It would be interesting to continue this task using line scanning experiments. The rippled area would be bigger and some properties, such as if the surface

is super hydrophobic could be tested.

This could be done with the same fluences and number of pulses as in this work, but calculating the number of pulses as superposition of laser pulses, since it would not be a single spot. The laser beam has a non-uniform intensity distribution (gaussian shaped), so an homegeneous intensity distribution would be also beneficial. Unfortunately, due to the short pulse duration, transmissive optical elements for beam homogenisation could not be used without dispersion management.

If bigger surfaces were funcionalizable by this method, many other potential properties could be tested and it would be the beggining of a new kind of stainless steel. There is also a lot to discover about this ripple formation over the surface of ceramic materials, which could be also very usefull for its functionalization.

7 Acknowledgements

The practical parts of this work have been carried out using facilities at the University Service Center for Transmission Electron Microscopy, Vienna University of Technology.

8 Appendix

8.1 Additional pictures

8.1.1 The laboratory

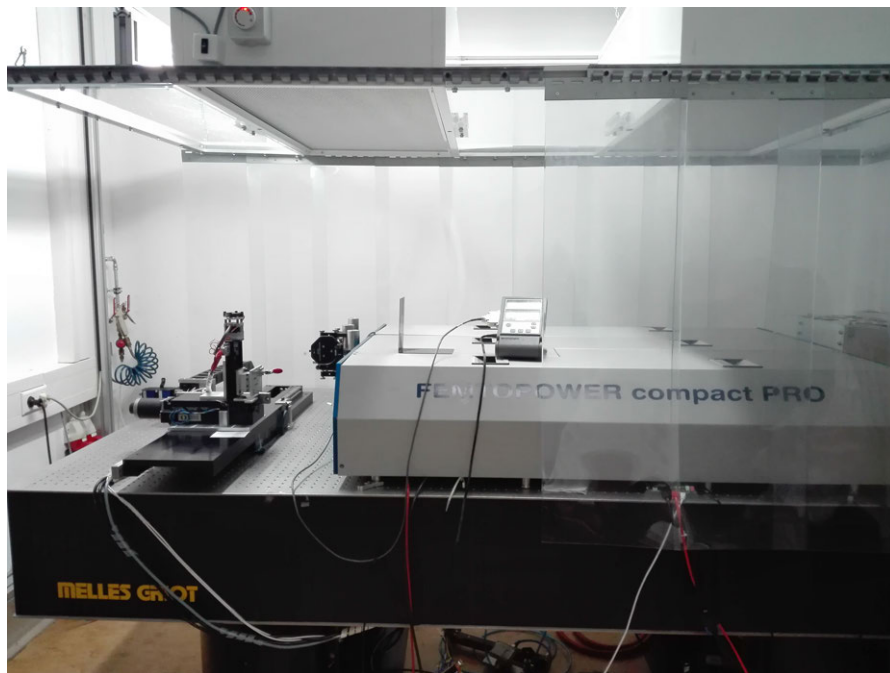


Figure 8.1: Picture of the ultrafast laser system in the laboratory. Plastic protection is required for maintaining optimal conditions.

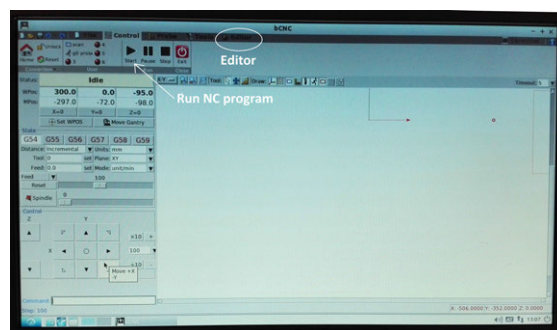


Figure 8.2: Computer CNC program interface for controlling the laser system.



Figure 8.3: SS-304 cutted samples, before the ultrasonic cleaning process.



Figure 8.4: Remote control computer and laser controllers. NC program runner.



Figure 8.5: Ultrasonic cleaner used to clean the samples before the laser machining.



Figure 8.6: Laser power meter used to measure the laser output power in mW.

8.1.2 Additional experimental pictures

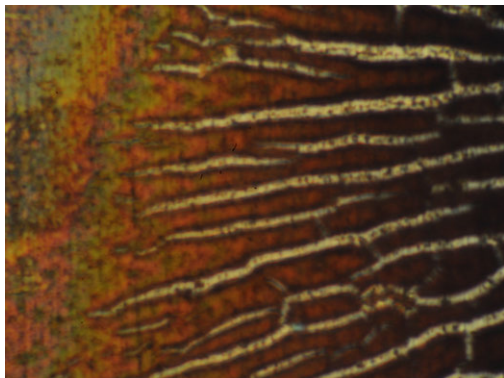


Figure 8.7: Example of experiment 4, colorfull microstructures obtained after cleaning the sample.



Figure 8.8: Example of experiment 6, $P = 300mW$ and 15 pulses. No energy in the middle.

8.2 Additional tables

Table 8.1: *Experiment 1* 10 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation.

Z	ap(pix)	bp(pix)	a(mm)	b(mm)	A(mm²)	r(mm)
-91.5	1098,148	1248	0.3183	0,3617	0,0904	0.2409
-91	1290,126	1272,014	0.3739	0,3687	0,1083	0,2626
-90.5	1362,013	1200	0.3948	0,3478	0,1078	0,2631
-90	1332,122	1482,049	0.3861	0,4296	0,1303	0,2888
-89.5	1482,194	1722,094	0.4296	0,4991	0,1684	0,3293
-89	1339,484	1770,010	0.3882	0,5130	0,1564	0,3217

Table 8.2: *Experiment 2* 100 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation.

Z	ap(pix)	bp(pix)	a(mm)	b(mm)	A(mm²)	r(mm)
-93	510,000	654,110	0.1478	0,1896	0,0220	0.1202
-92	720,025	708,102	0.2087	0,2052	0,0336	0,1464
-91.5	960,075	1002	0.2783	0,2904	0,0635	0,2011
-91	1176,015	1242,058	0.3490	0,3600	0,0964	0,2479
-90.5	1260,129	1368,013	0.3652	0,3965	0,1137	0,2695
-90	1428,113	1422,456	0.4139	0,4123	0,1340	0,2921

Table 8.3: *Experiment 3* 100 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation.

Z	ap(pix)	bp(pix)	a(mm)	b(mm)	A(mm²)	r(mm)
-94,5	678,663	858,021	0,19670	0,24869	0,2904	0,1585
-94	534,340	702,410	0,15487	0,2035	0,0247	0,1279
-93.5	468,038	540,034	0,1356	0,1565	0,0166	0,1035
-93	492,146	588,275	0,1426	0,1705	0,0191	0,1111
-92.5	696,026	630,0290	0,2017	0,1826	0,0289	0,1360
-92	936,019	1002,072	0,2712	0,2904	0,0618	0,1987

8.3 Software

8.3.1 Ripple measurement. Imagej

In order to measure the spacial frequency of the ripples, δ , the use of *Imagej* was required. Imagej is an open source program, developed for analyzing images obtained from microscopes. For each picture, a line perpendicular to the ripples was drawn and measured, trying to measure as more ripples together as possible. This measurement values were obtained in pixels. In order to transform this values to nanometers, the use of a **scale** was necessary. For facilitating this calculations, some Matlab codes were written. For each point of one experiment, the value in pixels and the number of ripples measured had to be inserted and a vector with the results was generated.

8.3.2 Matlab and NC programming

Matlab was used for various tasks such as numeric control code generation, graphs creation and all project calculations. This calculations are: length calculations using a scale, spot size calculations, fluence calculations and ripple length calculations required after the measurement.

Matlab code to generate NC programs: This is a short example of how the NC programs were generated with Matlab. Matlab was used for generating NC codes, scale conversions and graph building. Here is an example of the Matlab code for a NC codedefinition:

```

1 %Exp 15 150mW and 75mW
2 clc
3 clear all
4 p=[0.1, 1, 5]; %Number of pulses definition
5 n=length(p);
6 fprintf('G90 \n'); %Absolute coordinates
7 fprintf('G00 X300 Y30 Z-95 \n'); %X, Y and Z starting values
8 fprintf('G91 \n'); %Relative coordinates

```

```
9  %75mW
10 for i=1:3
11     for i=1:n      %NC programation
12         fprintf( 'M08\n' );
13         fprintf( 'G04 P%f \n',p(i));
14         fprintf( 'M09 \n' );
15         fprintf( 'G00 X-0.5 \n' );
16     end
17     fprintf( 'G00 X1.5 Y1 Z-0.5 \n' );
18 end
19 fprintf( 'M30\n' );
20 %150mW
21 fprintf( 'NOW 150 MW \n' );%Written to make it easy to separate .
    nc code
22 fprintf( 'G90 \n' ); %Absolute coordinates
23 fprintf( 'G00 X300 Y40 Z-96.5 \n' ); %X, Y and Z starting values
24 fprintf( 'G91 \n' ); %Relative coordinates
25 for j=1:2
26     for j=1:n
27         fprintf( 'M08\n' );
28         fprintf( 'G04 P%f \n',p(j));
29         fprintf( 'M09 \n' );
30         fprintf( 'G00 X-0.5 \n' );
31     end
32     fprintf( 'G00 X1.5 Y1 Z-2 \n' );
33 end
34 fprintf( 'M30\n' );
```

The output had to be divided in two parts. The laser machine power regulator is manual so the laser needs to be stopped to change the output power. For this reason, there is a line to facilitate finding the point where the code separation has to be done (line 21). The result from running the program, used in the CNC machine is the following:

1 G90	1 G00 X-0.5
2 G00 X300 Y30 Z-95	2 G04 P5.000000
3 G91	3 M09
4 M08	4 G00 X-0.5
5 G04 P0.100000	5 G00 X1.5 Y1 Z-0.5
6 M09	6 M30
7 G00 X-0.5	7 NOW 150 MW
8 M08	8 G90
9 G04 P1.000000	9 G00 X300 Y40 Z-96.5
10 M09	10 G91
11 G00 X-0.5	11 M08
12 M08	12 G04 P0.100000
13 G04 P5.000000	13 M09
14 M09	14 G00 X-0.5
15 G00 X-0.5	15 M08
16 G00 X1.5 Y1 Z-0.5	16 G04 P1.000000
17 M08	17 M09
18 G04 P0.100000	18 G00 X-0.5
19 M09	19 M08
20 G00 X-0.5	20 G04 P5.000000
21 M08	21 M09
22 G04 P1.000000	22 G00 X-0.5
23 M09	23 G00 X1.5 Y1 Z-2
24 G00 X-0.5	24 M08
25 M08	25 G04 P0.100000
26 G04 P5.000000	26 M09
27 M09	27 G00 X-0.5
28 G00 X-0.5	28 M08
29 G00 X1.5 Y1 Z-0.5	29 G04 P1.000000
30 M08	30 M09
31 G04 P0.100000	31 G00 X-0.5
32 M09	32 M08
33 G00 X-0.5	33 G04 P5.000000
34 M08	34 M09
35 G04 P1.000000	35 G00 X-0.5
36 M09	36 G00 X1.5 Y1 Z-2
	37 M30

List of Figures

3.1	Workflow diagram of this project	13
3.2	Optical layout of the laser system; oscillator, Pockels cell, laser pump and detailed beam path [6].	15
3.3	Interaction laser beam-surface; location of the sample.	17
3.4	Axes directions for sample positioning, controlled by NC.	17
3.5	Light microscope with camera.	18
3.6	Scanning electron microscope.	18
3.7	Spot size definition [15].	19
3.8	Picture examples from the experiment for spot size calculation.	19
3.9	Experiment 1. 10 pulses and $P = 600mW$. Fluence in red and r in blue. .	20
3.10	Experiment 2. 100 pulses and $P = 600mW$. Fluence in red and r in blue .	21
3.11	Experiment 3. 100 pulses and $P = 600mW$. Fluence in red and r in blue .	21
3.12	Sample possible location once defined the Z coordinate of of r_0	22
3.13	Pulse duration and pulse periodicity.	23
4.1	Some examples of experiments 1, 2 and 3	25
4.2	Some examples of Experiment 8. Black areas start being observed for lower fluences	26
4.3	Some examples of Experiment 8. The central area is not visible, lower fluences are required.	27
4.4	Fluence calculation for Experiments 10 and 11 ($P = 150mW$)	27
4.5	Some points of Experiment 10.	28
4.6	Experiment 11	28
4.7	Experiment 13, $F=0.1J/cm^2$, 10000 pulses	30
4.8	Spatial frequency of the ripples δ , depending on the fluence and number of pulses for all points.	32
4.9	Experiment 14, point I (10 pulses, $F = 0,35J/cm^2$). This point has only LFSL.	32
4.10	Experiment 14, point III (75 pulses, $F = 0,35J/cm^2$). Ripples with different δ values are observed. The center of the point has a very irregular surface with no nanostructures over it. This might be caused by the high fluence.	33
4.11	Experiment 14, point X (300 pulses, $F = 0,34J/cm^2$). The wavy surface of this point makes the ripples visibility with the light microscope nearly impossible. With the SEM, very clear LSFL are observed.	33
4.12	Experiment 14, point XI (300 pulses, $F = 0,2J/cm^2$). HSFL are clearly visible with the SEM, as well as a non periodic nanostructures. With the light microscope this ripples are not visible at all.	34

4.13	Experiment 14, point XIV (100.000 pulses, $F = 0,14J/cm^2$). This point has HSFL with $\delta = 250 - 350nm$ and some other nanostructures which are not periodic. The light microscope is not able to capture any light at all, so the image is black. The circles on the outside of the spot show nothing interesting in the SEM.	35
4.14	Experiment 14, point XV (200 pulses, $F = 0,14J/cm^2$). There are both HSFL and LSFL in this point. Close to the center, LSFL and near the border HSFL. The surface is not flat; there are some kind of 'cracks' which are visible with both microscopes.	35
4.15	Experiment 14, point XVI (1000 pulses, $F = 0,14J/cm^2$). Here there are very thin HSFL ($\delta < 200nm$) and the nanostructures are covering some 'cracks' forming also stalactite looking structures. The light microscope does not give much information.	36
4.16	Experiment 14, point XVIII (50.000 pulses, $F = 0,1J/cm^2$). With extremely low fluences, HSFL were supposed to appear and horizontal ripples are seen with the light microscope. However, they are non periodic nanostructures.	36
4.17	Experiment 14, point XX (30 pulses, $F = 1,4J/cm^2$). Very clear LSFL ripples are observed in both images.	37
4.18	Experiment 14, point XXI (75 pulses, $F = 1,4J/cm^2$). The light microscope shows some waves and LSFL ripples which are hard to measure. The SEM shows a much clearer image with LSFL with a lower δ than in point XX.	37
4.19	Experiment 14, point XXII (15 pulses, $F = 1J/cm^2$). The light microscope shows some sort of points on the central area. This points are tubular structures in the SEM image. The ripples are LSFL.	38
4.20	Experiment 14, point XXIV (75 pulses, $F = 1J/cm^2$). The ripples are only visible with the SEM and are clearly LSFL, showing also some kind of nanopoints surrounding the ripples.	38
4.21	Qualitative description of each point of Experiment 15.	39
4.22	Experiment 15, SEM images.	40
4.23	Experiment 15, point 4. SEM images.	41
4.24	Experiment 15, point 2. SEM images.	41
4.25	Experiment 15. SEM images.	42
4.26	Experiment 15. SEM images.	43
5.1	SEM pictures.	44
5.2	SEM pictures.	45
8.1	Picture of the ultrafast laser system in the laboratory. Plastic protection is required for mantaining optimal conditions.	50
8.2	Computer CNC program interface for controlling the laser system.	50
8.3	SS-304 cutted samples, before the ultrasonic cleaning process.	51
8.4	Remote control computer and laser controllers. NC program runner.	51

8.5	Ultrasonic cleaner used to clean the samples before the laser machining. .	51
8.6	Laser power meter used to measure the laser output power in mW. . . .	51
8.7	Example of experiment 4, colorfull microstructures obtained after cleaning the sample.	52
8.8	Example of experiment 6, $P = 300mW$ and 15 pulses. No energy in the middle.	52

List of Tables

1.1	Material costs	8
1.2	Equipment costs	9
1.3	Personal costs	9
4.1	Experiment 1, parameter definition. This experiment was done with $P = 600mW$. $F[J/cm^2]$	24
4.2	Experiment 2, parameter definition. This experiment was done with $P = 300mW$. $F[J/cm^2]$	25
4.3	Experiment 3, parameter definition. This experiment was done with $P = 150mW$. $F[J/cm^2]$	25
4.4	Results of experiment 12 observed using the light microscope. X means that nothing could be seen, $\sim X$ that almost nothing, Ripples, meaning that δ is not measurable, LSFL when $\delta > 500nm$ and Hr meaning horizontal ripples (possible HSFL).	29
4.5	Table for experiment 13, experimental qualitative results	30
4.6	Experiment 14, definition of the parameters used for each point. $F[J/cm^2]$	31
4.7	Periodicities in experiment 14. Points I to XI. Measurements from pictures of the SEM and the light microscope.	31
4.8	δ in experiment 14. Points XIV to XVIII. Measurements from pictures of the SEM and the light microscope.	34
4.9	Periodicities (δ) in experiment 14. Points XIX to XXIV. Measurements from images of the SEM and the light microscope.	37
4.10	Point numeration of Experiment 15	39
4.11	Spatial frequency measurement of Experiment 15 in the SEM.	40
4.12	Measurements of $\delta_{min}[nm]$ for each point. The finer structures were in the outer area of each point. There are always HSFL.	40
4.13	Measurements of $\delta_{max}[nm]$ for each point. The wider structures were in the central areas. No means unmeasurable.	40
8.1	<i>Experiment 1</i> 10 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation. . . .	52
8.2	<i>Experiment 2</i> 100 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation. . . .	52
8.3	<i>Experiment 3</i> 100 pulses, $P = 600mW$ for first spot size calculation. . . .	53

Bibliography

- [1] K. Ahmmed, Colin Grambow and Anne-Marie Kietzig. ‘Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining’. In: *Micromachines* 5.4 (Nov. 2014), pp. 1219–1253.
- [2] Md Shamim Ahsan et al. ‘Colorizing stainless steel surface by femtosecond laser induced micro/nano-structures’. In: *Applied surface science* 257.17 (2011), pp. 7771–7777.
- [3] J. Bonse et al. ‘Femtosecond laser-induced periodic surface structures’. In: *Journal of Laser Applications* 24.4 (Sept. 2012), p. 042006.
- [4] A. Borowiec and H. K. Haugen. ‘Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses’. In: *Applied Physics Letters* 82.25 (June 2003), pp. 4462–4464.
- [5] Christian Erny and Christoph P. Hauri. ‘Design of efficient single stage chirped pulse difference frequency generation at 7 ffdfffdm driven by a dual wavelength Ti:sapphire laser’. In: (4th Nov. 2013).
- [6] FEMTOLASERS Produktions GmbH. *Femtopower compact PRO user’s manual*.
- [7] Femtolasers produktion GmbH. ‘Integral PRO information manual’. In: ().
- [8] Max Groenendijk and Johan Meijer. ‘Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation’. MA thesis. University of Twente, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands.
- [9] S. Höhm et al. ‘Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics’. In: *Applied Surface Science* 374 (June 2016), pp. 331–338.
- [10] Haifeng Yang et al. ‘Sharp transition of laser-induced periodic ripple structures’. English. In: *Optica Applicata* 42.4 (2012), pp. 795–803.
- [11] Gerhard Liedl. *Precision machining with lasers*. Vol. Introduction, Excimer lasers, Solid state lasers. TU Wien, 2016.
- [12] V.S. Mitko et al. ‘Properties of High-Frequency Sub-Wavelength Ripples on Stainless Steel 304L under Ultra Short Pulse Laser Irradiation’. In: *Physics Procedia* 12 (2011), pp. 99–104.
- [13] P. F. Moulton. ‘Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃’. In: *Journal of the Optical Society of America B* (1986).
- [14] Ravindra V. Taiwade et al. ‘A Comparative Study of Intergranular Corrosion of AISI 304 Stainless Steel and Chrome-Manganese Austenitic Stainless Steel’. In: *ISIJ International* 52.10 (2012), pp. 1879–1887.

- [15] Amrita University. In: (2017).
- [16] Wikipedia. ‘Stainless Steel’. In: (May 2017).
- [17] Bo Wu et al. ‘Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser’. In: *Applied Surface Science* 256.1 (2009), pp. 61–66.
- [18] Naoki Yasumaru et al. ‘Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on nitrided stainless steel’. In: *Applied Surface Science* 264 (Jan. 2013), pp. 611–615.
- [19] Xiaoming Yu et al. ‘Femtosecond laser nanomachining initiated by ultraviolet multiphoton ionization’. In: *Optics Express* 21.20 (Oct. 2013), p. 24185.