

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук

на правах рукописи

Макаров Сергей Владимирович

**НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВОЗДУХЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ  
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

01.04.21. – лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н., профессор Ионин А.А  
Научный консультант:  
к.ф.-м.н., доцент Кудряшов С.И.

Москва – 2014

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	13
1.1 Основные процессы, протекающие при импульсном лазерном воздействии на поверхность твердого тела .....	13
1.1.1. Длительность лазерного импульса больше характерного времени электрон- фонной релаксации .....	14
1.1.2. Длительность лазерного импульса меньше характерного времени электрон- фонной релаксации .....	15
1.2. Механизмы формирования поверхностных нано- и микроструктур под действием лазерного излучения .....	20
1.2.1. Длительность лазерного импульса больше характерного времени электрон- фонной релаксации .....	20
1.2.2. Длительность лазерного импульса меньше характерного времени электрон- фонной релаксации .....	27
1.3 Применение поверхностных нано- и микроструктур, сформированных при помощи УКИ в однопучковой схеме.....	34
1.4. Сравнение метода формирования лазерно-индуцированных поверхностных нано- и микроструктур с литографическими методами .....	36
Выводы по главе 1 .....	37
Глава 2. Техника эксперимента.....	39
2.1 Лазерные системы .....	39
2.2. Схема проведения экспериментов по лазерной обработке поверхности .....	42
2.3. Методы исследования полученных образцов .....	44
2.4. Схема для измерения электронной (термо)фотоэмиссии под действием УКИ на поверхность.....	44
2.5. Погрешности измерений .....	46
2.6. Образцы и материалы для исследований.....	46
2.7. Численный метод решения волнового уравнения для электромагнитного поля.....	47
Глава 3. Формирование периодических поверхностных структур .....	48
3.1. Интерференция ПЭВ с падающим излучением. Неоднородное вложение энергии.....	48
3.1.1. Основные доказательства интерференционного механизма формирования ППС в режиме воздействия УКИ .....	48
3.2. Зависимость характера ППС от плотности лазерной энергии.....	54
3.2.1 Плотность энергии выше порога формирования ППС.....	54
3.2.2. Плотность энергии ниже порога формирования ППС .....	63

Выводы по главе 3 .....	70
Глава 4. Формирование микрорельефа и комбинированной топологии .....	71
4.1. Основные физические процессы при формировании конических микроструктур .....	71
4.1.1. Детали эксперимента.....	71
4.1.2. Общая характеристика микроструктурированной поверхности .....	71
4.1.3. Периферийные микроконусы.....	73
4.1.4. Центральные микроконусы.....	75
4.2. Влияние пространственного профиля распределения плотности энергии в УКИ на формируемую топологию в режиме сканирования. ....	82
4.2.1 Детали эксперимента.....	83
4.2.2. Особенности режима сканирования лазерным пучком поверхности .....	83
4.2.3. Управление топологией и химическим составом поверхности в режиме сканирования путем изменения пространственной формы лазерного пучка УКИ .....	84
Выводы по Главе 4 .....	89
Глава 5. Формирование поверхностных наноструктур вследствие фокусировки интенсивных ПЭВ.....	90
5.1 Детали эксперимента .....	90
5.2. Формирование поверхностных металлических микроуглублений .....	90
5.3. Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости алюминия от плотности энергии УКИ.....	92
5.4. Возбуждение и фокусировка интенсивных ПЭВ. ....	95
5.5. Формирование nanoострий и нанократеров внутри кольцевых поверхностных микроуглублений. ....	99
5.6. Усиление локального электромагнитного поля и (термо)фотоэмиссии электронов при помощи nanoострий в кольцевых микроуглублениях в режиме интенсивного воздействия УКИ. ....	101
Выводы по главе 5.....	107
Глава 6. Применение поверхностных nano- и микроструктур, сформированных под действием УКИ на металлах и полупроводниках.....	108
6.1. Цветовое окрашивание различных материалов. ....	108
6.2. Просветление поверхности полупроводника в ИК диапазоне. ....	111
6.3. Детектирование сверхмалой концентрации вещества на металлической поверхности. ..	117
6.4. Периодическая химическая модификация поверхности под действием УКИ.....	123
Заключение по главе 6 .....	127
7. Заключение .....	128
Список цитируемой литературы.....	130
Список статей автора по теме диссертационной работы .....	146

Терминология и используемые сокращения .....	148
Благодарности.....	149

## ВВЕДЕНИЕ

Получение функциональных поверхностных нано- и микроструктур является одной из важнейших задач современных технологий. Наноструктуры на поверхности металлов находят свое применение для изготовления одномолекулярных сенсоров за счет эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния [Емельянов 1981], для придания поверхности новых оптических свойств за счет возбуждения поверхностных плазмонов [Заведеев 2006, Maier2007], усиления нелинейных процессов [Novotny 2012], создания элементной базы плазмонных цепей [Maier2007] и т.д. Микроструктурированные металлы и полупроводники обладают свойствами повышенного поглощения падающего на них света [Sher 2011], а также в сочетании с наноразмерными структурами демонстрируют повышенную гидрофобность [Бойнович 2008] и биосовместимость [Brunette 2001].

Для изготовления поверхностных структур используются различные методы: химическое травление, литография ионным или электронным пучками, механическое воздействие зондом атомно-силового микроскопа, различные лазерные методы. В принципе, использование лазера не требует использования вредных химических веществ или вакуума, значительно дешевле, чем использование электронных и ионных пушек, а также отличается высокой производительностью. Однако наиболее высокопроизводительной и простой лазерной техникой нано- и микроструктурирования поверхности является использование слабо сфокусированных на поверхность ультракоротких лазерных импульсов (УКИ), когда структуры на поверхности появляются одновременно по всей области воздействия лазерным пучком. При этом в зависимости от режима воздействия и окружающей среды, возможно получение как периодических (ППС), так и непериодических поверхностных структур в диапазоне характерных масштабов от десятков нанометров до десятков микрон.

Несмотря на простоту получения нано- и микрорельефа при помощи обсуждаемого лазерного метода, механизмы их получения до сих пор остаются темой дискуссий, ввиду сложности картины взаимодействия интенсивных УКИ с поверхностью. Так же недостаточно исследованы и развиты применения получаемых данным методом нано- и микроструктур.

В данной работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование формирования нано- и микроструктур на поверхности различных металлов и полупроводников под действием УКИ (длительность около 100 фс). В частности, 1) показано, что отношение плотности лазерной энергии к порогу абляции является существенным параметром, определяющим характер возникающего рельефа, 2) продемонстрированы новые типы поверхностных наноструктур и изучены их свойства, 3) изучены основные процессы

формирования микроструктур; 4) продемонстрирован и развит ряд применений получаемых нано- и микроструктур.

#### *Основные цели диссертационной работы*

1) Исследование влияния таких лазерных параметров как длина волны, число импульсов, плотность энергии, угол падения и поляризация УКИ на геометрические характеристики рельефа различных металлов и полупроводников, возникающего при воздействии УКИ на поверхность.

2) Поиск и исследование режимов воздействия УКИ на поверхность металлов и полупроводников, при которых возможно возникновение наномасштабных поверхностных структур, не обнаруженных или не исследованных ранее.

3) Изучение основных процессов формирования под действием УКИ периодических околотоволновых и субволновых поверхностных структур, конических квазиупорядоченных поверхностных структур, а также индивидуальных nanoострий.

4) Применение полученных поверхностных нано- и микроструктур, сформированных под действием УКИ, для достижения просветления поверхности полупроводника в ИК диапазоне, окрашивания поверхности различных материалов, детектирования сверхмалых концентраций органических соединений и придания поверхности многокомпонентных материалов периодических химических свойств.

#### *Научная новизна:*

1. Экспериментально обнаружено, что околотоволновые ППС, сформированные при наклонном падении на поверхность серии  $p$ -поляризованных УКИ, имеют два периода, значения которых существенно зависят от угла падения УКИ, указывая на интерференцию между падающим УКИ и возбуждаемыми ПЭВ.

2. Обнаружено, что новый тип ППС (как субструктура околотоволновых ППС), имеющий период в несколько раз меньше длины волны УКИ с волновым вектором, перпендикулярным волновому вектору ПЭВ, возникает в том случае, когда в максимумах интерференции УКИ-ПЭВ плотность энергии ниже порога абляции материала, но выше порога плавления.

3. Установлено, что возникновение поверхностных конических микроструктур, сформированных при многоимпульсном облучении УКИ, происходит только при превышении порога абляции материала, а объем отдельного микроконуса логарифмически зависит от плотности энергии УКИ. Эволюция рельефа поверхности с микроконусами с ростом числа импульсов носит характер развития неустойчивости ввиду экспоненциальной зависимости объема микроконуса от числа падающих УКИ.

4. Обнаружено, что топологические и химические свойства комбинированного рельефа (микрokonусов, покрытых ППС и наношероховатостью), формируемого при сканировании поверхности пучком УКИ в многоимпульсном режиме, зависят от его пространственного распределения плотности энергии.

5. Экспериментально обнаружено, что сканирование поверхности пучком УКИ с несимметричным пространственным распределением в многоимпульсном режиме и плотностью энергии выше порога абляции материала позволяет управлять нанорельефом и химическими свойствами возникающих конических микроструктур.

6. Экспериментально обнаружен и исследован эффект формирования металлических nanoострий внутри кольцевых микрократеров на поверхности объемного алюминия под действием двух последовательных УКИ с плотностью энергии выше порога плавления алюминия, но ниже порога его абляции. Экспериментально показано 28-кратное усиление электронной эмиссии, индуцируемой УКИ, от полученных nanoострий в микрократере по сравнению с ровной поверхностью алюминия.

7. Разработан ряд применений ППС, записанных под действием серии ИК УКИ. В частности, за счет использования околосветовых ППС достигнуты дифракционное окрашивание поверхности во всем видимом диапазоне, просветление поверхности полупроводника в ИК диапазоне, а также усиление сигнала комбинационного рассеяния от пиридина с концентрацией  $\sim 1$  ppb по сравнению с сигналом от него на ровной поверхности. Показано, что особенностью локального периодического нагрева двухкомпонентного материала в режиме интерференции УКИ-ПЭВ является периодическая модуляция химического состава поверхности.

#### *Практическая значимость работы.*

На основе проведенных исследований непосредственно в данной работе показано, что ППС, созданные под действием УКИ, успешно могут применяться для цветовой маркировки поверхности различных материалов, просветления прозрачных материалов, детектирования сверхмалых концентраций органических соединений. Обнаруженные новые типы структур и эффекты также могут найти полезные применения. В частности, периодическая наномасштабная сегрегация поверхности может быть использована для улучшения свойств фотодетекторов, а формирование поперечных наномасштабных ППС – для простой записи двумерных фотонных и плазмонных кристаллов. Кроме того, простая техника формирования nanoострий в микроуглублениях может быть применена для задач нанооптики, где необходима локализация и усиление сильных электромагнитных полей.

*Положения, выносимые на защиту:*

1) При многоимпульсном ( $N > 10$ ) воздействии линейно поляризованными ультракороткими лазерными импульсами с длительностью около 100 фс (УКИ) на поверхности металла (Al или Ti) на максимумах интерференции падающего излучения и возбужденных им поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ) формируются периодические поверхностные структуры (ППС) с периодом в несколько раз меньше длины волны УКИ и с ориентацией волнового вектора, перпендикулярной волновому вектору ПЭВ, если плотность энергии в максимумах интерференции меньше порога абляции, но выше порога плавления металла.

2) Поверхностные конические микроструктуры формируются при многоимпульсном ( $N > 10$ ) воздействии УКИ вследствие пространственно-неоднородной абляции поверхности материала из-за нарастающего неоднородного вложения энергии излучения с плотностью энергии выше (до нескольких раз) порога абляции за счет дифракции УКИ на образующихся микроструктурах.

3) При сканировании поверхности пучком УКИ с неоднородным пространственным распределением плотности энергии (с превышением порога абляции до нескольких раз) в режиме многоимпульсного воздействия происходит формирование конических поверхностных микроструктур, покрытых ППС и разупорядоченными наноструктурами. Топологическими и химическими свойствами такого комбинированного рельефа можно управлять при помощи изменения пространственной формы пучка.

4) Облучение поверхности Al, содержащей кольцевой микрократер с диаметром, сравнимым с длиной волны УКИ, одиночным УКИ с плотностью энергии ниже порога абляции Al, но выше порога его плавления, обеспечивает возбуждение ПЭВ на кольцевой кромке микрократера, их фокусировку и интерференцию с падающим УКИ внутри микрократера, что приводит к локальному нагреву в его центре и формированию nanoострия или нанократера в зависимости от плотности энергии падающего излучения.

*Структура диссертационной работы*

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы из 193 наименования.

Объем диссертации 149 страниц, в том числе 55 рисунка и 3 таблицы.



Во *введении* формируется цель и задачи работы, показана научная новизна и значимость полученных результатов, перечислены защищаемые положения и кратко рассматривается содержание диссертационной работы по главам.

В *первой главе*, являющейся обзором литературы, представлен критический анализ работ, посвященных методам лазерного нано- и микроstructuring поверхности, а также применению получаемых текстур в различных областях науки и техники. Также кратко рассмотрены работы, посвященные процессам взаимодействия УКИ с поверхностью твердого тела.

В *главе 2* приведены схемы экспериментальных установок и их описание, описаны методики проведения экспериментов и измерений, перечислено использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также указаны основные программы для обработки экспериментальных данных.

В *главе 3* приведены основные экспериментальные результаты по облучению УКИ поверхности металлов и полупроводников в режиме формирования ППС. На основе полученных зависимостей геометрических параметров ППС от длины волны, поляризации, угла падения, а также плотности энергии УКИ сделан вывод о том, что основным механизмом формирования ППС является интерференция УКИ-ПЭВ. При этом ПЭВ возбуждается даже на полупроводниках, так как в них происходит генерация электронно-дырочной плазмы высокой плотности.

Подробно экспериментально изучено влияние такого параметра, как плотность энергии  $F$  в УКИ. Показано, что в многоимпульсном режиме воздействия ниже порога формирования ППС формируются наноразмерные ППС на различных материалах ( $\Lambda \sim 50 - 200 \text{ нм} \ll \lambda/2$ ). В то время как при надпороговом – преимущественно околотоволновые ППС ( $\Lambda > \lambda/2$ ). Показано, что надпороговый режим формирования ППС приводит к формированию микроструктур с ростом числа импульсов.

В *главе 4* представлено подробное исследование механизмов формирования указанных в главе 3 микроструктур, которые имеют вид микроконусов. Измерены зависимости их основных геометрических параметров от плотности лазерной энергии, числа импульсов и длины волны, на основе чего сделано предположение об их абляционной природе формирования, сопровождающейся положительной обратной связью (усиленная абляция в микроуглублениях рельефа).

Отдельно изучен режим сканирования поверхности лазерным пучком УКИ с гауссовым распределением плотности энергии. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о важной роли переналаживания различных областей лазерного пучка во время сканирования, что приводит к формированию комбинированной топологии – наноструктур и

ППС поверх микроконусов. На основе проделанного в главе 3 и начале 4-ой главы анализа предложена новая простая методика управления параметрами (геометрическими и химическими) такой комбинированной топологии путем изменения формы лазерного пучка.

В главе 5 обсуждается полученный впервые новый тип ПС – наноострие внутри микроуглубления с выраженной кромкой. Описан не только подробный режим ( $F$  и  $N$ ) их получения, но и многоэтапный механизм формирования, связанный с подповерхностной кавитацией, возбуждением интенсивных ПЭВ и их фокусировкой, а также с сильно локализованным нагревом и остыванием вещества. Результаты численного решения уравнений Максвелла (волнового уравнения с заданными граничными условиями) методом конечных элементов для расчета коэффициента усиления оптического поля на полученном наноострие внутри полусферического микроуглубления на алюминии показали, что возле самой вершины внешнее ближнее поле усиливается более чем в 50 раз, а внутри острия – в 5.5 раза. Также из вычислений следует, что в отсутствие микроуглубления усиливающие свойства существенно ослабляются.

Результаты моделирования согласуются с результатами измерений электронной (фото)термоэмиссии, инициированной взаимодействием с УКИ. Поверхность с описанными выше наноостриями демонстрирует усиление (почти в 30 раз) эмиссии по сравнению с сигналом от ровной поверхности. Сравнительный анализ усиления (термо)фотоэмиссии электронов показал, что усиление от наноострий существенно выше, чем от случайно наноструктурированной поверхности с гораздо большей поверхностной плотностью наноструктур. Таким образом, показано, что полученные наноантенны (наноострия) с микрорефлекторами (микроуглублениями) на поверхности алюминия действительно обладают хорошими усиливающими свойствами.

В главе 6 предложен и развит ряд применений ППС, сформированных при помощи исследованного в главе 3 метода. В частности, подробно исследованы возможности контролируемого дифракционного окрашивания поверхности, просветления поверхности полупроводников в ИК диапазоне, а также усиления сигнала комбинационного рассеяния от сверхмалых концентраций органических веществ за счет использования ППС.

Также показано периодическое неконгруэнтное удаление вещества с поверхности многокомпонентных материалов. В таком режиме воздействия происходит формирование ППС с дополнительно промодулированным химическим составом. Причем характерные масштабы (на каждом периоде) химической модификации поверхности на каждом периоде существенно меньше длины волны УКИ.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе.

В конце работы представлен список часто используемых сокращений, пояснение используемых терминов и благодарности.

#### *Апробация работы и публикации*

Вошедшие в диссертационную работу результаты опубликованы в 14 научных статьях в реферируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и перечисленных в отдельном списке цитируемой литературы (стр. 147), а также докладывались автором лично на следующих конференциях:

- 1) VI Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2009» (Санкт – Петербург, Россия, 19 – 23 октября 2009),
- 2) Всероссийская конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (16 – 20 ноября 2009, Москва, Россия),
- 3) XXIV Всероссийский конгресс по спектроскопии (28 февраля – 5 марта, 2010, Москва, Россия)
- 4) International Conference Fundamental Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies (July 5-8 2010, Saint-Petersburg, Russia)
- 5) IV Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям, (26-29 апреля 2010, Саров, Россия)
- 6) 2nd International School on “Laser-surface interactions for new materials production” (July 11 – 18 2010, Venice, Italy)
- 7) International Conference ICONO/LAT 2010 (August 23-27 2010, Kazan, Russia)
- 8) XIII школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и IV школа–семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований» (14–19 ноября 2010, Звенигород – Москва, Россия)
- 9) Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (30 января - 4 февраля 2011, Москва, Россия)
- 10) II Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (August 21 – 28 2011, Vladivostok, Russia)
- 11) 19th International Conference “Advanced Laser Technologies” (September 3-8 2011, Bulgaria).
- 12) ISTC-GSI Young Scientists School (October 10 – 15 2011, Darmstadt, Germany)
- 13) VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011» (Санкт – Петербург, Россия, 17 – 21 октября 2011 года),
- 14) The 31st Progress In Electromagnetics Research Symposium (March 27-30 2012, Kuala Lumpur, Malaysia)

15) XIV школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (11–15 ноября 2012, Звенигород – Москва, Россия).

16) 5-й Всероссийский семинар "Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем" (4 – 6 февраля 2013, Москва, Россия)

17) International Conference ICONO/LAT (June 18-23 2013, Moscow, Russia)

18) International Conference Fundamental Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies (June 24-28 2013, Saint-Petersburg, Russia)

19) The 34th Progress In Electromagnetics Research Symposium (August 12-15 2013, Stockholm, Sweden)

20) V Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (10-15 ноября 2013, Москва, Россия)

Результаты, представленные в диссертационной работе, также докладывались автором на научных семинарах ФИАН, ИОФАН, ИТМО, ИЯИЯЭ Болгарской академии наук, Венского Технического Университета. Также они отмечались наградами на конкурсах научных работ: SPIE Scholarship in Optics and Photonics (2011); Всероссийский конкурс в области химии и материаловедения, проводимом КГТУ (2011); Премия имени Н.Г. Басова (2012); I Премия конкурса молодежных работ «Современные проблемы физики» к 90-летию Н.Г. Басова (2012); Премия Президента РФ на обучение студентов и аспирантов за рубежом (2012/2013). Работа диссертанта была поддержана Фондом Содействия Развитию Малых Форм Предприятий в Научно-технической Сфере (программа «УМНИК») и Учебно-Научным Комплексом ФИАН.

#### *Личный вклад автора*

При получении результатов, вошедших в диссертацию, автор участвовал в формулировании задач исследований, обсуждении и интерпретации полученных результатов. Автор непосредственно участвовал в создании большинства используемых в работе оптических схем, установки по измерению электронной (термо)фотоэмиссии, планировании экспериментов, а также обработки полученных экспериментальных данных. Также автором проведен расчет изменения сверхбыстрых оптических свойств алюминия под действием УКИ, численное решение волнового уравнения для электромагнитного поля с заданными граничными условиями методом конечных элементов.

## Глава 1. Обзор литературы.

В настоящее время ПС с характерными масштабами, находящимися в диапазоне от десятков нанометров до нескольких микрон, находят широкое применение в различных областях современной оптики, плазмоники, биологии и др. С целью создания ПС необходимого качества используются как литографические методы, когда поэтапно производится запись каждого элемента массива, либо методами самоорганизации, когда множество упорядоченных элементов массива формируются одновременно при воздействии на участок поверхности светом, частицами или химически-активными веществами, размер которого значительно превосходит размер каждого элемента.

Исследуемый в данной работе метод записи лазерно-индуцированных ПС путем воздействия на участок поверхности (область воздействия значительно больше длины волны) ультракороткими импульсами (УКИ) в однопучковой схеме с относительно слабой фокусировкой, строго говоря, не всегда можно отнести к самоорганизации (тем более, когда главную роль играет возбуждение ПЭВ), ни к методу литографии. Основными его достоинствами являются высокая производительность и минимальные требования к изготовлению ПС с заданными свойствами. Ниже будут подробно рассмотрены основные физические процессы, приводящие к формированию различных типов ПС под действием УКИ, а также проведено краткое сравнение данного метода с вышеописанными методами литографии.

### 1.1 Основные процессы, протекающие при импульсном лазерном воздействии на поверхность твердого тела

Для того, чтобы изменить рельеф поверхности необходим относительно высокий уровень интенсивности (более  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>) для преодоления порогов образования дефектов, плавления или абляции поверхности. Такие интенсивности достигаются использованием коротких ( $< 10^{-6}$  с) лазерных импульсов. Длительность лазерного импульса оптического диапазона может варьироваться вплоть до фемтосекундного масштаба, и характер возникающего рельефа поверхности существенно зависит от этого параметра.

Существует граница, связанная с временем электрон-фононной релаксации  $\tau_{e-ph}$  (для разных материалов от нескольких до десятков пикосекунд) и разделяющая два основных режима воздействия. Режим «длинных» импульсов соответствует длительности импульса больше  $\tau_{e-ph}$ , и тепловые процессы (поверхностное плавление и испарение) начинают происходить уже во время поглощения лазерного импульса. Режиму «коротких» импульсов

соответствуют длительности короче  $\tau_{e-ph}$ , при которых лазерный импульс за время своего воздействия нагревает только электронную подсистему, оставляя кристаллическую решетку практически невозмущенной, пока относительно медленный процесс возбуждения фононов электронами не приведет к ее нагреву. Далее мы кратко рассмотрим основные отличия между двумя указанными режимами воздействия.

### *1.1.1. Длительность лазерного импульса больше характерного времени электрон-фононной релаксации*

Под действием мощного лазерного излучения может измениться температура материала [Ананьин 2003], а с нею и его оптические характеристики. Если лазерно-индуцированный нагрев среды достаточно велик, чтобы произошел фазовый переход твердое тело — расплав, то, естественно, оптические характеристики среды могут испытать при этом кардинальные изменения. Например, кремний, германий, полупроводники группы  $A_3B_5$  в расплавленном состоянии демонстрируют металлические свойства, что делает возможным распространение ПЭВ на их поверхности [Ахманов 1985]. Поверхностные электромагнитные волны (или поверхностные плазмон-поляритоны) – электромагнитное возбуждение, распространяющееся в виде волны вдоль металлической поверхности ( $\text{Re}\{\varepsilon_m\} < -|\text{Re}\{\varepsilon_d\}|$ ), контактирующей с диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $\text{Re}\{\varepsilon_d\} > 0$  (более подробно свойства ПЭВ обсуждаются ниже).

Также распространение ПЭВ может стать возможным из-за генерации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) при достаточно интенсивном воздействии. Однако для наносекундных и более длинных импульсов существенны процессы диффузии носителей и их рекомбинации [Коротеев 1991]. Также важно отметить, что температуры ЭДП (в случае наличия запрещенной зоны) или электронной (в случае металла) и решеточной подсистем за время протекания импульса одинаковы.

При достижении на поверхности твердого вещества температуры плавления начинается процесс изменения его агрегатного состояния. Вглубь вещества распространяется фронт плавления — граница раздела жидкой и твердой фаз. Глубина расплава, исходя из решения уравнения теплопроводности, пропорциональна характерному масштабу распространения тепла ( $l_T$ ) за время лазерного импульса и его плотности энергии [Bauerle 2011]. В случае использования наносекундного импульсного излучения на длине волны 0.53 мкм при достижении температуры плавления на поверхности кремния,  $l_T$  соответствует приблизительно 1 - 2 микронам [Коротеев 1991], что существенно ограничивает возможности формирования поверхностных наноструктур.

После поглощения основной части лазерного импульса поверхность (расплав) достигает своей максимальной температуры и затем начинает охлаждаться и переходит обратно в состояние твердого тела. Время «жизни» расплава (время до полного затвердевания материала) пропорционально времени лазерного импульса и квадрату его плотности энергии, так что уже при незначительном превышении порога плавления время «жизни» расплава существенно (в разы) больше длительности лазерного импульса [Bäuerle 2011]. Таким образом, значительная часть лазерного импульса взаимодействует уже не с твердой, а с жидкой фазой вещества.

Ввиду того, что приповерхностный расплавленный слой прогревается не однородно, а имеются температурные градиенты (градиенты плотности), имеет место процесс конвекции, дополненный эффектом поверхностного натяжения, также зависящим от температуры. С учетом малой глубины проплавления по сравнению с капиллярной длиной, в ряде случаев во время лазерного импульса возможно развитие различного типа неустойчивостей: Марангони, Релея-Бенара, Кельвина-Гельмгольца и др. [Bäuerle 2011, Anisimov 1995]

Одной из основных трудностей при обработке высокоинтенсивными длинными импульсами является эффект экранировки (поглощения) продуктами абляции значительной части импульса [Bäuerle 2011]. Также может происходить рассеяние заднего фронта импульса на возникающих деформациях поверхности, что будет кратко обсуждено ниже.

### *1.1.2. Длительность лазерного импульса меньше характерного времени электрон-фононной релаксации*

В настоящее время широко применяются коммерческие лазерные установки (твердотельные и волоконные), сконструированные на основе пассивной синхронизации мод и усилении чирпированных импульсов, генерирующие лазерные импульсы видимого и ИК диапазона с длительностями импульсов вплоть до значений ( $\tau_p > 20$  фс) и пиковой мощностью больше гигаваттного уровня. Ультракороткая длительность ( $\tau_p < 10$  пс) лазерного импульса имеет ряд существенных отличий/преимуществ по сравнению с более длинными лазерными импульсами, о чем мы будем говорить ниже.

#### *1.1.2.a Возбуждение неравновесных носителей заряда в приповерхностном слое под действием УКИ.*

При действии на поверхность лазерного излучения с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны  $E_g$  :  $h\nu > E_g$  поглощение света происходит в тонком приповерхностном слое толщиной  $\alpha^{-1} \sim 10^{-4} - 10^{-6}$  см, где  $\alpha$  — коэффициент оптического

поглощения, где последнее значение характерно и для глубины проникновения поля в металлы. При импульсном воздействии такого рода, когда интенсивность излучения велика ( $I_0 \sim 10^6 - 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>), в этом слое создается сильное неравновесное и нестационарное состояние как электронной, так и фононной подсистемы.

Первичный акт поглощения энергии импульса оптического возбуждения происходит в электронной подсистеме, поэтому сначала возникает сильное различие между электронной температурой  $T_e$  и температурой решетки  $T$ . Процесс передачи и термализации энергии в решетке включает в себя целый ряд этапов: релаксация внутри электронно-дырочной подсистемы, электрон-фононная и фонон-фононная релаксации (см. табл. 1).

Итак, в режиме высокого уровня возбуждения на временах  $t < \tau_{ee} \sim 10^{-14}$  с полупроводник характеризуется наличием горячей ( $T_e \sim 1$  эВ) и плотной (до  $n \sim 10^{21} - 10^{22}$  см<sup>-3</sup>) ЭДП и холодной решетки ( $T \approx 300$  К). В таком состоянии поверхность полупроводника, как правило, «металлизуется» для длин волн видимого диапазона, и вдоль поверхности могут распространяться ПЭВ, интерферирующие с внешним лазерным полем, создавая периодическое пространственное вложение энергии в поверхностном слое.

Во многом сходная ситуация складывается и в металлах: на коротких временах энергия оптического возбуждения, поглощенная свободными носителями металла, остается в электронной подсистеме и термализуется [Канавин 2008]: температура электронов может на короткое время ( $\tau_{ee} \sim 10^{-13} - 10^{-14}$  с) сильно "оторваться" от температуры решетки [Коротеев 1991]. Также как и в случае с полупроводниками только через некоторое время (порядка нескольких пикосекунд) после поглощения УКИ поверхностью энергия от электронной подсистемы металла начинает передаваться решетке. Этапы установления равновесия сопровождаются также усиленной диффузией носителей в области кристалла, не подвергнутой действию лазерного импульса. Данные неравновесные процессы описывают при помощи, так называемой, двухтемпературной модели [Анисимов 1970, Kanavin 1998], которая представляет собой систему из двух уравнений теплопроводности – для электронов и решетки.

В таблице 1 приведены приблизительные временные масштабы основных процессов, происходящих после/во время поглощения одиночного УКИ. Приведены диапазоны значений для кристаллических тел различных типов: металлов и диэлектриков. Из анализа приведенной таблицы видно, что при поглощении УКИ с длительностью порядка  $10^{-13}$  с происходит без нагрева кристаллической решетки.



Табл. 1. Временные масштабы основных процессов, происходящих в кристаллическом теле после оптического возбуждения.

Процесс	Характерное время, с
Поглощение энергии «свободными» электронами в металле. Начало электронной фотоэмиссии.	$10^{-15}$ [Жуков 2009]
Установление равновесия в электронной подсистеме в металле за счет электрон-электронных соударений.	$10^{-15} - 10^{-14}$ [Жуков 2009]
Поглощение фемтосекундных лазерных импульсов за счет межзонных переходов в полупроводниках и диэлектриках.	$10^{-14}$ [Коротеев 1991]
Установление равновесия в электронной подсистеме за счет электрон-электронных или электронно-дырочных столкновений.	$10^{-14} - 10^{-13}$ [Коротеев 1991]
Установление равновесия между подсистемой возбужденных носителей и решеткой (внутризонная релаксация) испускание фононов. Нагрев решетки. Плавление. Деформация поверхности. Абляция.	$10^{-12} - 10^{-9}$ [Коротеев 1991]

#### 1.1.2.6 Изменение оптических свойств поверхности при воздействии УКИ

С целью создания ПС при помощи УКИ необходимо знать (особенно в случае неметаллического материала), как изменилась комплексная диэлектрическая проницаемость материала. Это обусловлено тем, что в отсутствие тепловых неустойчивостей во время поглощения УКИ, резонансное возбуждение ПЭВ зачастую играет важнейшую роль в формировании ПС.

Диэлектрическая проницаемость материала поверхности при облучении УКИ в общем случае записывается следующим образом [Sokolowski-Tinten 2000]:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_g + \Delta\varepsilon_{pop} + \Delta\varepsilon_{bgs} + \Delta\varepsilon_{fcr} \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon_g$  – диэлектрическая проницаемость невозбужденного материала,  $\Delta\varepsilon_{pop}$  – вклад насыщения межзонного поглощения,  $\Delta\varepsilon_{bgs}$  – вклад изменения зонной структуры материала при генерации плотной ЭДП,  $\Delta\varepsilon_{fcr}$  – вклад от свободных носителей.

Различие в процессах поглощения лазерной энергии между полупроводником и металлом проявляется в различном поведении параметров, входящих в диэлектрическую проницаемость. В случае металлов вклады, связанные с межзонным поглощением, как правило, относительно малы, число свободных носителей почти постоянно, но происходит их интенсивный нагрев до температур порядка единиц электрон-Вольт (в до- и около-абляционном режиме). В случае полупроводников число носителей растет с ростом плотности энергии внешнего излучения, а также во время поглощения УКИ могут происходить процессы насыщения межзонного поглощения [Голосов 2011 а], уменьшение ширины запрещенной зоны [Кудряшов 2001], сверхбыстрое плавление [Коротеев 1991], зависящая от плотности ЭДП скорость оже-рекомбинации и изменение величины эффективной массы носителей заряда с ростом плотности ЭДП. При сильном уровне возбуждения также могут происходить сильный нагрев ЭДП, фотоэмиссия электронов и разлет двойного электрического слоя [Apostolova 2012, Ионин 2012].

Интересны также с точки зрения моделирования сверхбыстрых оптических свойств такие металлы как титан, которые на частотах оптического диапазона ведут себя как полупроводники [Голосов 2011 а]. В данном случае с помощью вариации плотности энергии УКИ можно производить переходы «диэлектрик-металл», а также за счет эффекта насыщения межзонных переходов уменьшать на время поглощения УКИ мнимую часть диэлектрической проницаемости, уменьшая тем самым коэффициент затухания ПЭВ [Голосов 2011 а]. В случае, когда температура электронной подсистемы довольно высока, Друде-вклад в мнимую часть диэлектрической проницаемости становится сопоставим с общим значением ее реальной части, и полезные свойства ПЭВ, связанные с локализованностью и уменьшенной длиной волны, исчезают.

### *1.1.2.в Основные тепловые процессы на поверхности под действием УКИ: плавление и абляция.*

При  $\tau_p \ll \tau_{e-ph}$  ситуация гораздо более сложная, так как в качестве теплового источника после прекращения импульса уже выступает горячая электронная подсистема. Для грубой оценки глубины теплового воздействия УКИ ( $l_T$ ) можно воспользоваться соотношением из

тепловой модели  $l_T \sim 2(D\tau_{e-ph})^{1/2}$ , где  $D$  – коэффициент температуропроводности материала (для металлов  $D \sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ), а  $\tau_{e-ph}$  – время электрон-фононного взаимодействия. Из этого соотношения можно сделать вывод, что при  $\tau_{e-ph} \sim 10^{-10} - 10^{-12} \text{ с}$  глубина теплового воздействия ничтожно мала. Это дает масштабы прогрева в диапазоне  $l_T \sim 10^1 - 10^2 \text{ нм}$ . Также для благородных металлов нельзя не учитывать баллистический транспорт горячих электронов вглубь материала на расстояния порядка  $10^2 \text{ нм}$  [Hohlfeld 2000]. Масштаб транспорта тепла дополнительно зависит от плотности энергии, частоты следования импульсов, и даже от толщины образца в случае тонких пленок.

На основе проведенных многочисленных экспериментов по измерению определению порогов плавления и абляции под действием одиночного УКИ [Bäuerle 2011, Sokolowski-Tinten 1998, Ионин 2013 а, Cavalleri 2001, Агранат 2010], и подкрепленных расчетами методами молекулярной динамики (МД), дополненными двухтемпературной и гидродинамическими моделями [Zhigilei 2009, Ашитков 2012, Bäuerle 2011], в основном сложилась картина физических процессов, сопровождающих интенсивный нагрев кристаллической решетки под действием УКИ. В общем случае, выявлены следующие основные особенности:

- Существует два ярко выраженных механизма (порога) абляции: откольный и фрагментационный. Значение порога фрагментационной абляции выше порога откольной абляции (спалляции), как правило, примерно в 1.5 раза, однако оба порога выше порога плавления. В случае плавления некоторых полупроводников наблюдается также два порога – термического («медленного») и нетермического («быстрого») плавления.

- Для лазерных импульсов, длительность которых меньше времени релаксации термоупругих напряжений или скорости звука в нагреваемом веществе (изохорический нагрев), а плотность энергии выше порога абляции, концентрация напряжений может приводить к давлениям выше гигапаскального уровня [Ионин 2011 а];

- Релаксация напряжений может приводить длительным поверхностным деформациям, вследствие кавитации в приповерхностном слое [Leveugle 2004]. Далее происходит рост пузырей и их коалесценция, а затем формирование двухфазной пены под отколовшимся конденсированным слоем. В таком режиме граница раздела поверхность-внешняя среда претерпевает наноразмерные деформации [Ашитков 2012].

- Произошедшая макроскопическая откольная абляция (спалляция), то есть откол верхнего слоя поверхности, сильно ограничивает дальнейший транспорт энергии вглубь материала, оставляя ровное дно кратера со слабо зависящей глубиной от плотности энергии [Zhigilei 2009, Ионин 2013 а];

- Выше «второго порога» (порога фрагментационной абляции) приповерхностный слой материала становится сильно перегретым, и температура становится выше критической, что

приводит к коллективному фазовому переходу (гомогенное вскипание) из жидкого состояния к состоянию паракапельной смеси (бинодальный распад) [Bulgakova 2002].

Открытым остается, например, вопрос о том, что при высоких плотностях энергии для ряда материалов, в силу интенсивной эмиссии электронов с поверхности и увлечения создаваемым электрическим полем положительно заряженного слоя поверхности, возможен очень быстрый (на масштабах порядка  $10^{-13}$  с) эффект, так называемого, «Кулоновского взрыва» или разлета двойного электрического слоя [Bulgakova 2005].

## **1.2. Механизмы формирования поверхностных нано- и микроструктур под действием лазерного излучения**

Из обсуждения основных различий между режимами воздействия УКИ и относительно длинных импульсов на поверхность, проведенных в предыдущем параграфе, следует, что характер формируемого поверхностного рельефа также должен существенно зависеть от длительности греющего лазерного импульса.

### *1.2.1. Длительность лазерного импульса больше характерного времени электрон-фононной релаксации*

#### *1.2.1.а Формирование периодических поверхностных структур*

Достаточно хорошо изучены механизмы возникновения (формирования или, иначе, записи) периодических поверхностных структур (ППС) индуцированных лазерными импульсами в диапазоне длительностей от  $10^{-3}$  до  $10^{-11}$  секунды [Guosheng 1982, Sipe 1985, Конов 1983, Прохоров 1982, Ахманов 1985, Либенсон 1996], то есть когда длительность импульсов существенно больше характерных времен электрон-фононной релаксации для облучаемого материала. В таких случаях модуляция рельефа образуется в процессе поглощения лазерного импульса и обычно сохраняется после его прекращения. Периоды и ориентации решеток существенно зависят от характеристик лазерного излучения - угла падения  $\theta$ , поляризации, частоты, энергии импульса, длины волны. Многочисленные опыты с применением высокоскоростных методов диагностики показали, что развитие периодических структур во времени носит характер нарастания неустойчивостей; динамика развития последних имеет много общего с хорошо известными в нелинейной оптике неустойчивостями при вынужденном рассеянии [Young 2002]

Согласно многократно подтвердившейся экспериментально интерференционной модели процесс образования периодической структуры схематически можно представить следующим образом [Ахманов 1985]:

1. Процесс начинается с возникновения периодически модулированного интерференционного светового поля в пространстве вблизи поверхности. Причина его появления — интерференция падающей световой волны с волной, рассеянной реальной неоднородной поверхностью. При этом случайные неоднородности рельефа поверхности могут носить как статический, так и динамический характер. (В последнем случае можно говорить о флуктуационных поверхностных волнах.) Наиболее эффективна интерференция падающей волны с определенными (резонансными) компонентами дифрагированного поля.

2. В периодически модулированном по интенсивности световом поле происходит пространственно-неоднородный нагрев поверхности. При этом распределение температуры вдоль поверхности, очевидно, коррелирует с распределением интенсивности интерференционного светового поля.

3. Если интенсивность лазерного излучения достаточно велика, неоднородный нагрев поверхности способен вызвать неоднородное плавление, а затем и испарение и вынос вещества: интерференционный рельеф "запоминается".

Разумеется, приведенные соображения можно рассматривать лишь как общие. Для более строго описания необходимо рассмотреть задачу о неоднородном вложении энергии ЭМ поля в облучаемую шероховатую поверхность. Суммарное ЭМ поле на поверхности имеет характер периодической структуры, только если рассеянная волна имеет отличную от падающей тангенциальную составляющую волнового вектора. Такова ситуация при отражении света от хотя бы слегка шероховатой поверхности: в отраженном световом поле имеются не только зеркальные компоненты отраженной волны, но и компоненты, испытавшие дифракцию на различных Фурье-компонентах спектра шероховатости. Всякую реальную шероховатую поверхность можно представить в виде набора синусоидальных решеток со случайными ориентациями штрихов, случайными периодами и амплитудами рельефа, т.е. разложить в пространственный Фурье-спектр. Тогда рассеяние падающей световой волны на шероховатостях поверхности можно рассматривать как дифракцию на различных Фурье-компонентах спектра шероховатости.

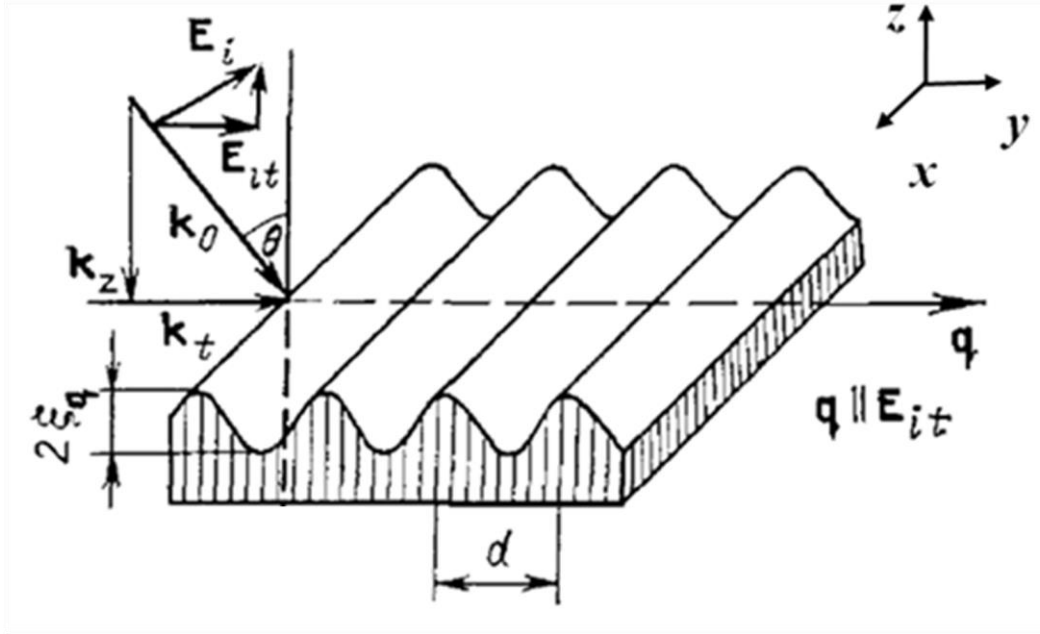


Рис. 1.1. Геометрия задачи падения плоской ЭМ волны с вектором электрического поля  $E_i$ , волновым вектором  $k_0$  и углом падения  $\theta$  на поверхностную решетку с волновым вектором  $q$ , периодом  $d$  и амплитудой модуляции  $\xi_q$  [Ахманов 1985].

В первом порядке дифракции суммарное поле под поверхностью (внутри среды) является суперпозицией прошедшей ( $E_T$ ) и двух дифрагированных стокс- ( $E_s$ ) и антистокс- ( $E_{as}$ ) ЭМ волн:

$$\vec{E}_z = \vec{E}_T \exp(ik_t y - \gamma z - i\omega t) + \sum_{\alpha=s,as} \vec{E}_\alpha \exp(i\vec{k}_\alpha \vec{r} - \gamma_\alpha z - i\omega_\alpha t) + \text{к.с.} \quad (1.2)$$

где  $\gamma^2 = k_t^2 + k_0^2 \varepsilon$ ,  $\gamma_\alpha^2 = k_\alpha^2 + k_0^2 \varepsilon$ ,  $k_s = k_t - q$ ,  $k_{as} = k_t + q$ ,  $k_t$  – тангенсальная компонента волнового вектора  $k_0$  падающего ЭМ поля,  $q$  – волновой вектор решетки (Фурье-компоненты поверхностного рельефа),  $\omega$  ( $\omega_\alpha$ ) – частота падающего (дифрагированного) ЭМ поля. Компоненты прошедшей и падающей волн выражаются через компоненты падающего ЭМ поля ( $E_i$ ) и амплитуды Фурье-компоненты рельефа ( $\xi_\alpha$ ) следующим образом [АХМАНОВ 1985]:

$$E_{Tx} = \frac{2k_z}{k_z + i\gamma} E_{ix}, \quad E_{Ty} = \frac{-2i\gamma k_z}{k_t(k_z \varepsilon + i\gamma)} E_{iz}, \quad E_{Tz} = \frac{2k_z}{k_z + i\gamma} E_{ix} \quad (1.3 - 1.5)$$

$$E_{\alpha x} = \frac{2k_z(1-\varepsilon)}{\varepsilon\Gamma_\alpha + \gamma_\alpha} \xi_\alpha \left( \frac{k_{\alpha y}^2 - \gamma_\alpha \Gamma_\alpha}{k_z + i\gamma} E_{ix} - ik_{\alpha x} \frac{k_t \gamma_\alpha - \gamma k_{\alpha y}}{k_t(\varepsilon k_z + i\gamma)} E_{iz} \right), \quad (1.6)$$

$$E_{\alpha y} = \frac{2k_z(1-\varepsilon)}{\varepsilon\Gamma_\alpha + \gamma_\alpha} \xi_\alpha \left( \frac{-k_{\alpha x} k_{\alpha y}}{k_z + i\gamma} E_{ix} - i \frac{\gamma \Gamma_\alpha \gamma_\alpha - k_t \gamma_\alpha k_{\alpha y} - \gamma k_{\alpha x}^2}{k_t(\varepsilon k_z + i\gamma)} E_{iz} \right), \quad (1.7)$$

$$E_{\alpha z} = \frac{2k_z(1-\varepsilon)}{\varepsilon\Gamma_\alpha + \gamma_\alpha} \xi_\alpha \left( \frac{-ik_{\alpha x}\Gamma_\alpha}{k_z + i\gamma} E_{ix} - \frac{k_t k_\alpha^2 - \gamma\Gamma_\alpha k_{\alpha y}}{k_t(\varepsilon k_z + i\gamma)} E_{iz} \right), \quad (1.8)$$

где введены следующие обозначения  $\Gamma_\alpha^2 = k_\alpha^2 + k_0^2$ ,  $\xi_s = \zeta_q$ ,  $\xi_{as} = (\zeta_q)^*$ . Формулы (1.3-1.8) справедливы для произвольного значения диэлектрической проницаемости среды  $\varepsilon$ . Однако, как видно, амплитуды дифрагированных ЭМ волн имеют резонансную зависимость от  $k_\alpha$ , обусловленной наличием в знаменателях ( $\varepsilon\Gamma_\alpha + \gamma_\alpha$ ). Нетрудно показать, что положение резонанса соответствует  $\varepsilon = -1+i\cdot 0$ .

Полученное условие резонанса соответствует известному плазмонному резонансу – возбуждению коллективных осцилляций электронов проводимости [Климов]. Другими словами при данных условиях происходит возбуждение поверхностных электромагнитных волн (иначе, поверхностных плазмон-поляритонов), у которых компоненты ЭМ поля ( $E'$ ) под поверхностью можно записать следующим образом [Ландау 1982]:

$$\vec{E}_{ПЭВ} = \begin{pmatrix} 0 \\ E'_y \\ E'_z \end{pmatrix} \exp(ik_{ПЭВ}y + k_m z) \quad (1.9)$$

где  $k_{ПЭВ}$  – волновой вектор ПЭВ, направленный вдоль оси распространения, а  $k_m$  – характеризует масштаб проникновения поля ПЭВ внутрь материала. Данные волновые вектора можно вывести из системы волновых уравнений для двух сред распространения с соответствующими граничными условиями [Ландау 1982]. Полученные выражения для случая границы раздела металл-воздух выглядят следующим образом:

$$k_{ПЭВ} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}} \quad (1.10)$$

$$k_m^2 = k_{ПЭВ}^2 - k_0^2 \varepsilon \quad (1.11)$$

Стоит отметить, что частота ПЭВ совпадает с частотой падающей ЭМ ( $\omega = \omega_\alpha$ ), а возбуждение ПЭВ возможно и при  $\varepsilon$ , меньших -1, однако по мере уменьшения амплитуды ПЭВ падают (1.6 - 1.8). Таким образом, возбуждение ПЭВ из-за дифракции на резонансной Фурье-компоненте рельефа дает максимально возможное усиление суммарного ЭМ поля в приповерхностном слое металла (1.2).

Таким образом, из-за сложения в скин-слое полей падающей и поверхностной ЭМ волн происходит формирование интерференционных максимумов, а следовательно – неоднородный (периодический) нагрев поверхности [Sipe 1985, Ахманов 1985, Bäuerle 2011]. Источник в уравнении теплопроводности имеет следующую зависимость от поглощенной интенсивности (в предположении, что вся энергия излучения переходит в тепло):

$$Q = I_0 \cdot (1 - R) \cdot g(x, y, z) \cdot q(t) \quad (1.12)$$

где  $I_0$ - падающая интенсивность света,  $R$  – коэффициент отражения, функция  $q(t)$  описывает затухание света во времени, а функция  $g(x,y,z)$  отвечает за пространственное распределение поглощенной энергии под поверхностью и содержит информацию об интерференционном характере вложения энергии

$$g(x, y, z) \sim |\vec{E}_\Sigma|^2 \quad (1.13)$$

где вектор  $\vec{E}_\Sigma$  определяется из выражения (1.2-1.8). Нетрудно видеть, что степень периодического нагрева поверхности также содержит в себе резонанс (знаменатели в формулах (1.6-1.8), соответствующий возбуждению ПЭВ.

Несмотря на существенную роль интерференции падающего и рассеяного ЭМ полей в формировании периодического поверхностного рельефа, механизмы их образования могут быть различными для разных материалов, разных длин волн и различных интенсивностей лазерного излучения. В качестве примера можно рассмотреть наипростейшую ситуацию, когда происходит дифракция падающей волны на статическом рельефе, и в максимумах интерференции превышает порог абляции материала без возбуждения различных поверхностных неустойчивостей. В таком случае материал покидает поверхность только в областях максимумов, оставляя на поверхности сформированные ППС (Рис. 1.2).



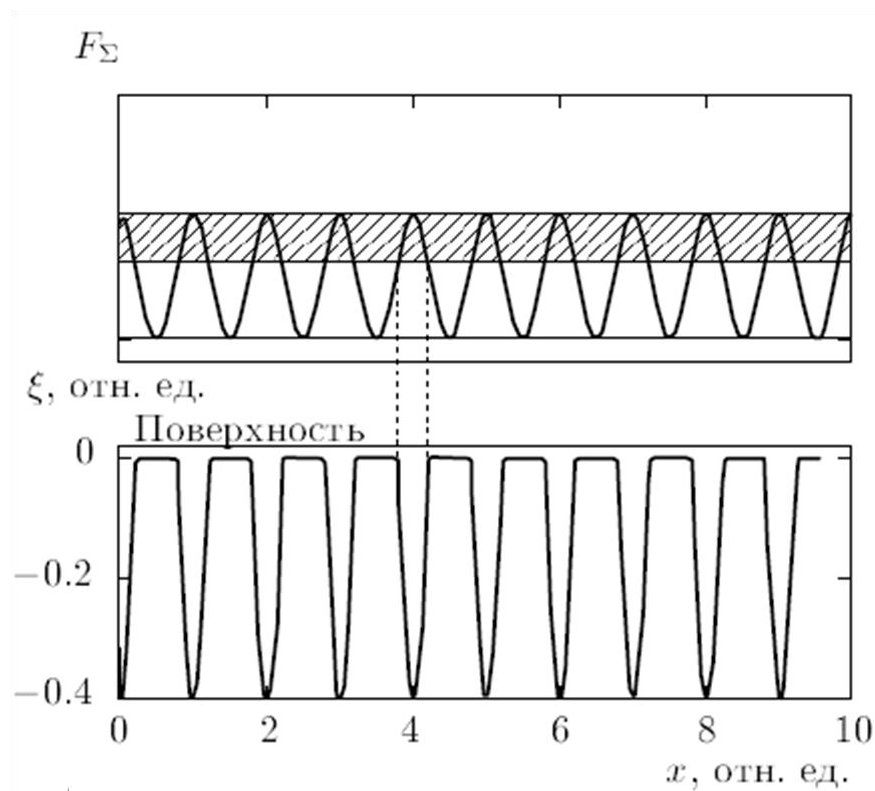


Рис. 1.2. Схематично представлено, как происходит формирование ППС *только* вследствие превышения порога абляции материала поверхности в окрестностях максимумов интерференции ПЭВ и падающего лазерного излучения (заштрихованный прямоугольник на верхнем графике) [Голосов 2011 а].

Механизмы обратной связи для развития ППС могут быть следующими [Bäuerle 2011]:

- доминирует тепловое расширение, и максимумы температуры возникают на выступах рельефа;
- преобладает абляция материала, и максимумы температуры возникают во впадинах рельефа;
- доминирует возбуждение поверхностных КВ, которые возникают из тепловой модуляции коэффициента поверхностного натяжения, и их амплитуда усиливается при определенных параметрах излучения;
- температурная модуляция может также приводить к модуляции изменения оптических свойств поверхности [Gousheng].

В принципе, существует еще ряд механизмов, влияющих на обратную связь, такие как неустойчивость пространственно-неоднородного испарения [Емельянов 1984; Бонч-Бруевич 1984], генерация дефектов, ЭДП в полупроводниках, формирование плазмы, изменение химических свойств и т.д. [Baurle]

Стоит обратить внимание на то, что в тех случаях, когда  $-1 < |\varepsilon_m| < 1$ , наблюдаются «аномальные» ППС, то есть имеющие ориентацию параллельную поляризации падающего поля. Данное экспериментальное наблюдение подтверждается интерференционной моделью, дополненной моделью возбуждения КВ лазерным излучением [Ахманов 1985]. Также в соответствии с интерференционной моделью продемонстрирован эффект влияния внешней контактирующей с поверхностью диэлектрической среды, когда период ППС уменьшался пропорционально корню из диэлектрической проницаемости внешнего диэлектрика [Bäuerle 2011].

#### *1.2.1.б Формирование квазиупорядоченных микроструктур*

При интенсивностях больше, чем используемые для формирования периодических поверхностных структур, наблюдается появление массивов квазиупорядоченных микроструктур различной формы на поверхности различных материалов [Anisimov 1995, F. Sánchez 1998, Pedraza 1999, Dolgaev 2001, Crouch 2004, Bäuerle 2011]. Наблюдались как микроконусы и микростолбы, так и другие формы микроструктур [Bäuerle 2011, Anisimov 1995]. Сообщалось также о гексагонально упорядоченных субмикронных ПС от неполяризованного лазерного источника [Nayak 2011].

Для объяснения данного эффекта предложен механизм возбуждения капиллярных волн на начальной стадии [Долгаев 2004] и дальнейшего развития таких неустойчивостей в расплаве как Кельвина-Гельмгольца и Рэля-Тейлора, где существенную роль играет давление отдачи интенсивно покидающего поверхность пара [Bäuerle 2011, Anisimov 1995]. Также отмечалась существенная роль переосаждения аблирующего материала на расплавленные вершины микровыступов и дальнейший их рост по известному в полупроводниковой технике механизму “vapor-liquid-solid growth” [Wagner 1964].

#### *1.2.1.в Формирование самоорганизующихся микро- и наноструктур без возбуждения неустойчивостей расплава и ПЭВ*

Представляет значительный интерес многоимпульсный режим относительно слабого лазерного воздействия на поверхность, когда происходит лазерно-индуцированная термофлуктуационная генерация дефектов (междоузлий, вакансий и т.д.) в приповерхностном слое, их объединение в дефектные кластеры, поры и возникновение дефектных деформаций, в том числе и периодического типа с масштабами от микронного вплоть до десятков нанометров [Emel'yanov 1992]. Причем возможен эффект взрывного накопления дефектов в поле

индуцированных деформаций, когда обратная связь данного процесса положительна [Володин 1993], что приводит к повреждению поверхности даже при очень малых интенсивностях. Вместе с тем возможна генерация высших гармоник пространственного рельефа, приводящая к формированию периодических наноструктур с кратными периодами [Bagratashvili 2010, Емельянов 2011]. Данные процессы хорошо описываются дефектно-деформационной моделью, которая основывается на решении связанной системы уравнений для концентраций дефектов и деформаций среды [Емельянов 1999]. По-видимому, при интенсивностях существенно ниже порога плавления материала данный подход является универсальным как для «длинных», так и для «коротких» (УКИ) лазерных импульсов, однако в режиме около порога плавления под действием УКИ необходимо учитывать генерацию мощных волн деформации за счет быстрого расширения нагретого материала и формирование подповерхностных зародышей газовой фазы.

### *1.2.2. Длительность лазерного импульса меньше характерного времени электрон-фононной релаксации*

В отличие от длинных импульсов, энергия УКИ распределяется по поверхности до начала плавления и абляции, то есть без влияния дифракции падающей волны на возникающих динамических модуляциях рельефа. Отсутствие различных динамических неоднородностей поверхности во время воздействия одного лазерного импульса на первый взгляд говорит об упрощении задачи определения параметров получаемых ППС, однако имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные результаты говорят об обратном.

#### *1.2.2.a Формирование периодических поверхностных структур*

Одни из первых работ, где исследовались ППС после воздействия УКИ на поверхность, показали возможность формирования структур, похожие на хорошо известные ранее [Ashkenasi 1997, Ozkan 1999, Henyk 1999, Агранат 1999]. Главным сходством их с ППС, полученных «длинными» импульсами, является их ориентация, тогда как уже начиная с работ [Ozkan 1999, Henyk 1999] обнаружилось существенное уменьшение периода ППС от значений  $\lambda/2$  вплоть до  $\lambda/5$ , что в дальнейшем в зарубежной литературе получило название “High-Spatial-Frequency LIPSS” (HSFL), или “nanoripples”, или “nanograting”. Здесь мы будем в дальнейшем именовать их периодическими поверхностными наноструктурами (ППНС). В более широком смысле ППНС представляют собой ППС, период которых меньше  $\lambda/2$ . Тогда структуры, период которых больше  $\lambda/2$  мы будем по-прежнему называть ППС (в зарубежной литературе их

принято называть “Low-Spatial-Frequency LIPSS” (LSFL)). Зависимость формирования того или иного типа поверхностных структур от длительности лазерного импульса была исследована в работе [Hsu 2007]. На примере GaP показано, что ППНС формируются только при длительностях лазерного импульса меньше 80-130 пс. Причем для более коротких длительностей отмечалось значительно лучшее качество ППНС с периодом менее  $\lambda/4$ .

С 2002 года стали появляться первые систематические исследования эффекта формирования ППНС на различных полупроводниках и диэлектриках при помощи УКИ на разных длинах волн [Bonse 2002, Reif 2002, Borowiec 2003, Wu 2003, Costache 2003, Costache 2004]. Периоды полученных ППНС варьировались для различных материалов от  $0.11\lambda$  до  $0.5\lambda$ . Стоит отметить, что ППНС наблюдались как отдельно, так и совместно с ППС, и имели одинаковую ориентацию – перпендикулярную направлению поляризации лазерного излучения. Для круговой поляризации наблюдалось формирование неупорядоченных нановыступов [Yasumaru 2003].

Помимо ПП(Н)С поперечных линейно поляризации излучения позднее на различных полупроводниках и металлах наблюдались микро-ППС с периодом больше длины волны и с ориентацией вдоль поляризации [Bonse 2005, Guillermin 2007, Nan 2011]. В отличие от первых работ большее внимание было уделено рассмотрению эволюции ППС от числа поглощенных УКИ и от их длины волны. Установлено, что период ППС существенно зависит от числа импульсов [Bonse 2005, Vorobyev 2007, Hsu 2008, Huang 2009, Litao 2009, Bonse 2010], возникновение ППНС происходит при поглощении нескольких десятков УКИ, а при дальнейшем росте числа импульсов в определенных режимах воздействия возникают микро-ППС. Зависимость периода ППС от длины волны УКИ является линейной [Huang 2008], а ориентация штрихов ПП(Н)С – перпендикулярна направлению линейно поляризованного лазерного излучения. Увеличение периода ПП(Н)С на различных материалах с ростом плотности энергии исследовалась в работах [Yasumaru 2005, Miyaji 2008, Sakabe 2009]. Причем были установлены два основных режима по плотности энергии, между которыми на многих материалах происходит резкий скачок значения периода ППС. Однако в работах [Голосов 2009, Голосов 2011 а] отмечено уменьшение периода ППС с ростом плотности энергии УКИ.

Противоречивы данные о зависимости периода ППНС от угла падения УКИ на поверхность, которые, исходя из интерференционного механизма их формирования, должны существенно зависеть от данного параметра [Sipe 1985, Ахманов 1985]. В случае алмазной пленки была зафиксирована зависимость периода ППНС от угла падения [Wu 2003], в то время как на кремнии ряд авторов отмечал полную нечувствительность периода к данному параметру [Henyk 1999, Tan 2006]. Некоторую ясность в этом вопросе внесли работа [Dufft 2009], в которой при малом числе импульсов ( $N = 10$ ) для *p*-поляризованного излучения наблюдалось

относительно хорошо согласующееся с интерференционной моделью поведение периода ППС на поверхности ZnO в диапазоне от 0 до 50 градусов. Зависимость же ППНС от угла, действительно, оказалась довольно слабой. Для металлов также была обнаружена сильная зависимость периода ППС от угла падения УКИ [Hwang 2010], причем с ростом числа импульсов качественно зависимость сохранялась, однако абсолютные значения периодов уменьшались. Однако в обеих работах не уделено внимание отсутствию в эксперименте одновременного формирования двух типов решеток для  $p$ -поляризованного излучения при  $\theta > 0$  предсказанных интерференционной моделью.

Плотность энергии, при которой наблюдается формирование ППНС, как правило, меньше, чем для ППС [Crawford 2007, Hsu 2007]. Важно отметить, что формирование ППС слабее зависит от начальной шероховатости поверхности, чем ППНС [Takuro 2007]. В первых исследованиях влияния соотношения величины энергии фотона ( $h\nu$ ) с шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ) на эффект формирования ППНС было показано, что данных тип структур возникает только в случае  $h\nu < E_g$  [Borowiec 2003, Crawford 2007]. Однако дальнейшие исследования показали, что формирование ППНС присуще и полупроводникам, и диэлектрикам с шириной запрещенной зоны  $E_g > h\nu$  [Costache 2004, Das 2009], а также и металлам [Голосов 2009, Litaо 2009], тугоплавким и высокопрочным материалам (WC-Co, TiC, TiN и алмазе) [Dumitru 2002], а также и полимерам [Rebollar 2012]

Исследование поперечного среза области полупроводника (GaP) с ППНС показало наличие аморфного слоя толщиной в несколько десятков нанометров, покрывающего гребни ППНС. Отмечено также сильное повышение высоты этих гребней (глубины бороздок) по отношению к периоду ППНС (примерно в 4 раза), в то время как у ППС в центре пятна высота гребней примерно в 2 раза меньше их периода [Hsu 2008]. Влияние внешнего прозрачного слоя жидкости на процесс формирования ПП(Н)С исследовано в работах [Harzic 2005, Shen 2008, Голосов 2009, Wang 2010]. Показано, что основной период ППС уменьшается приблизительно на величину показателя преломления жидкости, а также формируются ППНС с периодами менее  $\lambda/5$  вплоть до  $\lambda/10$ . Отмечено также снижение порога формирования ППНС примерно на 30% в случае полупроводников под слоем воды [Wang 2010]. Также как и в воздухе, отмечен переход между ППС и ППНС по плотности энергии и по числу импульсов.

Важным, но сложным в экспериментальном плане, является вопрос о влиянии плотности ЭДП и температуры электронной подсистемы на характеристики ППС. В работе [Rohloff 2011] авторы показали, что период ППС, записанной на плавленом кварце двумя последовательными УКИ с изменяемой задержкой по времени между ними, зависит от нее существенным образом. Из этого был сделан вывод о существенном влиянии плотности ЭДП на период ППС, так как

при различной задержке второй импульс поглощается поверхностью с различной начальной плотностью ЭДП.

### 1.2.2.б Теоретические подходы к описанию процесса формирования ПП(Н)С под действием УКИ

Из анализа известных на сегодняшний день экспериментальных результатов в данной области следует, что линейная зависимость периода ПП(Н)С от длины волны УКИ и связанная с поляризацией излучения ориентация гребней ПП(Н)С, указывают на прямую связь с установленным для длинных лазерных импульсов интерференционным механизмом их формирования [Емельянов, Sipe 1985].

В работе [Bonse 2005] впервые было показано, что классическая интерференционная модель [Sipe 1985] не объясняет эффекта формирования ППНС. Далее данная модель была дополнена расчетами комплексной диэлектрической проницаемости фотовозбужденного материала [Dufft 2009, Bonse 2009], а также использованием подгоночной «эффективной» диэлектрической проницаемости шероховатой поверхности [Skolski 2010]. Уменьшение периода на основе модели *Sipe* с ростом числа импульсов качественно объяснялось за счет изменения оптических свойств во время поглощения УКИ [Dufft 2009, Bonse 2009], за счет увеличения локального угла падения [Bonse 2005] из-за микроуглубления абляционного кратера, либо за счет уменьшения «эффективной» диэлектрической проницаемости из-за развития шероховатости [Skolski 2010]. Уменьшение периода ППС также объяснялось на основе анализа дисперсионного соотношения ПЭВ, меняющегося в зависимости от изменения оптических свойств поверхности [Голосов 2011 а]

В последнее время все больше используются численные методы расчета периода ПП(Н)С, включающие в себя возбуждение поверхностных электромагнитных мод для заданной геометрии рельефа. В работе [Skolski 2012] на примере кремния в «дометаллическом» состоянии возбуждения показаны основные различия между моделью *Sipe* и численным методом расчета уравнений Максвелла для заданного уровня шероховатости. А именно, в модели *Sipe* высокочастотные компоненты определяются некорректно; рассматриваются лишь усредненные параметры шероховатости, а не истинные. На примере кремния проведено сравнение этих двух подходов расчета для различных режимов облучения [Derrien 2012]. На основе проведенных расчетов и сопоставления их с экспериментальными результатами сделано утверждение, что для одноимпульсного воздействия необходим численный расчет поверхностных ЭМ мод, возбужденных от неровностей поверхности (трещин, выпуклостей и др. [Obara 2011]), а уже для нескольких импульсов можно использовать модель *Sipe*. На основе

экспериментальных результатов и численного моделирования поверхностных ЭМ мод на различных материалах качественно объяснено уменьшение периода ППС с ростом числа импульсов [Huang 2009].

Помимо рассмотрения задачи для границы раздела однородно фотовозбужденный материал-внешняя среда были решены задачи для распространения ПЭВ в неоднородно возбужденной среде [Martsinovski 2008] или в присутствии перманентно модифицированного слоя материала [Miyaji 2008, Crawford 2007] с другими оптическими характеристиками.

Наблюдаемое во многих экспериментах удвоение пространственной частоты ППС (фактически, появление ППНС) объясняется как на основе численного расчета поверхностных ЭМ мод на гофрированной поверхности с разной глубиной бороздок [Yao 2012], так и с помощью интерференции встречных ПЭВ [Макин 2008]. В силу того, что при интенсивном воздействии УКИ на шероховатую поверхность происходит генерации оптической второй гармоники ряд исследователей делает утверждение о ее ключевой роли в формировании ППНС [Borowiec 2003, Bonse 2005, Dufft 2009].

Теоретически и экспериментально изучалась связь параметров ППС (контрастности, глубины бороздок) с основными термодинамическими свойствами исследуемых материалов. В случае металлов рассматривалось влияние диффузии горячих электронов и электрон-фононного взаимодействия [Wang 2005]. Показано, что чем сильнее электрон-фононное взаимодействие, тем больше глубина бороздок при одинаковых условиях воздействия. Теоретически исследованы также тепловые процессы в режиме интерференции ПЭВ и УКИ и на поверхности кремния [Dertien 2010], где на основе модели Друде, двух-температурной модели и кинетических уравнений для ЭДП изучена динамика распределения температуры по поверхности.

Основной альтернативой интерференционной модели является механизм формирования ПП(Н)С, основанный на предположении о том, что после облучения поверхности лазерными импульсами возникают неустойчивости различных типов. Достаточно подробные обзоры [Emel'yanov 1992, Anisimov 1995] посвящены всевозможным типам поверхностных неустойчивостей, индуцированных лазерным излучением в основном с длительностью импульса больше пикосекундного масштаба. Однако основываясь на механизме удаления атомов с поверхности за счет кулоновского взаимодействия (притяжения эмитировавшими электронами оставшихся на поверхности ионы), авторы работ [Costache 2003, Costache 2004, Varlamova 2006, Varlamova 2011] предлагают механизм неустойчивой десорбции электростатически заряженного поверхностного слоя, динамика которого описывается уравнениями вида уравнения Курамото-Сивашинского. Стоит отметить, что данная модель, основанная на электростатическом зарядении приповерхностного слоя, едва ли годится для

описания формирования ПП(Н)С на поверхности металла в слабоинтенсивных режимах воздействия, где быстро происходит приток электронов из объема к поверхности [Bulgakova 2005].

#### *1.2.2.в. Формирование квазиупорядоченных микроструктур*

По сравнению с режимом воздействия «длинными» импульсами, формирование микроструктур под действием УКИ имеет основную особенность – возможность формирования бимодальных структур, называемые иногда «иерархическими» или нанотекстурированными микроструктурами [Crouch 2004, Nayak 2008]. Использование таких структур в микроэлектронике чрезвычайно важно и налагает основное требование – глубина аморфизации приповерхностного слоя должна быть как можно меньше, что делает использование УКИ (с их более локальным нагревом) для данной области еще более востребованным.

Наибольшее число экспериментов по формированию микроструктур проведено на поверхности полупроводников [Crouch 2004, Zorba 2008], хотя неоднократно сообщалось об их формировании на поверхности металлов [Oliveira 2009, Tsukamoto 2006]. Формирование микроконусов на кремнии под действием наносекундных, пикосекундных и фемтосекундных лазерных импульсов УФ-диапазона в различных атмосферах изучалось в работе [Zorba 2008]. Было обнаружено, что для нс-импульсов микроконусы растут выше начального уровня поверхности, для пс импульсов – примерно до уровня поверхности, а для фс импульсов – как правило, ниже начального уровня поверхности. В отличие от ППС, в литературе не так подробно изучены основные зависимости геометрических параметров микроструктур в зависимости от условий воздействия УКИ [Nayak 2010], поэтому основные механизмы их формирования недоконца понятны. Это приводит к тому, что для объяснения зачастую используются механизмы, которые работают только для «длинных» импульсов ( $\tau_{pulse} > \tau_{e-ph}$ ). В частности, развитие неустойчивостей в расплаве уже маловероятно ввиду того, что глубина расплава ( $\sim 10^2$  нм) значительно меньше характерных масштабов капиллярных волн, способных приводить к формированию микрорельефа ( $\sim 1-10$  мкм) [Bauerle 2011].

#### *1.2.2.г. Формирование индивидуальных наноструктур*

С развитием методов наноструктурирования поверхности металлов актуальной стала задача не только создания функциональных элементов плазмоники: наноантенн, плазмонных линз, дифракционных решеток, но и объединение различных элементов в более сложные плазмонные наноустройства. Одним из перспективных методов создания поверхностных и



объемных наноструктур является использование импульсных лазерных источников, сфокусированных на поверхности при помощи дальне- и ближнепольных оптических элементов. За последние годы при помощи УКИ было продемонстрировано, что на поверхности металлов при помощи дальнепольной оптики можно создавать единичные кратеры субмикронного размера [Pronko 1995], наноострия (nanojets) и нановыступы (nanobumps) [Nakata 2007, Kuznetsov 2012], а при помощи нанолокализации излучения с использованием ближнепольных зондов – нанократеры [Nolte 1999]. Стоит отметить, что возможно формирование комбинированных наноструктур, например нановыступа с наноострием и наноклапелей на вершине [Kuznetsov 2012], а также наноострия на заранее литографически созданной наноструктуре [Valev 2012]. При помощи «длинных» лазерных импульсов были получены только субмикронные металлические острия [Moening 2009] и отдельные микроострия на кремнии [Georgiev 2004].

Примечательной особенностью металлического наноострия является его способность локального усиления ЭМ поля за счет «эффекта громоотвода». Однако наличие наноразмерного пьедестала (nanobump) под ней не способствует улучшению данного эффекта и едва ли является полезным. В результате, до сих пор не сообщалось о создании комбинированных наноструктур, в которых отдельные их элементы демонстрировали бы улучшение функциональных свойств целой наноструктуры.

В работе [Ivanov 2008] формирование нановыступов получило удовлетворительное объяснение за счет лазерно-индуцированной генерации волн сжатия и растяжения, приводящей к отслаиванию тонкой пленки от подложки. Однако физический механизм формирования лазерно-индуцированных наноострий остается темой дискуссий, и относится различными авторами к таким эффектам как эффект гидродинамического течения в расплавленной оболочке nanobump [Kuznetsov 2012], эффект давления паров испарения [Nakata 2007], а также к пластической деформации в отлетающей от подложки расплавленной тонкой пленки [Meshcheryakov 2006]. К тому же невыясненной остается роль длительности лазерного импульса, варьирующаяся от  $ns$  [Moening 2009] и  $ps$  [Nakata 2007] вплоть до  $fs$  [Kuznetsov 2012]. Хотя всеми авторами отмечается важность наличия тонкой металлической пленки для возникновения на ней наноострия.

#### *1.2.2.д. Формирование массивов поверхностных наноструктур*

После воздействия единичного УКИ обнаруживается деформирование изначально ровной поверхности [Ашитков 2012]. Механизмом его формирования являются деформации расплавленного слоя подповерхностными кавитационными пузырьками из-за неоднородности

силы торможения в плоскости поверхности. Кавитация обусловлена растяжением вещества, возникающим при расширении нагретой мишени. Она аналогична известному явлению кавитационного "откола" в жидкости, если не принимать во внимание громадную разницу в пространственно-временных масштабах между обычными генераторами откола и фемтосекундным нагревом. Именно эта разница не позволяет обычной кавитации оставлять хоть какой-нибудь морфологический след на внешней свободной поверхности [Жаховский 2008].

Интересной возможностью создания наноразмерных непериодических ПС под действием УКИ является использование жидкости в качестве прозрачной контактирующей с поверхностью среды во время ее облучения. Механизм формирования таких ПС, по-видимому, является следующим. При субнаносекундной длительности лазерных импульсов оставшийся на поверхности мишени расплав быстро остывает вследствие теплоотвода в подложку. До своего застывания он испытывает давление паров жидкости, в которой находится мишень и, следовательно, может перемещаться вдоль и поперек поверхности мишени. В таких условиях вязкое взаимодействие паров с ванной расплава мишени может приводить к развитию целого ряда неустойчивостей, таких, как неустойчивость Кельвина - Гельмгольца, Рэлея - Тейлора или Рихтмайера - Мешкова [Ландау 1988].

Для коротких и ультракоротких лазерных импульсов вблизи порога плавления мишени толщина расплава мала и составляет лишь десятки нанометров. Соответственно, остающиеся структуры также малы, и их поперечные размеры по порядку величины близки к толщине расплава. Таким образом, речь идет о самоорганизующихся наноструктурах (НС). Их размеры не зависят от длины волны, зато их поверхностная плотность зависит от числа лазерных импульсов, плотности лазерной энергии, и временной задержки между двумя импульсами [Бармина 2010, Barmina 2012]. При длительности лазерного импульса больше 1 нс формирование такого рода НС экспериментально не наблюдалось. По-видимому, это связано с действием сил поверхностного натяжения расплава, стремящихся сгладить неоднородности поверхности малого радиуса кривизны.

### **1.3 Применение поверхностных нано- и микроструктур, сформированных при помощи УКИ в однопучковой схеме.**

Ввиду того, что ППС фактически является дифракционной решеткой для длин волн света меньших или порядка ее периода, она способна разлагать свет на угловые компоненты. В работе [Dusser 2010] была реализована схема создания цветowych изображений на поверхности стали на основе однопучкового многоимпульсного воздействия УКИ. Исследована также

зависимость постоянных оптических свойств облученной поверхности различных металлов от режимов воздействия на них УКИ. Показано, что за счет формирования разупорядоченной наноструктуры, удастся либо увеличить коэффициент поглощения вплоть до 100% – черный окрас, либо придать поверхности металла желтоватый оттенок [Vorobyev 2008, Заведеев 2006]. При помощи наносекундных лазерных импульсов можно достигать довольно сильного зачернения поверхности только путем записи микроструктур [Zuev 2011]

В том случае, когда период ППС значительно меньше длины волны падающего слабоинтенсивного света, при определенных параметрах профиля ППС происходит эффект просветления поверхности [Raguin 1993]. В работе [Корольков 2011] продемонстрировано просветление поверхности полимера путем репликации горячим тиснением от никелевого штампа с записанной на нем тем же способом ППС.

Развитая поверхность вольфрамовой нити после записи на ней ППС, покрытых разупорядоченной наношероховатостью, способствовала увеличению яркости ламп накаливания [Корольков 2011]. Подобный тип ППС с наношероховатостью на поверхности платины (Pt) способствовал усилению фотоэмиссии электронов, возбужденных при помощи УКИ, на порядок [Hwang 2009]. А ППС с развитым нанорельефом на вольфрамовых катодах в электронных трубках приводит к их большей долговечности и уменьшению эффективной работы выхода до 8 % [Barmina 2012].

Отдельный интерес для задачи детектирования сверхмалых концентраций органических соединений представляет создание наноструктурированных подложек, демонстрирующих гигантское комбинационное рассеяние (ГКР). Показано, что на золотой подложке с лазерно-индуцированными в жидкости поверхностными разупорядоченными наноструктурами наблюдается эффект ГКР от осажденных органических соединений с фактором усиления порядка  $10^4$  [Truong 2007].

В силу того, что микроструктуры на поверхности металлов и полупроводников, сформированные под действием УКИ в режиме сканирования, демонстрируют высокую поглощательную способность, возможно их применение как для создания высокочувствительных кремниевых ИК-фотодетекторов («черный кремний») [Crouch 2004], так и для использования в солнечных батареях [Halbwaх 2008]). Формирование ППС поверх микроконусов – комбинированной топологии – на поверхности медицинских сплавов открывает возможности использования фемтосекундного лазерного структурирования поверхности для повышения биосовместимости медицинских имплантов [Jonin 2013 a], а также задач микробиологии [Truong 2010]

#### 1.4. Сравнение метода формирования лазерно-индуцированных поверхностных нано- и микроструктур с литографическими методами

Безусловно, для задач, требующих *наивысшего* качества микро- и наноструктур, как правило, используются методы литографии при помощи сфокусированных пучков частиц (фотонов, электронов, атомов или ионов), нередко дополненные методом химического травления. При всех достоинствах, указанный метод формирования ПС в случае использования ионов и электронов требует использования вакуумной камеры, существенно ограничивающей производительность, а в случае использования остросфокусированного излучения УФ диапазона необходимо использование масок и дополнительных химических травителей. Высокая стоимость используемого оборудования в описанных методах также ограничивает их массовое использование.

Представляет особый интерес для записи ПС использование лазерного излучения в таких схемах записи, где либо происходит интерференция на поверхности образца многих когерентных лазерных пучков, либо облучение упорядоченно расположенных на поверхности микролинз (диэлектрических микросфер). Первая схема требует высокой стабильности образца и синхронизации лазерных пучков. Вторая схема ставит высокие требования к качеству и упорядоченности массива микролинз для записи ПС, а также едва ли применима в промышленных масштабах.

С точки зрения высокой производительности наиболее перспективным методом формирования ПС является *самопроизвольное* распределение вещества поверхности на больших участках под действием либо химически активных веществ, либо интенсивных потоков частиц (электронов, ионов или фотонов). Этот метод, как правило, используется для создания относительно больших массивов нано- и микроструктур за короткое время. Электронные, атомные и ионные источники отличаются необходимостью работы в вакууме и относительно высокой стоимостью используемого оборудования, поэтому наиболее экономичный вариант – использование лазерного излучения. Схема данного метода включает в себя лишь лазер, регуляторы энергии, фокусирующую линзу и подвижный держатель образца. Это позволяет говорить о его высокой производительности и относительно низкой стоимости [Завестовская 2010].

Как было показано выше, использование именно УКИ в однопучковой схеме позволяет создавать широчайший набор различных поверхностных нано- и микроструктур, а качество получаемых ПС является достаточным для ряда применений. Таким образом, исследуемый в данной диссертационной работе метод записи ПС является одним из наиболее перспективных.

## Выводы по главе 1

В представленном обзоре литературы по вопросу записи лазерно-индуцированных поверхностных нано- и микроструктур представлена актуальность данного направления для современных нано- и микротехнологий. Однако не меньшую важность имеет и научная сторона данной тематики. Проведено сравнение двух основных режимов воздействия лазерными импульсами на поверхность твердого тела – когда длительность импульса больше характерных времен электрон-фононной релаксации и меньше его. Показаны следующие основные различия у двух указанных режимов формирования ПС: 1) возможность наномасштабного нагрева и удаления вещества с поверхности под действием УКИ, а также генерация мощных волн давления, что позволяет создавать новые типы нано- и микроструктур; 2) протекание различных процессов (плавление, испарение, возбуждение капиллярных или акустических поверхностных волн) *во время* «длинного» импульса, что существенно влияет на характер распределения ЭМ поля на поверхности; 3) поглощение УКИ способно существенно менять сверхбыстрые оптические свойства поверхности без повреждения материала, что важно для возможности возбуждения ПЭВ на полупроводниках и диэлектриках.

Забегая вперед, важно заметить, что исходя из результатов представленной диссертационной работы, не все типы лазерно-индуцированных ПС, возникающих под действием УКИ, были ранее обнаружены. Это свидетельствует о том, что многие механизмы формирования различных типов ПС под действием УКИ остаются до сих пор непонятыми. Стоит еще раз подчеркнуть сложность теоретического описания процессов формирования ПС под действием УКИ, которая обусловлена чрезвычайной вычислительной сложностью расчета всей совокупности нестационарных процессов (фотовозбуждение, нагрев, возбуждение мощных волн давления, плавление, абляция, остывание), протекающих на относительно больших временных ( $t \sim 1$  фс – 1 нс) и пространственных ( $S \times h > 10^1$  мкм<sup>2</sup>  $\times$   $10^0$  мкм) масштабах. К тому же по поводу протекания каждой стадии взаимодействия УКИ с поверхностью и дальнейшей эволюции нагретой области до сих пор ведутся дискуссии.

В связи с вышесказанным, в данной области наиболее важными научными проблемами являются следующие:

1) До сих пор не проводилось комплексного исследования влияния на геометрические характеристики рельефа различных материалов всей совокупности таких лазерных параметров как длина волны, число импульсов, плотность энергии, угол падения и поляризация УКИ. Также не исследовано влияние указанных параметров на пространственное распределение химических элементов в приповерхностном слое возникающих ПС у многокомпонентных материалов.

2) Из-за противоречивости опубликованных на сегодняшний день экспериментальных данных исследования формирования различных типов ПС под действием УКИ, слабо развито понимание основных физических процессов, приводящих к возникновению того или иного типа ПС.

3) Разработка применений различных типов ПС, записанных под действием УКИ, ограничена из-за недостаточного понимания физических механизмов их формирования, так как использовались не все возможности управления свойствами поверхности.

## Глава 2. Техника эксперимента.

### 2.1 Лазерные системы

В экспериментах использовалось линейно поляризованное излучение основной частоты (центральная длина волны  $\lambda \approx 744$  нм, ширина на полувывсоте  $\approx 12$  нм) фемтосекундной Ti:sapphire лазерной системы (Авеста Проект) в TEM<sub>00</sub> моде (размер пучка на уровне  $W_{1/e} \approx 8$  мм) с длительностью импульсов  $\tau_{las}$  (FWHM)  $100 \pm 10$  фс (перед линзой), энергией до 6 мДж и частотой следования 10 Гц.

Общая схема измерения и контроля лазерных параметров изображена на Рис. 2.1. Профиль пучка (Рис. 2.2а) измерялся с использованием измерителя профиля (Ophir). Угловая расходимость пучка порядка  $10^{-4}$  рад. Спектр импульсов (Рис. 2.2б) измерялся при помощи спектрометра ASP-150 (Авеста Проект), а длительность (Рис. 2.2г) – при помощи автокоррелятора AA-20DD (Авеста Проект). Энергия лазерных импульсов регулировалась с помощью отражательного поляризационного ослабителя (Авеста Проект), измерялась калориметром (Ophir) с точностью  $\Delta E/E = 5\%$  и контролировалась (Рис. 2.2в) с помощью калиброванного фотодиода DET-210 (Thorlab), засвечиваемого слабым бликом через поворотное диэлектрическое зеркало (Рис. 2.1). Для получения третьей гармоники основной частоты использовался генератор третьей гармоники ATsG800 на кристалле бората бария (Авеста Проект).

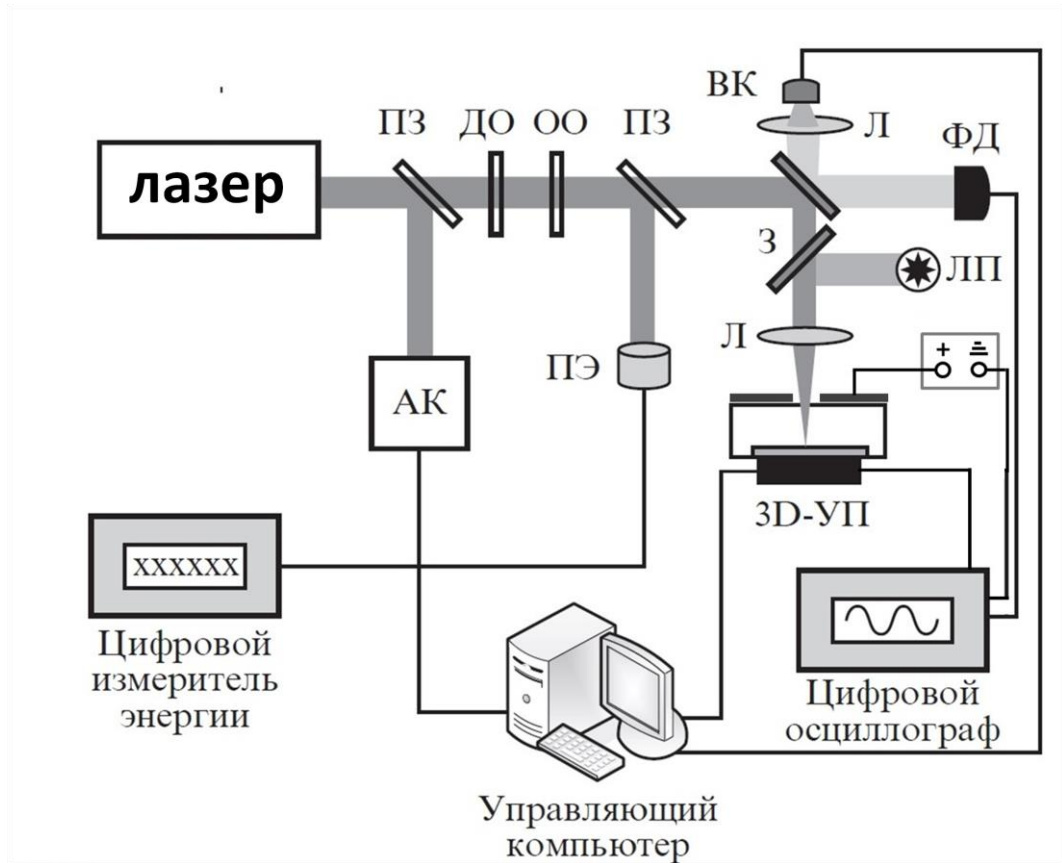


Рис. 2.1. На рисунке показана экспериментальная установка для нано- и микроstructuring поверхностей и измерения электронной эмиссии. ПЗ – полупрозрачное зеркало; ДО, ОО – дифракционный и отражательный ослабители; АК – автокоррелятор; ФД – фотодиод; ВК – видеокамера; ПЭ – термоэлектрический измеритель энергии, З – зеркало; Л – линза; ЛП – лампа подсветки; 3D-УП – моторизованная трехмерно-подвижная управляемая подставка.



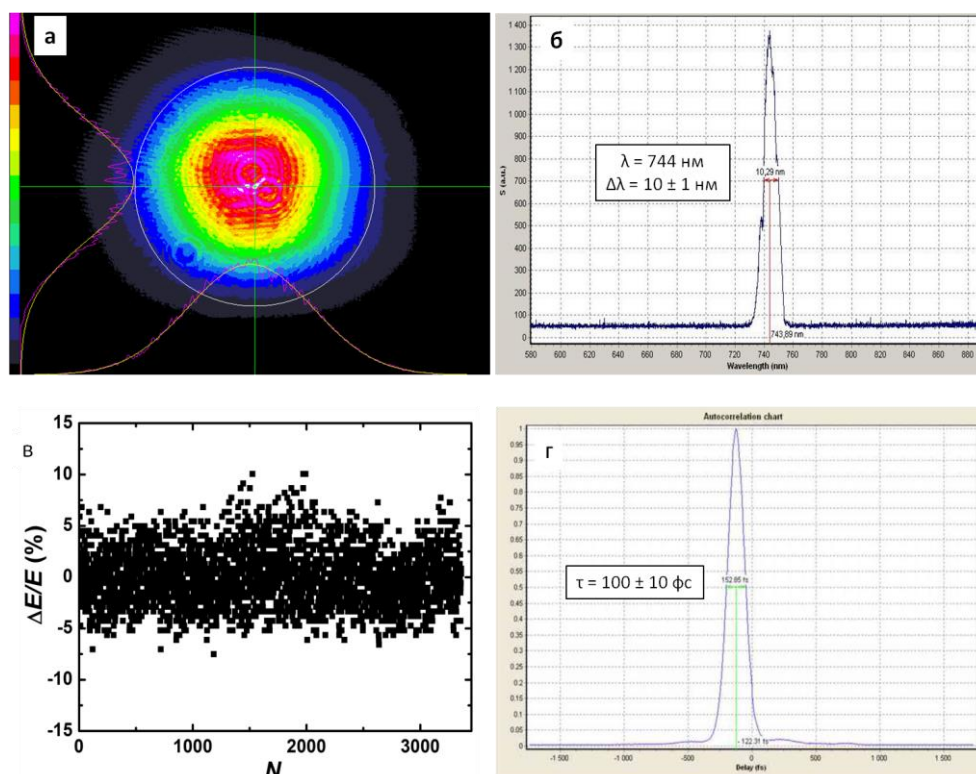


Рис. 2.2. Основные характеристики Ti:sapphire лазерной системы. Двухмерное пространственное распределение лазерного пучка (а), спектр излучения (б), колебания энергии от импульса к импульсу относительно ее среднего значения (в) и длительность УКИ (г) непосредственно перед фокусирующей линзой.

В экспериментах по определению зависимости значения периода ППС от длины волны лазерного излучения также использовался волоконный (активное волокно допировано ионами иттербия) фемтосекундный лазер (Amplitude Systemes), генерирующий УКИ на длине волны  $\lambda \approx 1030$  нм (Рис. 2.3б), длительностью около 320 фс (Рис. 2.3г), максимальной энергией до 10 мкДж на частоте следования 0.5 МГц. При помощи генератора второй гармоники производилось преобразование длины волны лазера в 515 нм с максимальной энергией 4 мкДж в импульсе. Пространственное распределение на выходе из одномодового волокна соответствовало  $TEM_{00}$  моде (Рис. 2.3а). Изменение частоты следования импульсов выполнялось в диапазоне от 1 Гц до 2 МГц, а управление энергией в УКИ осуществлялось в диапазоне значений от 0 до 10 мкДж (минимальный шаг 1 нДж) при помощи встроенного в лазер электрооптического модулятора. Зависимость выходной средней мощности от времени работы и температуры окружающей среды показана на Рис. 2.3в.

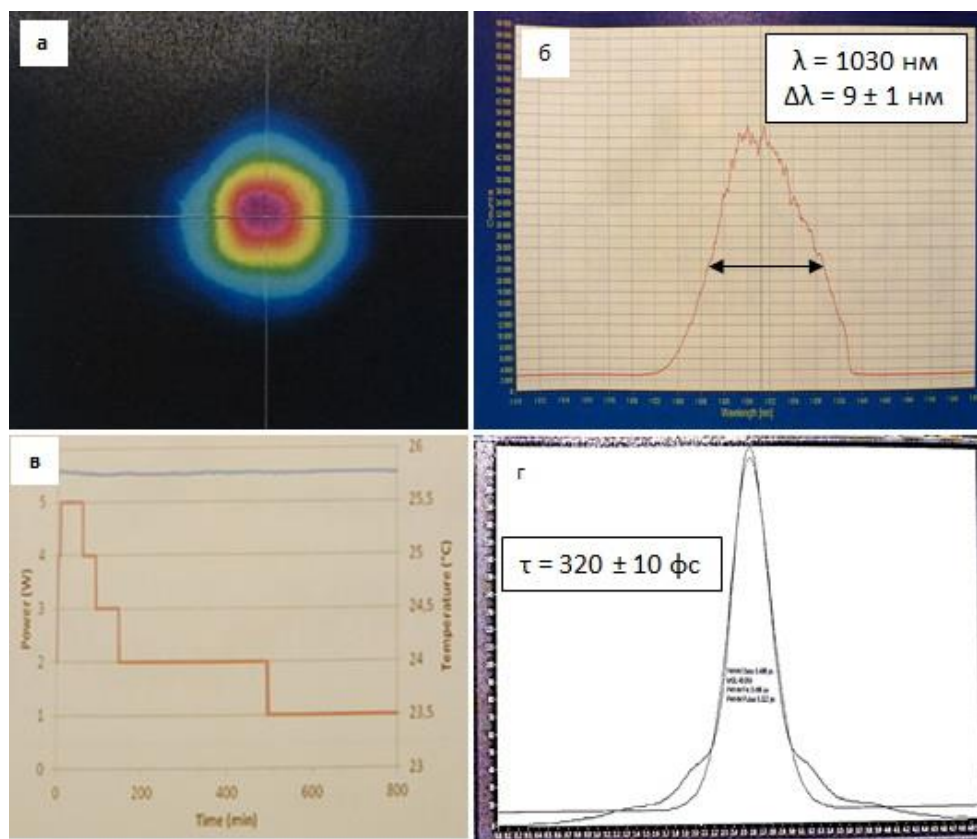


Рис. 2.3. Основные характеристики волоконной лазерной системы Двухмерное пространственное распределение лазерного пучка (а), спектр излучения (б), изменение средней мощности излучения (синяя линия, левая ось) со временем при меняющейся температуре (красная линия, правая ось) (в) и длительность УКИ (г) непосредственно перед фокусирующей линзой.

## 2.2. Схема проведения экспериментов по лазерной обработке поверхности

Формирование поверхностных нано- и микроструктур проводилось при помощи фокусирующего лазерное излучение сферических стеклянных и кварцевых линз с различными фокусными расстояниями (3.5 – 20 см) и толщинами (3 – 7 мм). Увеличение длительности УКИ (100 фс) за счет дисперсии групповых скоростей при прохождении в используемых линзах не превышает нескольких фемтосекунд [Ахманов 1988]. Поверхность образца всегда располагалась на таком расстоянии между фокусирующей линзой и ее фокальной плоскостью, чтобы исключить формирования воздушной плазмы возле поверхности, а также существенного изменения длительности УКИ.

В процессе лазерной обработки образцы размещались на моторизированной трехмерно-подвижной платформе с шаговыми двигателями (Standa), управляемой при помощи

персонального компьютера и способной двигаться со скоростью в диапазоне от 1.25 мкм/с до 6250 мкм/с с минимальным шагом перемещения 0.16 мкм. Облучение образцов производилось как в стационарном режиме, так и в режиме сканирования.

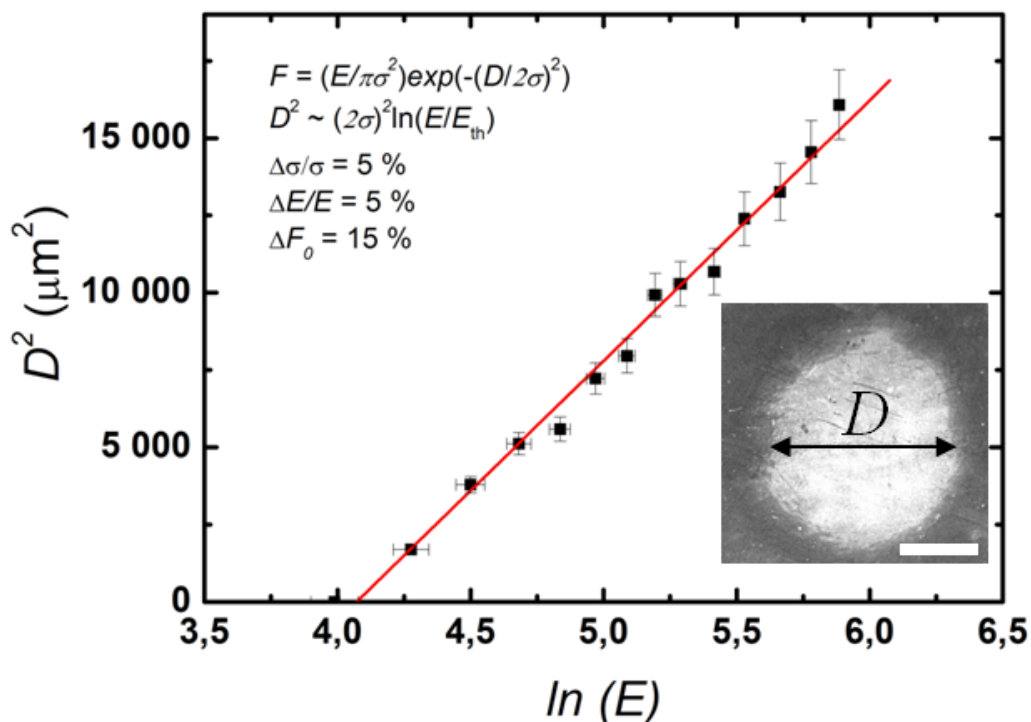


Рис. 2.4. Зависимость квадрата диаметра одноимпульсного повреждения поверхности титана от энергии УКИ (точки) и ее аппроксимация функцией гаусса (красная линия). На вставке показан типичный вид одноимпульсного лазерного повреждения поверхности титана. Белая метка на вставке соответствует масштабу 50 мкм. В левом верхнем углу даны относительные погрешности определения радиуса пятна  $\sigma$  по уровню  $1/e$ , энергии  $E$  в УКИ, а также пиковой плотности энергии  $F_0 = E/\pi\sigma^2$ .

Из-за того, что образец размещался не в фокальной плоскости линзы, а в различных положениях относительно нее, а также возможного влияния эффекта самофокусировки в оптических элементах при высоких значениях энергии в УКИ, затруднительно измерять профиль пучка непосредственно в зоне воздействия при помощи ПЗС-матрицы. Определение размера сфокусированного пучка УКИ в плоскости взаимодействия с поверхностью образцов для каждого отдельного эксперимента производилось при помощи измерения диаметров одноимпульсных повреждений поверхности различных материалов, сформированных при различных энергиях УКИ. Из-за наличия пороговой плотности энергии  $F_{th}$  для повреждения различных материалов лазерным импульсом и гауссового пространственного распределения

локальной плотности энергии в импульсе  $F(r) = (E/\pi\sigma^2)\exp(-r^2/\sigma^2)$ , где  $\sigma$  – радиус сфокусированного пучка на поверхности образца, можно представить зависимость значения диаметра повреждения поверхности  $D^2$  от энергии в импульсе  $E$  в виде линейной функции, если ось ординат представляет  $D^2$ , а ось абсцисс –  $\ln(E)$  [Liu 1982]. В тексте диссертации используется также понятие пиковой плотности энергии  $F_0 = E/\pi\sigma^2$ , когда необходима не характеристика физических процессов, происходящих на поверхности, а определение режима воздействия.

Точность определения радиуса пятна по уровню  $1/e$  в области воздействия при помощи указанного метода не хуже чем  $\Delta\sigma/\sigma = 5\%$  (Рис. 2.4), что вместе с точностью измерения энергии  $\Delta E/E = 5\%$  (Рис. 2.2в) дает точность в определении пиковой плотности энергии в импульсе не хуже  $\Delta F/F = 15\%$ .

### 2.3. Методы исследования полученных образцов

Рельеф поверхности полученных образцов изучался при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, JEOL 7001F), оптического микроскопа (ОМ, Altami) с встроенной ПЗС-матрицей и атомно-силового микроскопа (АСМ, Nano DST). Полученные СЭМ-изображения анализировались при помощи программ для двумерного быстрого Фурье-преобразования (ImageJ и ScnImage). Химические свойства поверхности с наномасштабным пространственным разрешением изучались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) при помощи дополнительного детектора (Oxford Instr.), встроенного в СЭМ. Эксперименты по измерению пропускания полупроводника в ИК диапазоне проводились при помощи Фурье-спектрофотометра AF-3.

### 2.4. Схема для измерения электронной (термо)фотоэмиссии под действием УКИ на поверхность

Для измерения тока фотоэлектронов, индуцированных УКИ с поверхности, образец помещался на подсоединенную к цифровому осциллографу (Tektronix) подвижную алюминиевую подставку, а в качестве экстрагирующего электроны анода выступала другая алюминиевая пластина (на расстоянии 1 мм от поверхности образца) с приложенным к ней положительным напряжением 150 В [Ионин 2012]. Лазерное излучение фокусировалось при помощи линзы с фокусным расстоянием 11 см, проходило сквозь 2 мм отверстие в аноде и падало по нормали на поверхность образца (схема на Рис. 2.1).

Измерения проводились в атмосферном воздухе. Покинувшие поверхность электроны в данных условиях захватывались молекулами кислорода за время порядка наносекунд, и затем в течение миллисекунд заряженные ионы медленно двигались к аноду под приложенным напряжением. Индуцируемый данным движением ток отображения в образце регистрировался на осциллографе с мегаомным сопротивлением на входе. Регистрируемые сигналы электронной эмиссии в диапазоне плотностей энергии УКИ  $F \sim 0.5 - 1 \text{ Дж/см}^2$  (где исследуется усиления эмиссии от наноструктур в главе 5) превышали уровень шумов на один-два порядка.

Преимуществом данной схемы является то, что малая длина свободного пробега электронов в атмосферном воздухе ( $\sim 1 \text{ мкм}$ ) не позволяет развиваться вторичной электронной эмиссии при используемых внешних ускоряющих электрических полях порядка  $\sim 1 \text{ кВ/см}$ . Такие поля устраняют эффект объемного заряда даже от интенсивной электронной эмиссии при плотностях энергии УКИ около нескольких  $\text{Дж/см}^2$ , в то время как с использованием высокого вакуума плотности энергии ограничены значениями десятков  $\text{мДж/см}^2$ .

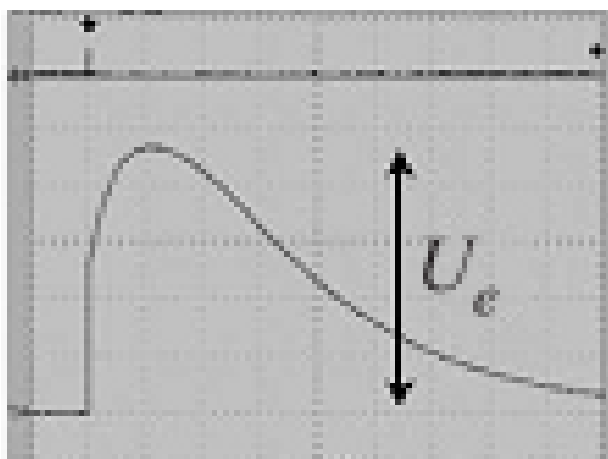


Рис. 2.5. Характерный вид сигнала на осциллографе при измерении электронной эмиссии.

## 2.5. Погрешности измерений

Таблица 2. Пределы измерений значений основных измеряемых физических величин

Величина	Диапазон значений	Предел измерения
Латеральный размер ПС (период, диаметр и т.д.)	$50 - 10^4$ нм	ОМ: $> 1$ мкм СЭМ: $> 10$ нм АСМ: $> 1$ нм
Вертикальный размер ПС (высота)	$10^1 - 10^4$ нм	СЭМ (угол обзора $> 40^\circ$ ): $> 50$ нм АСМ: $> 1$ нм
Содержание химического элемента в составе приповерхностного слоя материала	$0 - 100$ %	$> 0.5$ %
Энергия в одном УКИ	$10^{-2} - 6 \cdot 10^3$ мкДж	$> 1$ нДж
Длительность УКИ	$100 - 320$ фс	$> 5$ фс
Центральная длина волны УКИ	1030, 744, 515, 248 нм	$> 0.1$ нм

## 2.6. Образцы и материалы для исследований

В качестве образцов использовался широкий круг материалов: пластины монокристаллического кремния толщиной 400 мкм с поверхностью оптического качества, пластины монокристаллического арсенида галлия толщиной 2 мм с поверхностью оптического качества, титановая фольга толщиной 55 мкм с механически полированной поверхностью, пластины алюминия толщиной 2 мм с механически полированной поверхностью, а также образцы неполированной меди толщиной 1 мм. Перед облучением все образцы проходили очистку в ультразвуковой ванне с поверхностно активным веществом и затем ополаскивались деионизованной водой.

Выбор материалов обусловлен их важностью для технологий, так как кремний и арсенид галлия – основные материалы микроэлектроники и ИК-оптики, а алюминий, медь и титан – основные конструкционные материалы, используемые также в медицине и оптике.

## 2.7. Численный метод решения волнового уравнения для электромагнитного поля

В данной работе используется метод конечных элементов (finite element method или FEM-метод) [Monk 2003], реализуемый в программном пакете COMSOL. FEM-метод более удобен при решении задач моделирования взаимодействия ЭМ волны с крупными массивами микро- и наноструктур. Это обусловлено тем, что область пространства, в которой ищется решение уравнений Максвелла (волнового уравнения), разбивается на конечное количество подобластей (элементов), размерами которых можно управлять в зависимости от необходимой точности дискретизации пространства возле различных объектов в расчетной области. В каждом из элементов выбирается вид аппроксимирующей функции, в нашем случае это полином второй степени. Вне своего элемента аппроксимирующая функция равна нулю. Значения функций на границах элементов (в узлах) являются решением задачи и заранее неизвестны. Коэффициенты аппроксимирующих функций обычно ищутся из условия равенства значения соседних функций на границах между элементами (в узлах). Затем эти коэффициенты выражаются через значения функций в узлах элементов. Составляется система линейных алгебраических уравнений. Количество уравнений равно количеству неизвестных значений в узлах, на которых ищется решение исходной системы, и прямо пропорционально количеству элементов. Идея метода конечных элементов заключается в том, что минимизация функционала вариационной задачи осуществляется на совокупности функций, каждая из которых определена на своей подобласти.

### Глава 3. Формирование периодических поверхностных структур

Как видно из обзора литературы, до сих пор ведется дискуссия по поводу механизма формирования ППС под действием УКИ. Действительно, помимо сложной физики одноимпульсного взаимодействия УКИ с поверхностью, существует ряд малоизученных процессов (накопление точечных дефектов, полостей, аморфизация и т.д.), происходящих при многоимпульсном ( $N > 10^2$ ) воздействии и способных приводить к возникновению мелкомасштабных ППС. Ниже будет показано, что за формирование ППС в режиме относительно небольшого числа импульсов ( $N < 10^2$ ) отвечает так называемый «интерференционный» механизм, который предполагает возбуждение ПЭВ.

Все результаты данной главы получены, главным образом, при помощи УКИ с длинами волн  $\lambda = 744$  нм и 248 нм. Однако для определения зависимости периода ППС от длины волны также использовались УКИ с длинами волн  $\lambda = 1030$  нм и 515 нм.

#### 3.1. Интерференция ПЭВ с падающим излучением. Неоднородное вложение энергии.

В данном разделе представлен ряд доказательств интерференционной модели формирования ППС под действием УКИ. Подтверждение возможности возбуждения ПЭВ под действием УКИ на полупроводниках и металлах необходимо для понимания не только процесса формирования околволновых ППС, но и ППНС, а также других типов структур (например, описанных в главах 4 и 5).

##### *3.1.1. Основные доказательства интерференционного механизма формирования ППС в режиме воздействия УКИ*

Как видно из рисунка 3.1.1.1, ориентация околволновых ППС, сформированных на полупроводниках (Рис. 3.1.1.1а) и металлах (Рис. 3.1.1.1б) под действием УКИ, *всегда* перпендикулярна линейной поляризации лазерного поля. Во всех работах, посвященных ППС, возникающих под действием УКИ на металлах и полупроводниках наблюдалась такая же ориентация околволновых ППС (см. Гл.1). Поперечная ориентация ППС наблюдается только для тех случаев, когда период ППС либо в несколько раз больше (Гл. 3.2.1), либо в несколько раз меньше (Гл. 3.2.2) длины волны лазера.



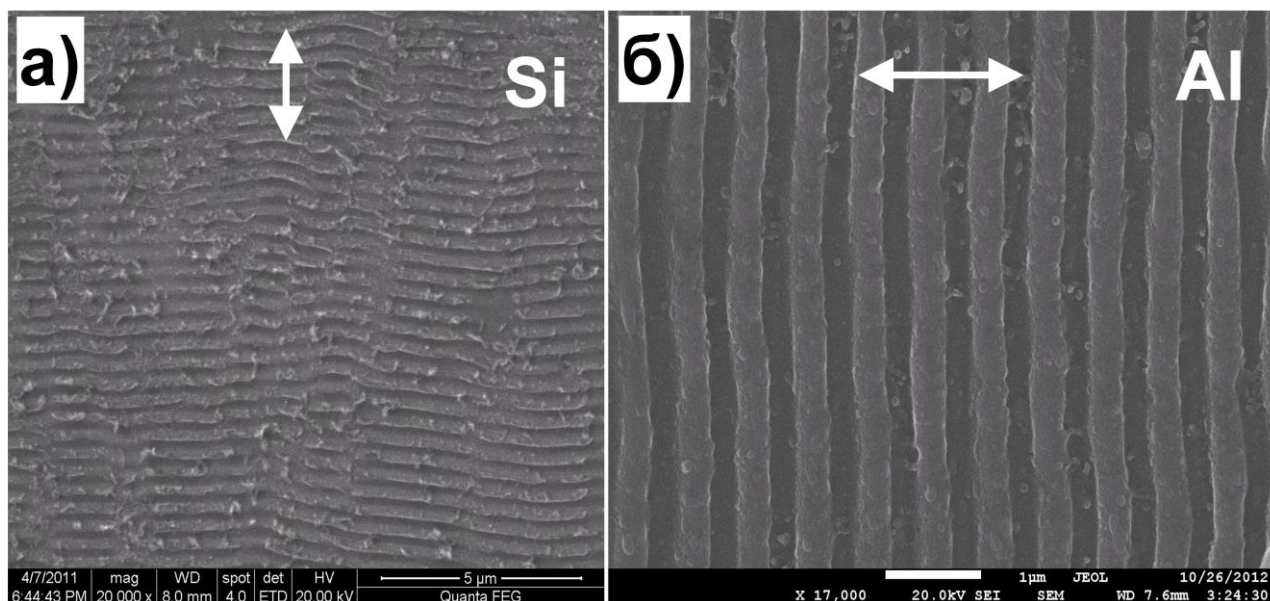


Рис. 3.1.1.1. СЭМ изображения ППС на кремнии (а) и алюминии (б), сформированных под действием ИК УКИ с длиной волны 744 нм.

Другим важным с точки зрения понимания механизма формирования является исследование зависимости периода ППС от длины волны УКИ. Например, для эффектов, связанных с самоорганизацией, длина волны, как правило, не играет существенной роли для масштаба возникающего рельефа [Emel'yanov 1992, Varlamova 2006]. Однако на рисунке 3.1.1.2. видно, что период ППС  $\Lambda$ , возникающих на поверхности титана под действием УКИ с различными длинами волн и  $N \sim 10 - 10^3$ , коррелирует с линейной зависимостью от длины волны  $\lambda$ . Подобная линейная зависимость периода от длины волны наблюдалась также на кремнии и алюминии.

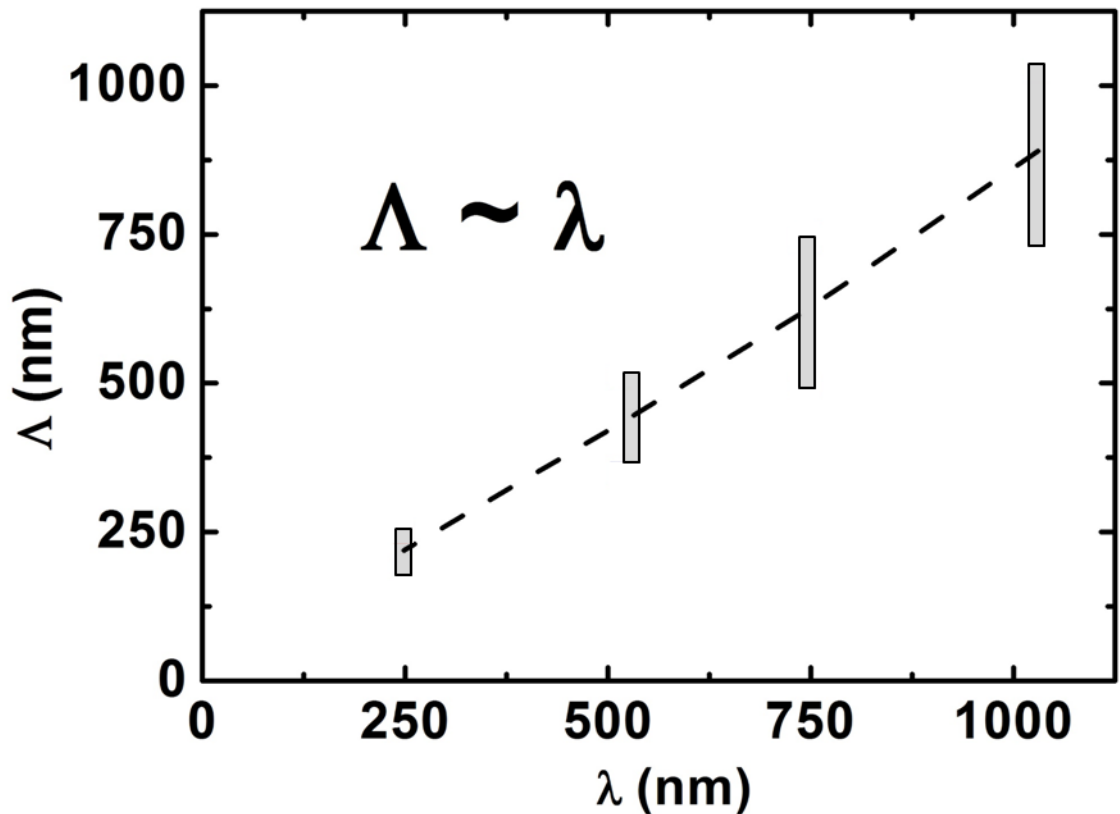


Рис. 3.1.1.2. Зависимость периода ППС на поверхности титана от длины волны УКИ при  $F > 0.15$  Дж/см<sup>2</sup>. Серые прямоугольники указывают на полученные диапазоны экспериментальных значений. Пунктирная линия – средние значения между максимальными и минимальными значениями.

На рисунке 3.1.1.1 ППС имеют однородный вид на относительно больших участках поверхности, так как они сформированы после воздействия нескольких десятков УКИ. Однако важным вопросом является то, какой вид имеют ППС на начальном этапе своего формирования, то есть при  $N < 10$ . А именно, происходит ли рост с самого начала однородно по всей области воздействия (что характерно для механизма самоорганизации) или формирование ППС – это процесс, инициируемый от некоторых локальных областей (начальных или индуцированных неоднородностей поверхности)? На рисунке 3.1.1.3. показано, что при облучении поверхности кремния с такими нано-неоднородностями одиночным УКИ с плотностью энергии  $F = 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> под углом падения  $\theta_p = 15^\circ$ , наблюдается неоднородная картина повреждения. В частности, видно множество субмикронных точечных микроуглублений (на них указывают черные стрелки), от которых расходятся волнообразные структуры.

Наблюдающаяся картина расположения периодических структур коррелирует с распределением поля вокруг диполя, излучающего ПЭВ [Novotny 2012]. Причиной их

формирования является интерференция за время одного импульса между падающей волной света и возбуждаемой ею ПЭВ. Причем ввиду того, что ПЭВ – ТМ-волна, периодические структуры ориентированы преимущественно поперек поляризации лазерного поля.

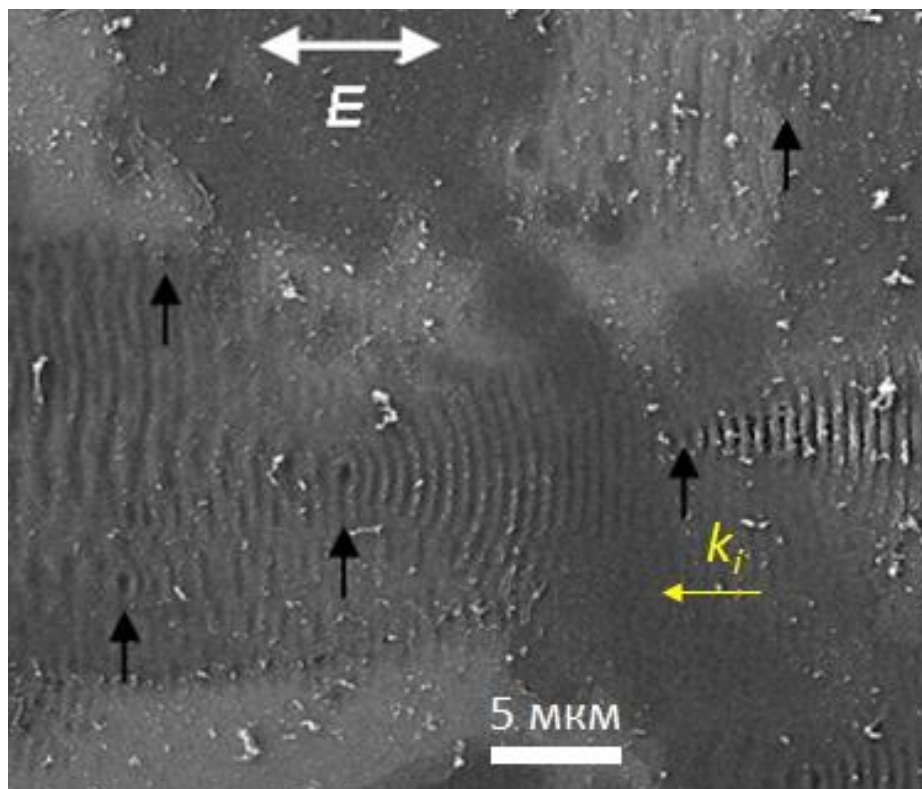


Рис. 3.1.1.3. СЭМ изображение участка поверхности кремния, облученной одиночным  $p$ -поляризованным УКИ с плотностью энергии  $F = 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> под углом падения  $\theta = 15^\circ$  и  $\lambda = 744$  нм. Белая двусторонняя стрелка указывает направление поляризации УКИ. Белая односторонняя стрелка указывает направление проекции волнового вектора падающего УКИ на поверхность образца. Черные стрелки указывают на места, где были точечные центры рассеяния.

Облучение под некоторым углом  $p$ -поляризованным УКИ выявило асимметрию возникающих периодических структур возле каждого центра рассеяния (Рис. 3.1.1.3). Ранее не отмечался такой асимметричный характер возникновения периодических структур при облучении под углом [Dufft 2009, Hwang 2010], так как исследовавшееся многоимпульсное воздействие приводит к полному покрытию периодическими структурами всех начальных поверхностных нанонеоднородностей. Такая асимметрия возникает вследствие наличия ненулевой проекции волнового вектора  $k_i = k_0 \cdot \sin\theta$  падающего излучения на поверхность и возбуждении ПЭВ, распространяющихся в противоположные направления и имеющие

волновой вектор  $k_{spp} = k_0 \cdot (\varepsilon/(\varepsilon+1))^{1/2}$ . Тогда волновое число  $k_{\pm}$  интерференционной картины на поверхности возле нанонеоднородности вдоль направления поляризации УКИ будет определяться из соотношения [Ахманов 1985, Yin 2004]

$$k_{\pm} = \pm k_{spp} + k_i. \quad (3.1)$$

Следовательно, период интерференционной картины  $\Lambda_{\pm} = 2\pi / k_{\pm}$  будет равен

$$\Lambda_{\pm} = \frac{\lambda}{\operatorname{Re} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \pm \sin \theta}}. \quad (3.2)$$

где  $\varepsilon_m$  – комплексная диэлектрическая проницаемость облученного материала,  $\varepsilon_d$  – комплексная диэлектрическая проницаемость прилегающего к поверхности диэлектрика (для воздуха  $\varepsilon_d = 1+i\cdot 0$ ). Действительно, наблюдаемые в наших экспериментах значения периодов  $\Lambda \approx 0.52 \pm 0.02$  мкм и  $0.94 \pm 0.02$  мкм согласуются с теоретическими оценками по формуле (3.2)  $\Lambda_+ = 0.56$  мкм и  $\Lambda_- = 0.91$  мкм при  $\varepsilon = -7 + 0.15i$  (для фотовозбужденного кремния при  $F \sim 0.2$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2012]),  $\theta = 15^\circ$  и  $\lambda = 744$  нм.

Для всех других углов падения УКИ впервые обнаружено расщепление на две ППС с разными периодами (Рис. 3.1.1.4) [Ionin 2012 b], которое может быть объяснено только через возбуждение ПЭВ. Ранее были получены только одиночные ветви на металлах [Hwang 2010] и диэлектриках [Dufft 2009] в многоимпульсных режимах ( $N > 10$ ), что не позволило идентифицировать расщепление решеток.

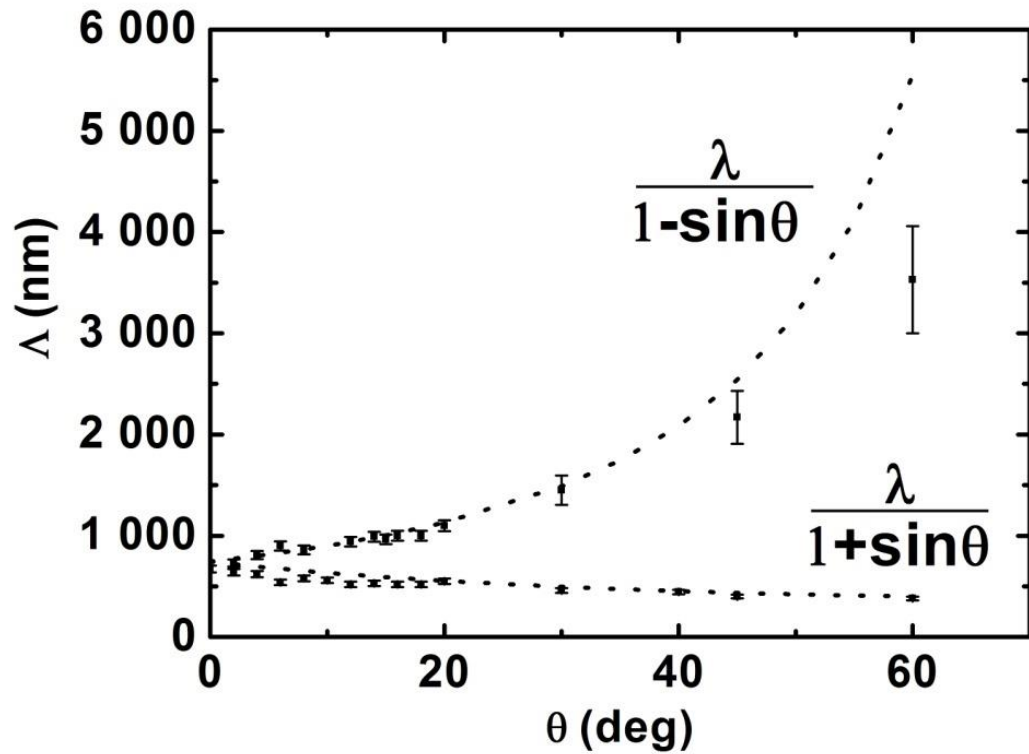


Рис. 3.1.1.4. Экспериментальная зависимость периода ППС на кремнии при различных углах падения  $p$ -поляризованных УКИ с  $\lambda = 744$  нм при условиях  $F \approx 0.27$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N < 10$  (черные точки), а также экспериментальная аппроксимация по формуле (3.2) пунктирными линиями.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных следует следующее:

1) околотоволновые ППС ориентированы преимущественно перпендикулярно линейной поляризации лазерного излучения, что говорит о возбуждении электромагнитных ТМ-волн вдоль поверхности, т.е. ПЭВ.

2) Период околотоволновых ППС прямо пропорционален длине волны лазерного излучения, что не согласуется с механизмами возникновения ППС за счет развития каких-либо неустойчивостей поверхности, а говорит об их интерференционной природе.

3) Период околотоволновых ППС существенно зависит от угла падения лазерного излучения и количественно объясняется интерференционной моделью.

Все указанные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что рассеяние мощного УКИ на поверхностных нанонеоднородностях полупроводников и металлов, действительно, приводит к возбуждению ПЭВ, интерференции их с УКИ и формированию ППС. Важным следствием этого процесса является эффект периодической химической модификации под действием УКИ, который возможен на многокомпонентных материалах и обсуждается в главе 6.

### 3.2. Зависимость характера ППС от плотности лазерной энергии

Как было показано в предыдущем разделе (3.1), зависимости характера рельефа ППС от длины волны, поляризации и угла падения довольно однозначны и хорошо согласуются с интерференционной моделью. В настоящем разделе исследуется зависимость параметров ППС от дозы облучения ( $F$  и  $N$ ), которая оказывается сложнее, так как, с одной стороны, плотность энергии и число импульсов при определенных условиях связаны между собой аккумулятивным эффектом, а с другой стороны, именно плотность энергии определяет механизм повреждения материала. Поэтому для обобщения и анализа накопленных экспериментальных данных проводится их разделение именно по отношению падающей плотности энергии в УКИ к минимальной плотности энергии, необходимой для начала макроскопического удаления вещества (абляции).

Стоит заранее оговорить, что в силу неоднородности вложения энергии на реальной поверхности с нанощероховатостями процесс абляции в околопороговом режиме, как правило, проходит локально, а не однородно по всей поверхности. Например, при возбуждении ПЭВ под действием УКИ с плотностью энергии несколько ниже порога абляции в максимумах интерференции ПЭВ-УКИ возможно локальное превышение порога абляции, что приводит к записи ППС. Поэтому, в данном разделе в качестве «порога», по которому будет происходить разделение режимов, будет выступать именно порог формирования ППС (порог локальной абляции).

#### 3.2.1 Плотность энергии выше порога формирования ППС

На рисунке Рис. 3.2.1.1 представлены три основных стадии преобразования рельефа поверхности кремния, облученной различным числом УКИ при фиксированной пиковой плотности энергии  $F_0 \approx 0.31$  Дж/см<sup>2</sup>: 1) одномерная околотоволновая решетка, 2) квазипериодические микроstructures, покрывающие ППС и 3) квазипериодическая микроstructure. Квазиупорядоченный характер (наличие характерного масштаба структуры) микроstructures виден из соответствующих им фурье-спектров (Рис. 3.2.1.1д,е), представляющих собой выраженные кольца.

При относительно небольших плотностях энергии  $F \approx 0.31$  Дж/см<sup>2</sup> и числе импульсов  $N \approx 100$  наблюдается образование ППС со средним периодом  $\Lambda \approx 550$  нм и средней толщиной выступов (гребней)  $\Delta \approx 290$  нм (Рис. 3.2.1.1а). На рисунке 3.2.1.1б отчетливо видно, как на уже сформировавшейся одномерной решетке образуются скопления переосажденного материала после абляции. Соответствующие пространственные Фурье-спектры поверхностей также

наглядно иллюстрируют переход от ППС к квазиупорядоченной микроструктуре, то есть переход от картины с узкими высокочастотными максимумами (Рис. 3.2.1.1г) к спектру с низкочастотным кольцом (Рис. 3.2.1.1е).

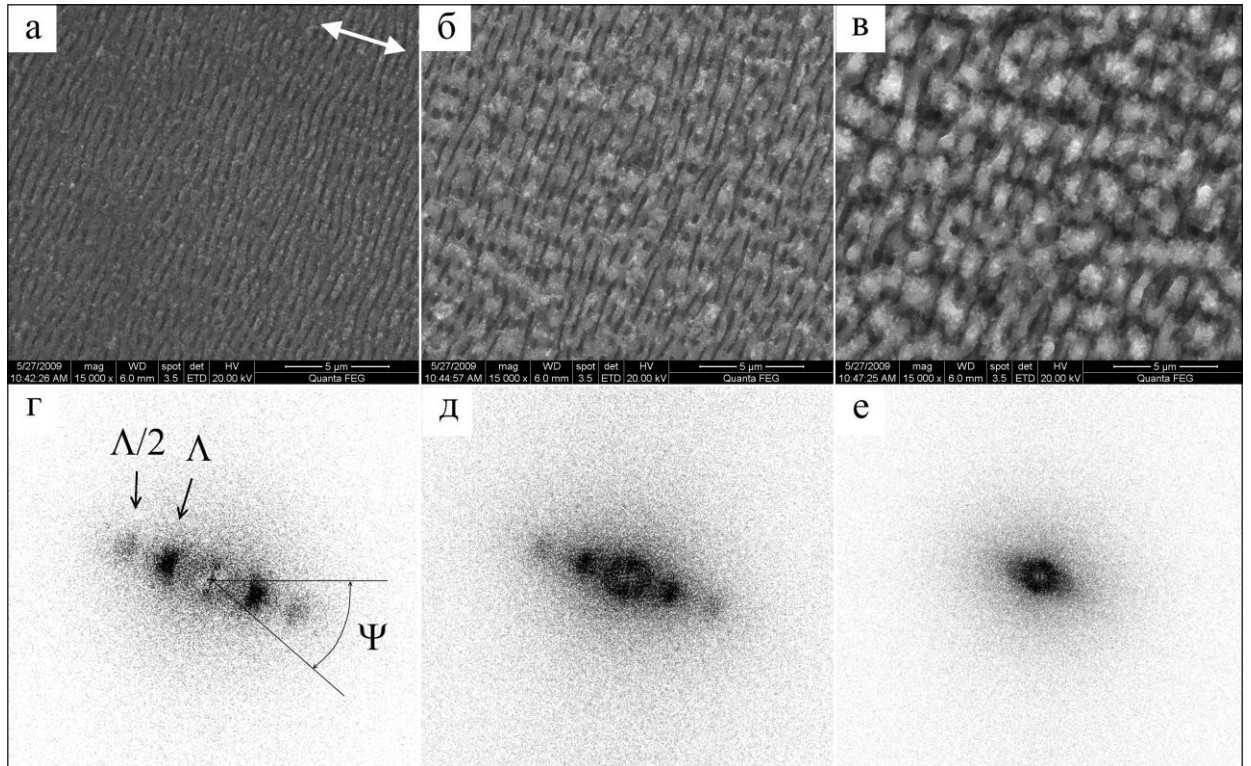


Рис. 3.2.1.1. СЭМ-снимки, на которых видна эволюция ППС (а), записанных на длине волны  $\lambda = 744$  нм, в микроструктуру (в) при увеличении числа упавших на поверхность кремния импульсов  $N$  (а) –  $N \approx 100$ , (б) – 300, (в) – 1000, при постоянной плотности энергии  $0.31$  Дж/см<sup>2</sup>. Стрелка указывает ориентацию вектора поляризации лазерного излучения. Двумерные пространственные Фурье-спектры, соответствующие снимкам (а-в), даны на рисунках (г-е). На рисунке (г) символ  $\Psi$  обозначает угловую ширину распределения волновых векторов поверхностной решетки с периодом  $\Lambda \approx 550$  нм.



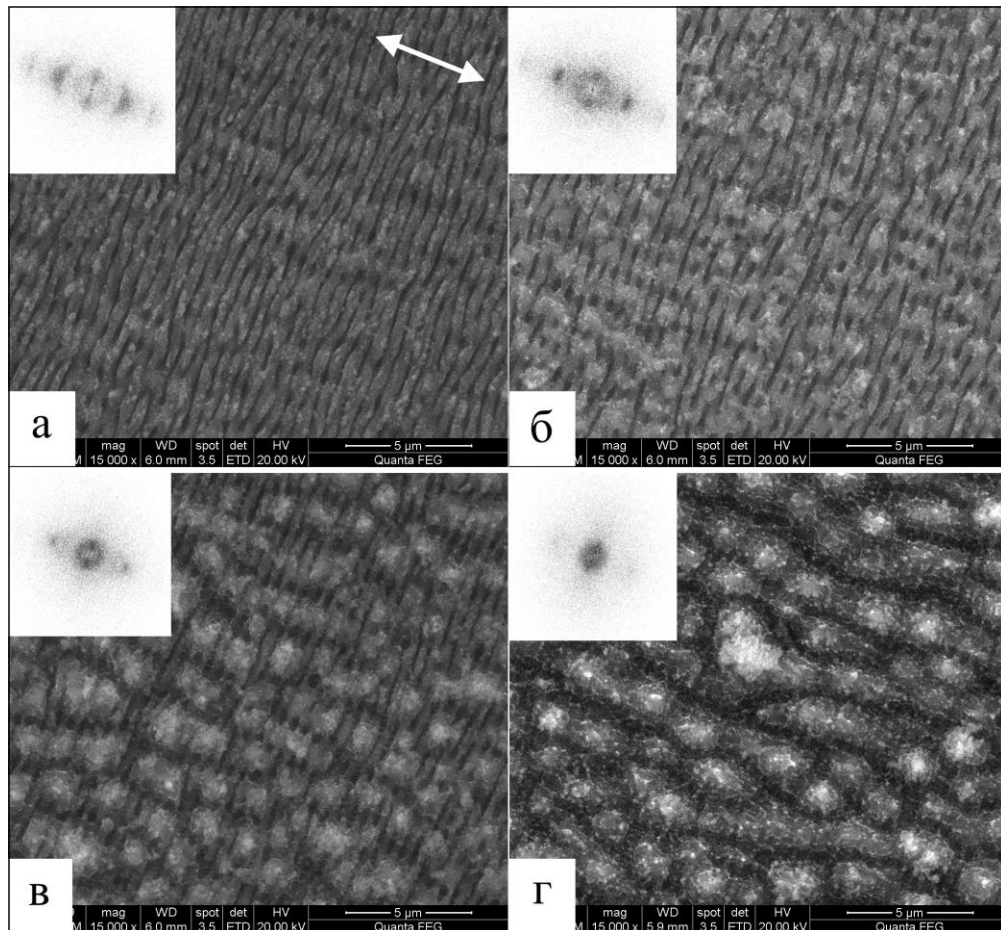


Рис. 3.2.1.2. СЭМ-снимки поверхностной структуры кремния, сформированной под действием УКИ с  $\lambda = 744$  нм, демонстрирующие эволюцию рельефа с увеличением плотности энергии при постоянном числе импульсов  $N \approx 300$ . а)  $F \approx 0.25$  Дж/см<sup>2</sup>, б) 0.31 Дж/см<sup>2</sup>, в) 0.37 Дж/см<sup>2</sup>, г) 0.5 Дж/см<sup>2</sup>. На вставках показаны Фурье-спектры соответствующих изображений поверхности. Стрелкой указана ориентация поляризации лазерного излучения.

На рисунке Рис. 3.2.1.2 представлены снимки участков поверхности кремния, наноструктурированных при одинаковом числе импульсов  $N \approx 300$ , но при разных плотностях энергии в диапазоне  $F \approx 0.25 - 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Как и в случае увеличения числа импульсов при постоянной плотности энергии, здесь наблюдается переход от одномерной периодической структуры к двумерной разупорядоченной, а также наблюдаются и промежуточные стадии, когда Фурье-спектр поверхности содержит как узкие максимумы, соответствующие ППС, так и низкочастотное кольцо, соответствующее поверхности из микропиков (Рис. 3.2.1.2б и 3.2.1.2в). На вставках к рисункам 3.2.1.2а-3.2.1.2в стоит отметить преобразование низкочастотного кольца от слабовыраженного с наличием двух максимумов, соответствующих поперечной решетке с периодом примерно в 2.5 раза превышающим длину волны лазерного излучения, к сильно выраженному кольцу.



Таким образом, как увеличение числа импульсов, так и повышение плотности энергии ИК УКИ приводят к преобразованию поверхностного рельефа. Другими словами, эффект изменения одного из этих параметров – в определенном пределе – качественно один и тот же. В данном случае имеет место так называемый аккумулятивный эффект [Yong 1988], когда с ростом числа импульсов снижается пороговая плотность энергии для образования того или иного типа структур, и наоборот, с ростом плотности энергии требуется меньшее число импульсов для протекания тех же процессов.

Для определения зависимости пороговой плотности энергии ИК УКИ для образования одномерных решеток от числа импульсов использовалась следующая аппроксимация [Yong 1988]

$$F_{IR(UV)}^{nano}(N) = F_{IR(UV)}^{nano}(1)N^{-\alpha} \quad (3.3)$$

где  $F_{IR(UV)}^{nano}(1)$  – пороговая плотность энергии для одноимпульсного воздействия ИК (УФ) УКИ,  $N$  – число падающих на поверхность импульсов,  $\alpha$  – параметр аккумуляции, различный для разных режимов и материалов. На рисунке 3.2.1.3 представлена аппроксимация экспериментальных значений  $F_{th}(N)$  формулой (3.3), которая дает параметры  $F_{IR(UV)}^{nano}(1) \approx 0.24$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\alpha \approx 0.14$ , близкие к измеренным ранее для процессов аморфизации при значениях числа импульсов от 1 до 100 [Bonse 2002]. Дополнительно оценены параметры аккумуляции для образования на поверхности кремния микроструктур  $F_{IR}^{micro}(1) \approx 0.56$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\alpha \approx 0.14$  (Рис. 3.2.1.3).

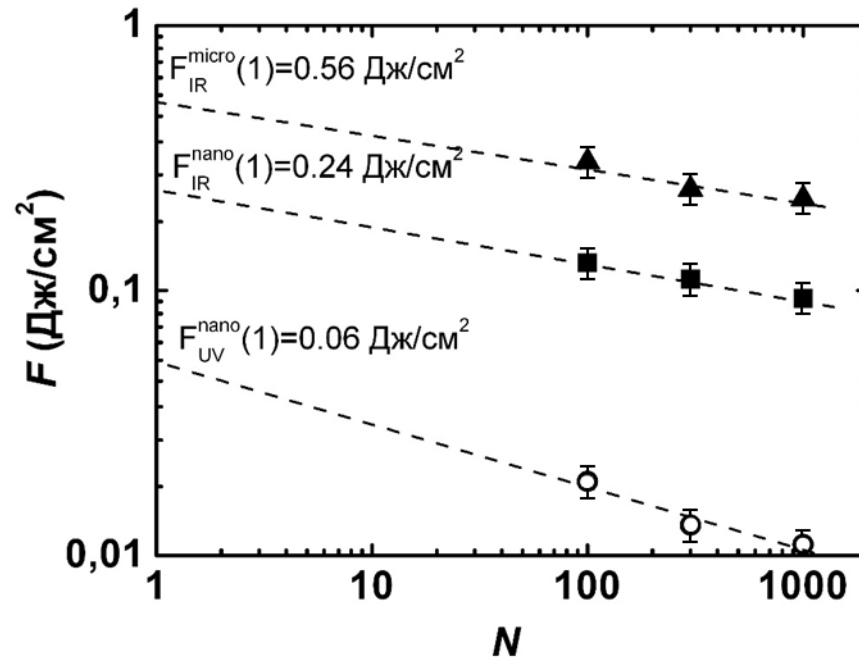


Рис. 3.2.1.3. Зависимость пороговой плотности энергии от числа лазерных импульсов.  $F_{IR}^{nano}(1)$  и  $F_{UV}^{nano}(1)$  – пороги одноимпульсного формирования поверхностных одномерных решеток в ИК и УФ диапазонах соответственно,  $F_{IR}^{micro}(1)$  – порог одноимпульсного формирования поверхностной микроструктуры для ИК лазерных импульсов. Черные треугольники и квадраты – экспериментальные значения порогов, соответственно, микро- и наноструктурирования в ИК диапазоне; белые круги – экспериментальные значения порогов наноструктурирования в УФ диапазоне; пунктирные линии – аппроксимации по формуле (3.3).

При сравнении всех пространственных Фурье-спектров наноструктурированных участков поверхности кремния, оказалось, что, как правило, ширина углового распределения обратных векторов ППС с увеличением числа импульсов становится меньше (Рис. 3.2.1.4), что говорит о постепенном выделении преимущественного направления волнового вектора решетки ППС на стадии ее формирования и развития. Такая зависимость указывает на возможность повышения качества ППС. Также установлено, что ширина гребней ППС уменьшается с ростом плотности энергии ИК УКИ при практически неизменяющемся периоде и при постоянном числе импульсов, что показано на рисунке 3.2.1.4 и коррелирует с увеличением количества продуктов абляции на поверхности. Стоит отметить, что уменьшение ширины гребней с ростом плотности энергии подтверждает интерференционную модель, так как пиковая плотность энергии в каждом максимуме интерференции УКИ-ПЭВ увеличивается и превышение локального порога абляции происходит на большей площади.

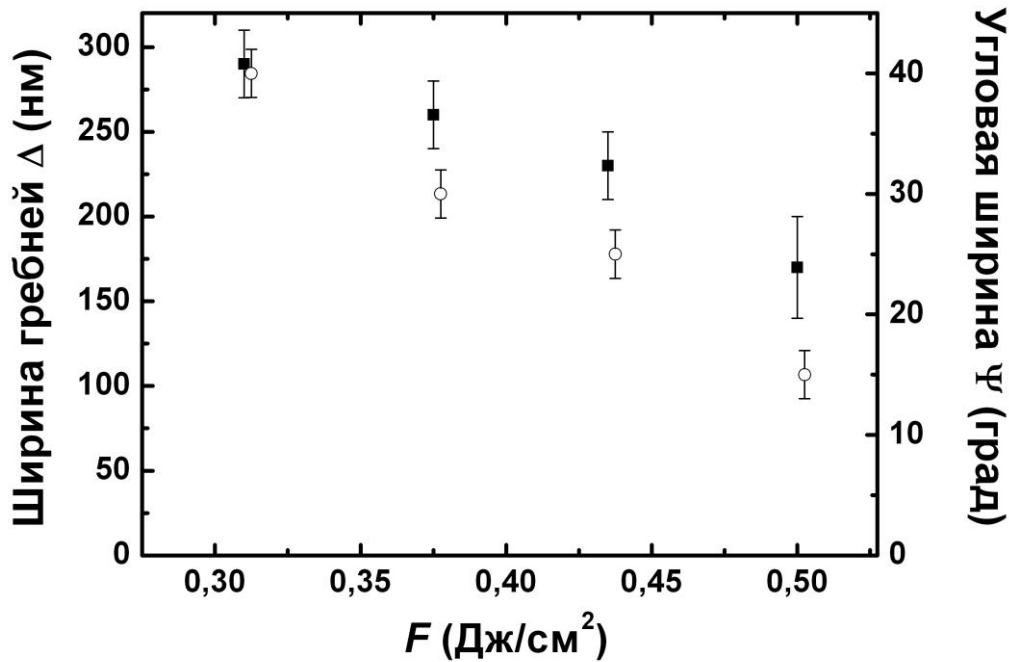


Рис. 3.2.1.4. Зависимости угловой ширины  $\Psi$  распределения волновых векторов одномерной квазипериодической решетки (белые круги, правая ось) и пространственной ширины гребней решетки  $\Delta$  (черные квадраты, левая ось) от плотности энергии ИК УКИ при постоянном числе импульсов  $N \approx 100$ .

В определенном диапазоне внешних параметров УКИ наблюдался эффект возникновения удвоения пространственной частоты поверхностного рельефа ( $\Lambda/2 \approx 290$  нм), что видно на рисунках 3.2.1.1г, 3.2.1.1д и 3.2.1.2а. В наших экспериментах вторая гармоника поверхностного рельефа возникала при числе импульсов  $N \leq 300$  и при плотности энергии  $F \leq 0,31$  Дж/см<sup>2</sup>. При превышении одного из этих значений вторая гармоника исчезает под слоем перепыленных на поверхность продуктов абляции, что видно из рисунков 3.2.1.1 и 3.2.1.2. Например, при  $F \approx 0,25$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 300$  удвоенная пространственная частота присутствует в профиле периодического рельефа поверхности (Рис. 3.2.1.5а), в его одномерном (Рис. 3.2.1.5б) и двумерном Фурье-спектрах (Рис. 3.2.1.1 и 3.2.1.2), причем возникает вследствие реального возникновения периодических структур с периодом вдвое меньшим, чем период основной решетки, что указано стрелками на рисунке 3.2.1.5а. Механизмы возникновения данных решеток обсуждаются в работах [Golosov 2011, Ionin 2012]

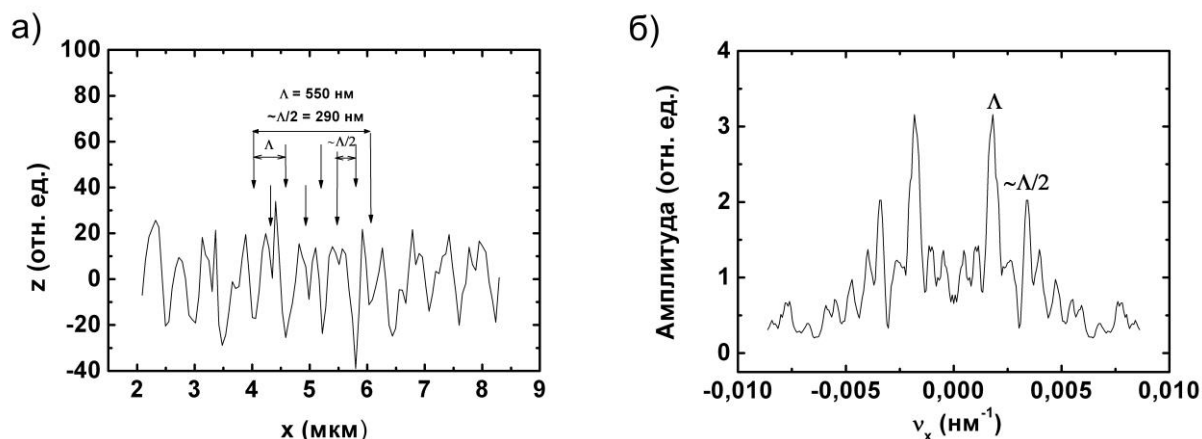


Рис. 3.2.1.5. Изображение профиля рельефа поверхности (а) и его одномерный Фурье-спектр пространственных частот (б), полученные при  $\lambda = 744$  нм,  $F \approx 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 300$ . Двумерный рельеф и его Фурье-спектр, соответствующие этому рисунку, изображены на Рис. 3.2.1.2а.

При воздействии на поверхность кремния УФ УКИ ( $\lambda = 248$  нм), так же как для случая ИК УКИ ( $\lambda = 744$  нм), обнаружено три типа ППС: микромасштабные ППС с периодом значительно больше длины волны  $\Lambda_M > \lambda$ , околотоволновые с периодом несколько меньше длины волны  $\Lambda < \lambda$  и вторая пространственная гармоника относительно околотоволновой ППС.

Изменения микромасштабных ППС при различном числе УФ УКИ и различной плотности энергии изображены на рисунке 3.2.1.6. В данном случае эволюция рельефа при увеличении числа падающих на поверхность импульсов имеет схожую тенденцию с рассмотренным выше случаем нано- и микроstructuring ИК УКИ. При увеличении числа импульсов  $N$  период микромасштабных ППС несколько увеличивается –  $\Lambda_M(N \approx 100) \approx 540$  нм,  $\Lambda_M(N \approx 300) \approx 600$  нм (Рис. 3.2.1.6а, б), а затем – при  $N \approx 1000$  – деградирует в разупорядоченную двумерную микроструктуру (Рис. 3.2.1.6в). Однако при увеличении плотности энергии лазерных импульсов одномерная упорядоченность структуры почти сохраняется, зато существенно меняется сам период ППС (Рис. 3.2.1.6г) – от значения  $\Lambda_M \approx 540$  нм при  $F \approx 0.09$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 100$  – до целого спектра значений  $\Lambda_M$  от 300 нм до 1 мкм (при  $F \approx 0.18$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 100$ ). Параметры аккумуляции для возникновения одномерных периодических решеток при облучении УФ УКИ равны  $F_{UV}^{nano}(1) \approx 0.06$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\alpha \approx 0.24$  (Рис. 3.2.1.2).

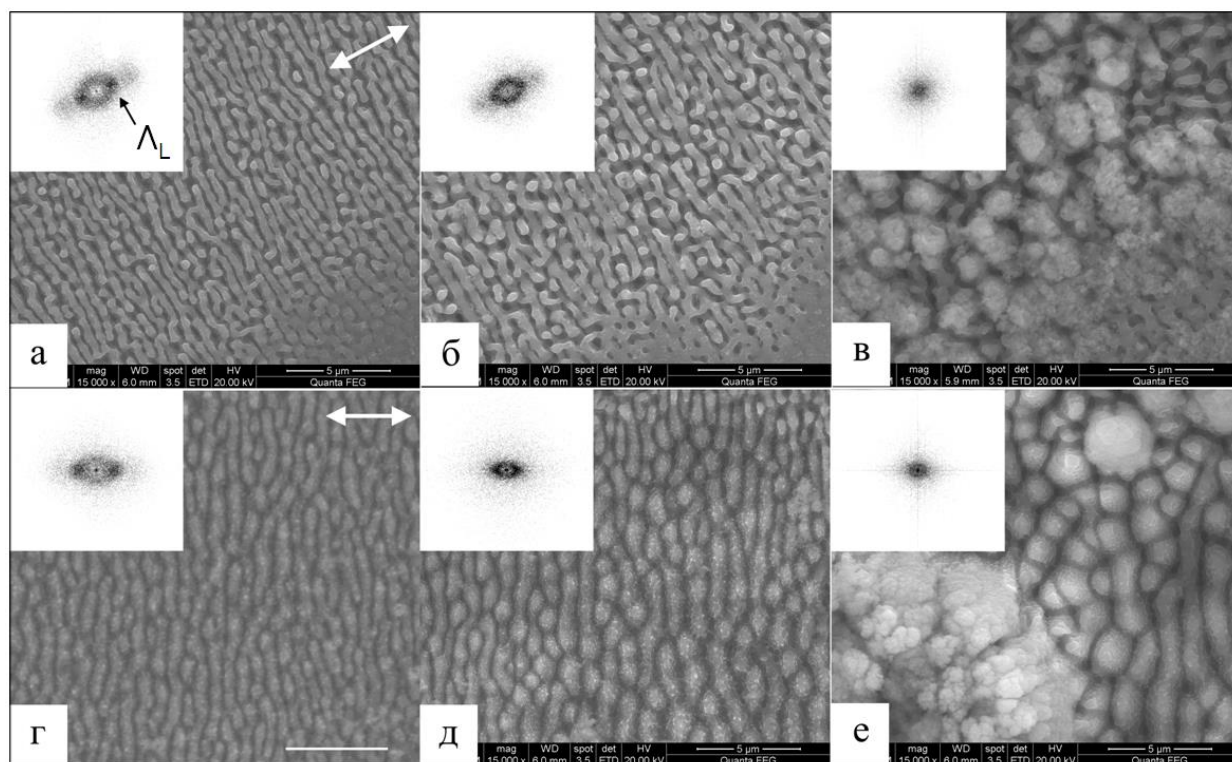


Рис. 3.2.1.6. Снимки СЭМ поверхности кремния после облучения УФ УКИ при  $F \approx 0.09$  Дж/см<sup>2</sup>, для а)  $N \approx 100$ , б) 300, и в) 1000 импульсов, а также при  $F \approx 0.18$  Дж/см<sup>2</sup> для г)  $N \approx 100$ , д) 300 и е) 1000 импульсов. Стрелкой на рисунке (а) указана ориентация лазерной поляризации для рисунков (а,б,в), на рисунке (г) – для (г,д,е).

При воздействии на поверхность кремния УФ УКИ с пиковыми значениями плотности энергии  $F \approx 0.18 - 10$  Дж/см<sup>2</sup> в центре пятна наблюдается формирование разупорядоченных микроструктур. По мере удаления от центра области воздействия наблюдаются различные типы периодических структур. Как показано на рисунке 3.2.1.7, в области, где локальное значение плотности энергии  $F \approx 0.2$  Дж/см<sup>2</sup>, возможна одновременная запись ППС с различным периодом, но с одинаковой ориентацией: период микромасштабных ППС, как и в представленном выше случае, варьируется в пределах  $\Lambda_M \approx 550 - 650$  нм, а околволновые ППС имеют период около  $\Lambda \approx 200$  нм. При дальнейшем удалении от центра воздействия лазерного пучка наблюдаются только околволновые ППС с периодом  $\Lambda_H \approx 200$  нм и с ориентацией штрихов перпендикулярной поляризации лазерного излучения (Рис. 3.2.1.8). Как видно из рисунков 3.2.1.8в и 3.2.1.8г в некоторых областях отчетливо наблюдается уменьшение периода микромасштабных ППС в 2 раза.

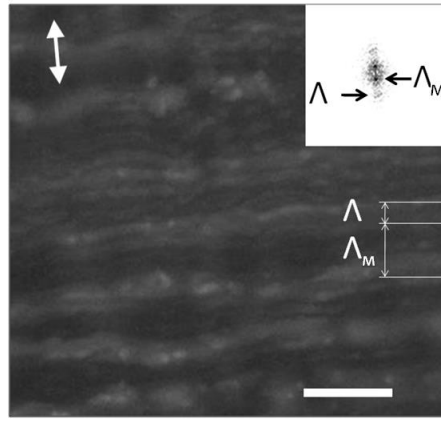


Рис. 3.2.1.7. Снимки СЭМ облученного УФ УКИ участка поверхности кремния при  $F \approx 0.2$  Дж/см<sup>2</sup>  $N \sim 10$  и соответствующий Фурье-спектр. Метка шкалы соответствует 1 мкм; стрелка показывает направление поляризации лазерного излучения.

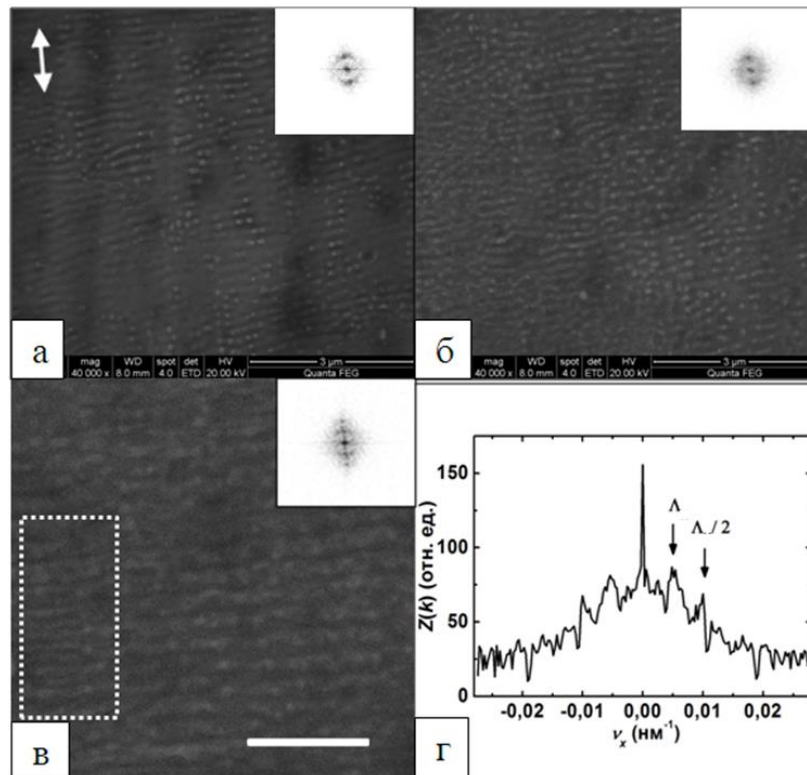


Рис. 3.2.1.8. Снимки СЭМ поверхности кремния после воздействия УФ УКИ при  $F \approx 3$  Дж/см<sup>2</sup> (а),  $F \approx 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> (б),  $F \approx 1$  Дж/см<sup>2</sup> (в) для  $N \sim 10$ . На вставках рисунков (а-в) показаны соответствующие двумерные пространственные Фурье-спектры. (г) – сечение пространственного Фурье-спектра на вставке рисунка (в). Белая стрелка на рисунке (а) показывает направление поляризации лазерного излучения; белый пунктир на рисунке (в) выделяет область, где отчетливо видно удвоение пространственной частоты; метка шкалы на рисунке (в) соответствует 1 мкм.

Таким образом, для обеих длин волн (744 нм и 248 нм) показана типичная картина эволюции рельефа поверхности при многоимпульсном воздействии УКИ – от формирования околотоволновых и микромасштабных ППС до развития квазиупорядоченных микроструктур. Важно отметить, что минимальный период ППС, получаемых в надпороговом режиме, больше половины длины волны лазерного излучения. Как будет показано в следующем разделе, для создания более мелкомасштабных ППС необходимо использовать режим многоимпульсного воздействия с плотностью энергии ниже порога формирования ППС (локальной абляции).

### 3.2.2. Плотность энергии ниже порога формирования ППС

Наноструктуры, сформированные на поверхности при низкой плотности энергии  $F \leq 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>, что ниже порога одноимпульсной откольной абляции при нормальном падении УКИ ( $F_{spall} \approx 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 а]) и числе падающих импульсов  $N \approx 500$ , имеют вид одномерной решетки штрихов-гребней, ориентированных перпендикулярно вектору поляризации УКИ с периодом  $\Lambda \approx 0.6$  мкм (Рис. 3.2.2.1).

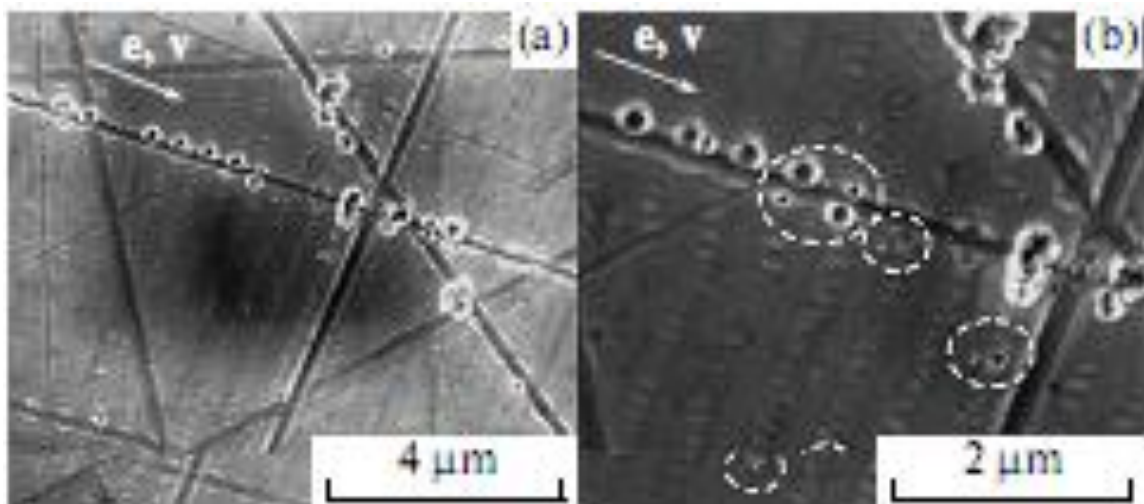


Рис. 3.2.2.1 СЭМ-изображения наноструктур, записанных на поверхности алюминия при плотности энергии менее 0.5 Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 500$  при увеличении в 30000 (а) и 60000 (б) раз. Стрелка показывает направление вектора поляризации лазерного поля и скорости движения мишени при облучении.

Сами гребнеобразные линейные штрихи состоят из достаточно выделенных регулярных нанопичков (суб-структуры), слегка вытянутых в направлении, перпендикулярном оси штрихов, и следующих с периодом около 0.2 мкм. Примечательно, что некоторые из

нанопичков имеют кратер вместо вершины и следы выброса материала (Рис. 3.2.1.1б), указывающие на полый характер нанопичков и их кавитационную природу. Наиболее часто раскрытие нанопичков происходит вблизи царапин на поверхности материала, где в момент ее облучения УКИ благодаря возбуждению ПЭВ реализуется существенное усиление локального электромагнитного поля.

При облучении единичным УКИ с  $F \approx 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> соседней области того же алюминиего образца, содержащего на поверхности отдельные микроцарапины (источники ПЭВ при облучении УКИ), так же происходит возбуждение ПЭВ и интерференция с УКИ. Однако в данном случае интерференция УКИ-ПЭВ приводит к увеличению локальной плотности энергии в максимумах интерференционной картины и существенному превышению порога откольной абляции материала, а в минимумах интерференционной картины – к уменьшению и уходу локальной плотности энергии ниже порога абляции. Действительно, при детальном рассмотрении полученных СЭМ-изображений в данном режиме воздействия (Рис. 3.2.2.2а) наблюдается чередование бороздок абляционного происхождения с периодом  $\Lambda \approx 0.7$  мкм и тонких областей между ними, состоящих из скрученных «листочков» металла, характерных для краев откольного кратера [Ионин 2013 а]. Сопоставление режимов воздействия, показанных на рисунке 3.2.2.2, дает наглядное представление о различии надпорогового (Рис. 3.2.2.2а) и подпорогового (Рис. 3.2.2.2б) формирования ППС.

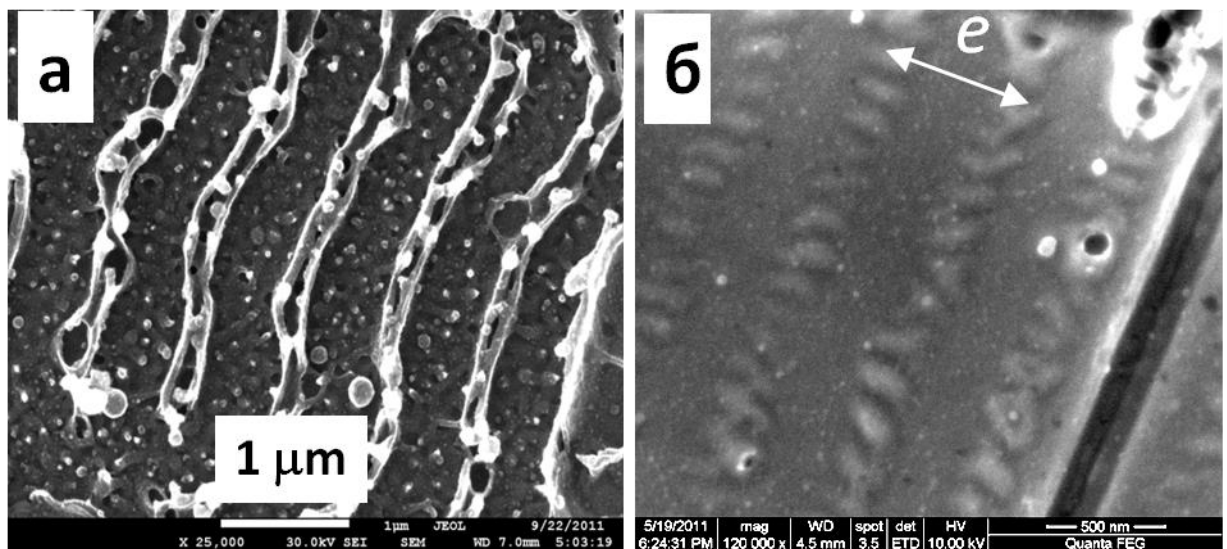


Рис. 3.2.2.2 СЭМ-изображения наноструктур, записанных на поверхности алюминия при плотности энергии  $F \approx 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>  $N = 1$  (а) и менее 0.5 Дж/см<sup>2</sup> при  $N \approx 500$  (б). Стрелка показывает направление вектора поляризации лазерного поля на обоих рисунках.



Для определения возможности протекания локальной абляции или локального интенсивного нагрева в подпороговом режиме необходимо знать распределение ЭМ поля возле микротрещин, соответствующих изображенным микротрещинам на рисунках 3.2.2.1 и 3.2.2.2. Действительно, проведенное численное моделирование путем решения уравнений Максвелла методом конечных элементов показало, что возбуждение ПЭВ на алюминии при воздействии ЭМ волны  $\lambda = 744$  нм ( $\epsilon(\text{Al}) = -69 + i39$  [Palik 1985]) с модельной бесконечно длинной трещиной (прямоугольный профиль, ширина  $a = 200$  нм,  $b = 300$  нм, радиус скругления углов  $r = 50$  нм, ориентация поперечна поляризации излучения) приводит к формированию возле нее интерференционного распределения вложенной энергии (Рис. 3.2.2.3). Полученное после численного моделирования распределение отношения интенсивности суммарного ЭМ поля к интенсивности падающей ЭМ волны на поверхности удовлетворительно аппроксимируется следующим выражением, описывающим интерференцию падающей ЭМ волны и ПЭВ:

$$\left( \frac{|E(x)|^2}{|E_0|^2} \right)_{z=0} = 1 + A \cdot e^{-\frac{x}{L_{\text{ПЭВ}}}} \cdot \cos(\text{Re}\{k_{\text{ПЭВ}}\}x + \varphi) \quad (3.4)$$

где  $A = |E_{\text{ПЭВ}}|^2/|E_0|^2 = 0.221$ , длина распространения ПЭВ  $L_{\text{ПЭВ}} = 14.0$  мкм, действительная часть волнового вектора ПЭВ  $\text{Re}\{k_{\text{ПЭВ}}\} = 8.45$  мкм<sup>-1</sup>, фазовая добавка  $\varphi = -0.8$ . В качестве начала координат ( $x = 0$ ) взят край микротрещины (см. вставку на Рис. 3.2.2.3).

Как видно из полученного распределения интенсивности на поверхности, коэффициент усиления интенсивности ЭМ поля в максимумах интерференции около трещины может достигать 1.2-1.4 по сравнению со случаем отсутствия интерференции. Это означает, что облучение трещины УКИ с плотностью энергии менее  $0.5$  Дж/см<sup>2</sup> не приводит к превышению порога откольной абляции ( $F_{\text{spall}} \approx 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 а]). Вместе с тем облучение данной трещины УКИ с плотностью энергии  $0.8$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 3.2.2.2а) с учетом усиления должно приводить к увеличению локальной плотности энергии в максимумах интерференции до  $1-1.1$  Дж/см<sup>2</sup>, что близко к порогу фрагментационной абляции ( $F_{\text{spall}} \approx 1.3$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 а]). Действительно, из рисунка 3.2.2.2а видно, что откольной абляции при  $F \leq 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> не происходит, зато при  $F \approx 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 3.2.2.2б) видны как следы фрагментационной абляции (множество наночастиц), так и откольной – остатки отслоившейся пленки между бороздками ППС.

Знаменатель в экспоненте в формуле (3.4) характеризует длину пробега ПЭВ, которую можно оценить и аналитически  $L_{\text{ПЭВ}} = (2 \cdot \text{Im}(k_{\text{ПЭВ}}))^{-1}$ , где  $\text{Im}(k_{\text{ПЭВ}})$  – мнимая часть волнового вектора ПЭВ. Аналитическая оценка затухания ПЭВ  $L_{\text{ПЭВ}} \approx 17$  мкм при  $\epsilon = -68.9 + i39.9$  дает

близкое значение длины пробега к полученному численно = 14 мкм, что подтверждает плазмонную природу возникновения интерференционной картины возле трещины.

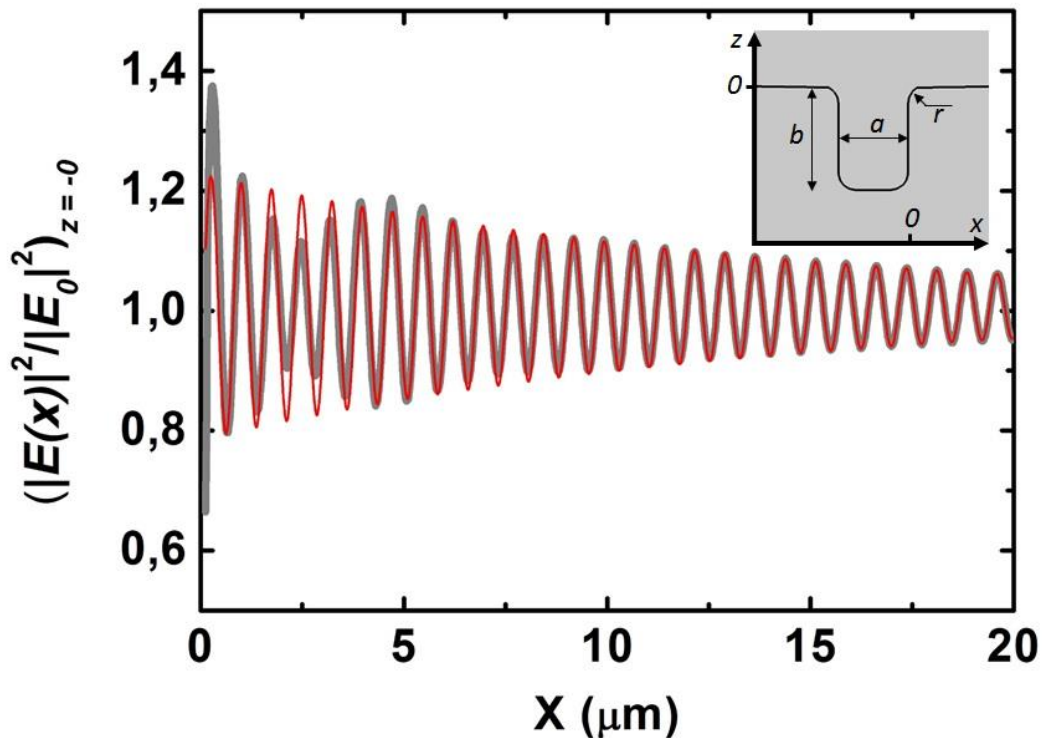


Рис. 3.2.2.3. Вычисленное нормированное распределение интерференционного ЭМ поля возле трещины на поверхности алюминия, на которую падает ЭМ волна с длиной волны  $\lambda = 744$  нм и амплитудой  $E_0$  (серая кривая), и его аппроксимация выражением (3.4) (красная кривая). На вставке схематично изображен профиль моделируемой трещины и ее расположение относительно системы координат.

Схожий характер рельефа наблюдался на поверхности титана, где в качестве источников ПЭВ выступали ППС, созданные более интенсивными участками лазерного пучка. В частности, облучение поверхности титана примерно  $N \approx 700$  УКИ с плотностью энергии  $F \approx 18$  мДж/см<sup>2</sup> привело к формированию квазипериодических субмикронных трещин (ППС) со средним периодом около 0.6 мкм и направленными поперек ориентации поляризации лазерного поля (Рис. 3.2.2.4), что выявляет интерференционную природу их формирования. Столь сильное локальное повреждение поверхности – при столь малой по сравнению с порогом абляции плотности энергии – вызвано, по-видимому, накоплением подповерхностных кавитационных нанополостей после многократного воздействия УКИ и локальное усиление поля в зарождающихся нанотрещинах.

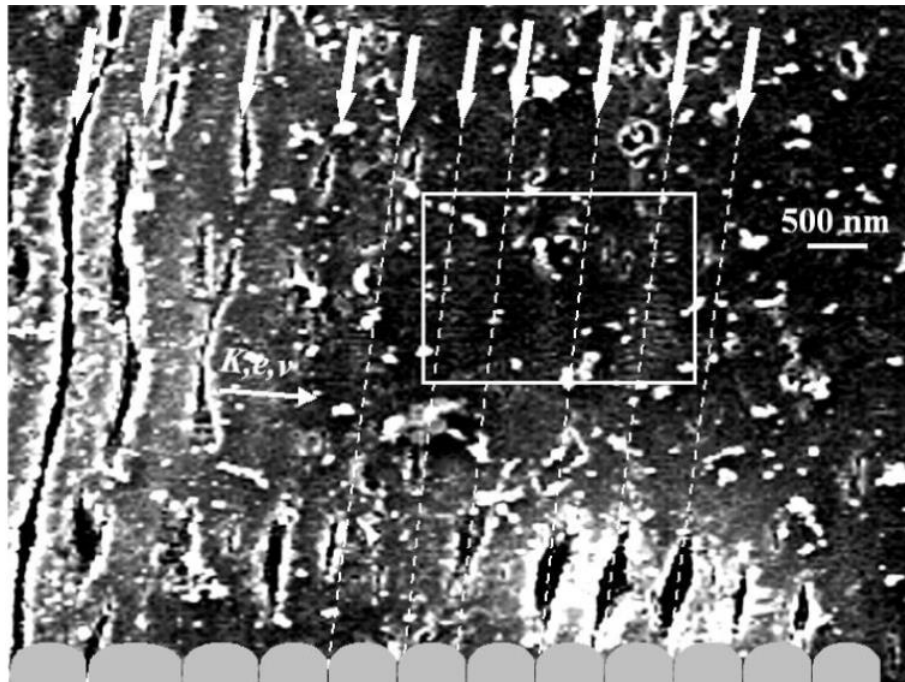


Рис. 3.2.2.4. СЭМ-изображение поверхности титана, облученной приблизительно  $N \approx 700$  УКИ с плотностью энергии  $F \approx 18$  мДж/см<sup>2</sup>. Белые стрелки указывают на линии, вдоль которых произошло повреждение или деформация поверхности.

В силу того, что лазерный пучок имеет гауссово распределение плотности энергии, ближе к центру пучка реализовались процессы, описанные в параграфе 3.2.2. Однако в пограничной области, где локальной плотности энергии не хватило для образования трещин, наблюдаются более светлые полосы (например, выделенная область на Рис. 3.2.2.4). При ближайшем рассмотрении данные полосы состоят из поперечно ориентированных нанорешеток с периодом в диапазоне 60 – 100 нм (Рис. 3.2.2.5). Также стоит заметить, что в силу куммулятивности данные нанорешетки формируются при различных плотностях энергии и числе импульсов в широких пределах  $F \sim 18 - 100$  мДж/см<sup>2</sup> и  $N = 20 - 10^3$ , соответственно. Однако как следует из раздела 3.2.1, где обсуждается аккумулятивный эффект дозы облучения, меньшим плотностям энергии соответствует большее число импульсов для получения одинакового типа структур.

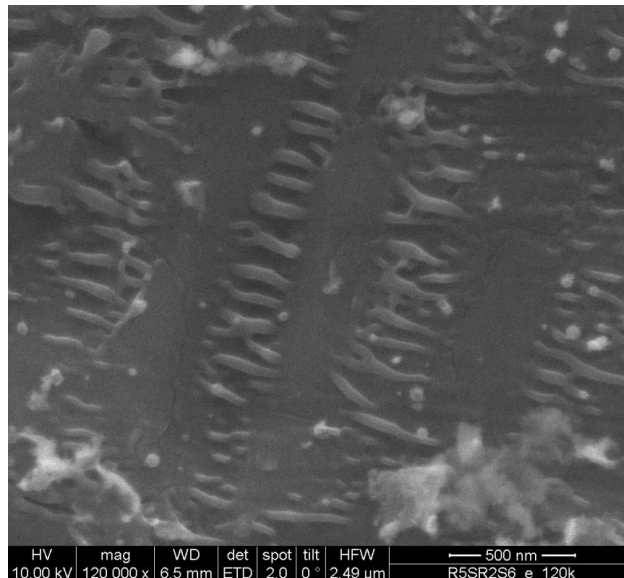


Рис. 3.2.2.5. СЭМ-изображение поверхности титана, облученной  $N \approx 30$  УКИ с плотностью энергии  $F \approx 90$  мДж/см<sup>2</sup>.

Возможные причины регулярности кавитации в узких штриховых полосках перегретого расплава на поверхности могут быть связаны с кавитацией расплава когерентного типа (спиnodальный распад) [Скрипов 1979] или с еще не изученными особенностями (например, анизотропией) разгрузки термоупругих напряжений и откольной абляции в такой узкой наноразмерной полоске расплава.

Недавно, в рамках исследований на основе молекулярно-динамических расчетов был предсказан механизм, вызывающий формирование нерегулярного нанорельефа на нагретой УКИ поверхности, вследствие спонтанной кавитации (пенообразования) в разгруженном поверхностном слое расплава [Жаховский 2008, Ашитков 2012]. Также указана возможность отрыва слоя по позициям пузырьков в слое с сохранением конечного нанорельефа отвердевших разделяющих боковых пленок пузырьков расплава. Однако в настоящей работе вдоль штрихов наблюдается регулярная структура, указывающая, по аналогии, на кавитационную деформацию поверхностного слоя расплава материала вдоль штрихов (максимумов интерференционного поля), но не спонтанного (нерегулярного), а согласованного (пространственно-периодического) характера.

Для проверки гипотезы о кавитационной природе формирования поперечных нанорешеток вдоль длинных полос интерференционных ПИС необходимо провести сравнительный анализ полученных структур на алюминии и титане. Теплопроводность  $\Theta$  расплавленного алюминия гораздо выше (93 Вт/(м·К)), чем даже у кристаллического титана при 1000° С (20 Вт/(м·К)), поверхностное натяжение  $\sigma$  расплавленного алюминия значительно меньше чем у титана (915

мН/м при 660° С для расплавленного Al против 1557 мН/м для расплава Ti при температуре плавления 1608° С) [Григорьев 1991], также как и вязкость  $\eta$  (1.5-2 мПа·с для жидкого Al при 730° С против 4.4 мПа·с для жидкого Ti при 1608° С). Действительно, в целом динамика кавитации описывается данным уравнением [Debenedetti 1996]:

$$P' = P_s + \frac{3\sigma}{D} + \frac{\rho D}{4} (d^2 D / dt^2) + \frac{3\rho}{4} (dD / dt)^2 + \frac{4\eta}{D} (dD / dt) \quad (3.5)$$

где  $D$  – размер пузырька,  $P'$  – внутреннее давление пара в пузырьке,  $P_s$  – равновесное давление пара,  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава,  $\eta$  – вязкость расплава, а  $\rho$  – плотность расплава. Особенностью кавитации, индуцированной фс-лазерным нагревом, в приповерхностном расплаве является его короткие временные ( $\sim 10^2 - 10^3$  пс) и пространственные ( $\sim 10^1 - 10^2$  нм) масштабы (см. Гл. 1). В таких условиях качественная зависимость диаметра закритического застывшего пузырька от теплопроводности  $\Theta$  и от поверхностного натяжения  $\sigma$  выглядит следующим образом

$$D \propto \frac{\sqrt{\Theta}}{\sigma} \quad (3.6)$$

Видно, что теплопроводность в числителе стремится увеличить размер нанопузырьков, в то время как квазистатическое поверхностное натяжение сдерживает процесс кавитации (в силу квазиравновесных условий кавитации, последним членом в уравнении (3.5) можно пренебречь) [Skripov 1988, Debenedetti 1996]. В результате, используя известные характеристики расплавленных Ti и Al, можно получить соотношение  $D(\text{Al})/D(\text{Ti}) \approx 3 - 3.5$ . Измеренные экспериментальные значения для периодов нанорешеток на алюминии и титане составляют  $\Lambda(\text{Al}) \approx 200$  нм и  $\Lambda(\text{Ti}) \approx 60 - 100$  нм, соответственно, и их соотношение  $\Lambda(\text{Al})/\Lambda(\text{Ti}) \approx 2 - 3.5$  близко к соотношению диаметров пузырьков, тем самым подтверждая кавитационный механизм появления поперечных нанорешеток на различных материалах.

### Выводы по главе 3

Таким образом, на основе экспериментальных данных показано, что формируемые околотоволновые ППС возникают вследствие интерференции УКИ и возбуждаемых им ПЭВ. В частности, впервые показано, что интерференционная модель количественно полностью объясняет угловую зависимость периода ППС [Ionin 2012 b].

Проведенный анализ эволюции рельефа поверхности с ростом числа поглощенных УКИ показал, что формирование ППС, а также ее второй гармоники, и постепенное преобразование в микроструктуры является универсальным эффектом для различных длин волн. Таким же универсальным является так называемый аккумулятивный эффект, когда порог формирования того или иного типа структур зависит от числа импульсов. Причем отмечено, что пороги для УФ УКИ значительно меньше, чем для ИК УКИ [Kudryashov 2010, Golosov 2011 b, Ионин 2011 в, Голосов 2011 б].

Отдельно рассмотрен новый тип ППС – поперечные наноразмерные ППС (как субструктуры околотоволновых ППС) с периодами от 50 до 200 нм, возникающие ниже порога формирования околотоволновых ППС (т.е. локальной абляции в максимумах интерференции УКИ-ПЭВ) [Ионин 2011 г, Ionin 2013 b]. Формирование таких наноструктур обнаружено впервые и наблюдалось на алюминии и титане. Наиболее вероятный механизм их возникновения связан с кавитацией в приповерхностном расплавленном слое, предшествующей откольной абляции.

## Глава 4. Формирование микрорельефа и комбинированной топологии

### 4.1. Основные физические процессы при формировании конических микроструктур

Как было показано в предыдущей главе, при многоимпульсном облучении ППС в абляционном режиме происходит переход к формированию микроструктур (на различных длинах волн). Исходя из обзора литературы, на сегодняшний день не проведено систематического исследования механизмов формирования поверхностных микроструктур на металлах под действием УКИ, достаточного для понимания механизмов их формирования. В данной главе обсуждаются данные механизмы, отличия получаемого рельефа в стационарном режиме облучения от режима сканирования, а также возможность управления нанотопологией и химическим составом микроструктур.

#### 4.1.1. Детали эксперимента

Образец титана (фольга толщиной 55 мкм) облучался различным числом импульсов  $N \approx 30$  - 1000 УФ ( $\lambda = 248$  нм) УКИ и при различных плотностях энергии  $F \approx 40 - 200$  мДж/см<sup>2</sup> путем экспозиции неподвижной поверхности слегка эллиптическим пучком с радиусами 120 мкм и 160 мкм по уровню  $1/e$ . Облучение титановой фольги производилось в стационарном режиме, чтобы исключить наложение различных режимов воздействия при сканировании гауссовым лазерным пучком и выделить различные типы структур на разных участках области воздействия.

#### 4.1.2. Общая характеристика микроструктурированной поверхности

Из общего вида полученных абляционных кратеров (Рис. 4.1.2.1.а-г) видно, что они имеют четко выраженные границы, что является следствием откольного механизма их формирования [Ионин 2013 а]. Порог откольной абляции для условий данного эксперимента оценен на основе измерения диаметров кратеров, полученных при различных энергиях [Liu 1982] и составил примерно 30 мДж/см<sup>2</sup> для  $N = 30$ . Это существенно ниже порогов плавления и фрагментации титана ( $\sim 50$  мДж/см<sup>2</sup> и 300 мДж/см<sup>2</sup>, соответственно) под действием ИК УКИ [Ye 2001], но несколько выше, чем многоимпульсный ( $N \sim 10^3$ ) порог формирования ППС ( $\sim 25$  мДж/см<sup>2</sup>) под действием УФ УКИ [Голосов 2011 а]. Здесь также наблюдалось формирование ППС на периферии области воздействия.

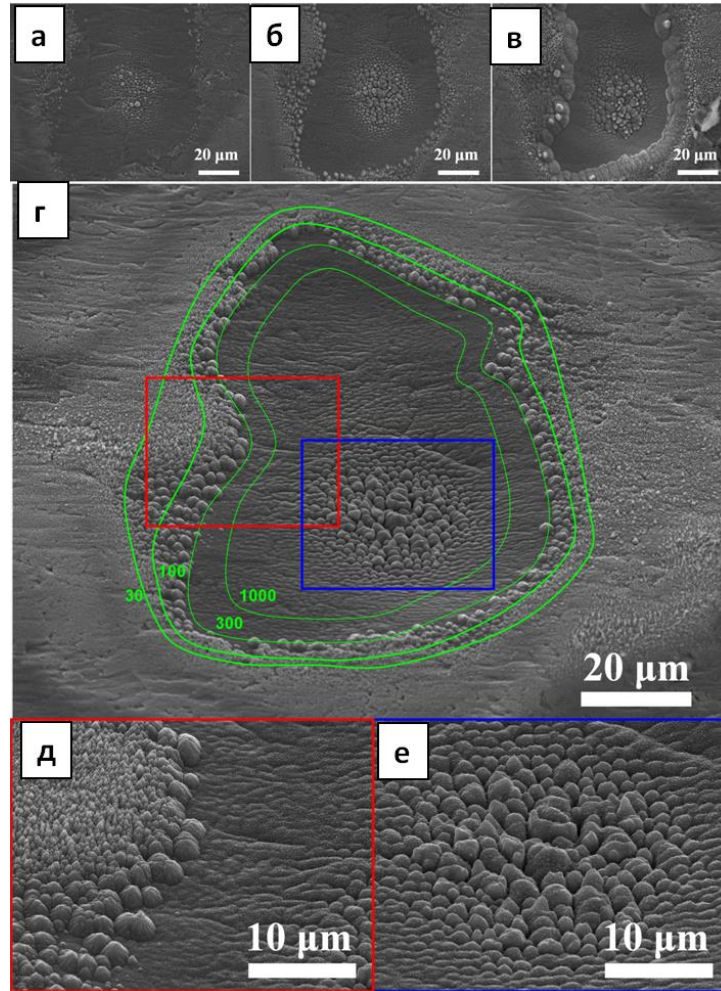


Рис. 4.1.2.1. СЭМ-изображения (угол просмотра  $0^\circ$ ) абляционных кратеров на поверхности титана, облученной УКИ при  $F = 40$  мДж/см<sup>2</sup> с различными экспозициями  $N$ :  $1 \times 10^2$  (а),  $3 \times 10^2$  (б) и  $1 \times 10^3$  (в). (г) Увеличенный вид абляционного кратера (угол просмотра  $45^\circ$ ), сформированного при  $F = 40$  мДж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 300$ . СЭМ-снимки микроконусов в центре (д) и на периферии (е) кратера на рисунке (г). Зеленые линии на рисунке (г) соответствуют границам кратеров при различных экспозициях  $N$ , обозначенных соответствующими зелеными линиями.

Во многих случаях абляционные кратеры увеличиваются в диаметре с ростом числа импульсов, благодаря так называемому аккумулятивному эффекту [Yong 1988]. Напротив, в наших экспериментах кратеры становились хоть и глубже, но уже с увеличением числа поглощенных УКИ (Рис. 4.1.2.1а,б,в и зеленые линии на Рис. 4.1.2.1г). На рисунке 4.1.2.1 СЭМ-снимки полученных абляционных кратеров демонстрируют наличие двух типов конических микроструктур (микроконусы) – периферийные и центральные. В то время как периферийные микроконусы формируются только на самой границе откольных кратеров и затем



распространяются в направлении к центру кратера, то центральные микроконусы развиваются из поперечных микро-ППС, которые всегда предшествуют формированию микроконусов (см. Гл. 3).

#### 4.1.3. Периферийные микроконусы

Как показано на Рис. 4.1.2.1 микроконусы с различными размерами в зависимости от  $N$  формируются на краях откольных кратеров. Такие микроконусы по внешнему виду подобны микроконусам, возникающим в центре области воздействия (Рис. 4.1.2.1е). Более того, их размеры увеличиваются, и они стремятся заполнить поверхность кратера (схематично показано зелеными линиями на Рис. 4.1.2.1г) с ростом числа импульсов.

На первый взгляд факт образования микроконусов на периферии выглядит парадоксально, так как ранее микроконусы наблюдались при плотностях энергии, превышающих порог фрагментационной абляции (см. Гл.1 и 3), в то время как только ППС появляются при меньших плотностях энергии [Голосов 2011 а, Golosov 2011], сравнимых с порогом откольной абляции. В режиме ниже порога откольной абляции, как правило, формируются только застывшие целые или лопнувшие пузыри в приповерхностном слое (см. Гл.1 и Гл. 3). Неоднородное поглощение энергии и переосаждение материала возле границы откольного кратера на таких подпороговых нанонеоднородностях может запускать процесс «гетерогенной» нуклеации микроконусов. Как только возникает начальное кольцо микроконусов вдоль границы откольного кратера, оно затем стягивается к центру кратера – к областям, соответствующим большим плотностям энергии и более интенсивной абляции, аккумулируя больше переосажденного материала. Таким образом, неоднородный нагрев должен индуцировать положительную оптическую обратную связь во время роста микроконусов, при этом обеспечивая более эффективный процесс абляции (фрагментацию), чем откол, который приводит к относительно небольшому удалению нанометрового слоя материала с толщиной почти не зависящей от плотности энергии [Ионин 2013 а].

Эти качественные рассуждения подтверждаются численным 2D моделированием интерференционного распределения интенсивности УФ излучения возле одного или двух микроконусов. Моделирование проводилось на основе решения волнового уравнения для ЭМ поля методом конечных элементов в программе Comsol для задачи дифракции падающей плоской ЭМ волны на микроконусах титана с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 0.07 + i3.0$ . Результаты вычислений показывают, что в первом интерференционном максимуме на поверхности возле единичного микроконуса с диаметром основания  $D = 2$  мкм, высотой  $H =$

3.24 мкм и радиусом кривизны 0.125 мкм происходит усиление интенсивности до 2 раз (голубые стрелки на Рис. 4.1.3.1).

В эксперименте под воздействием лазерного облучения при  $F > F_{\text{spall}}$  и при наличии максимумов интерференции на поверхности, усиливающих локальную плотность энергии примерно в 2 раза, происходит локальное превышение порога фрагментационной абляции, так как типичное соотношение между  $F_{\text{spall}}$  и  $F_{\text{frag}}$  обычно не превышает 1.5 [Ионин 2013 а]. Такая более интенсивная локальная абляция приводит к формированию кольцевого микроуглубления возле каждого микроконуса (Рис. 4.1.4.1а,в,д). Некоторая часть локально аблировавшего материала переосаждается на вершины микроконусов, увеличивая их объем.

Другой важный случай – близкое расположение двух одинаковых микроконусов, обеспечивающих усиление интерференционного максимума между ними. При расстоянии между их вершинами в 2.5 мкм проведенное численное моделирование дало усиление интенсивности под поверхностью примерно в 3 раза (красная стрелка на Рис. 4.1.3.1). Поэтому такое сближение микроконусов обеспечивает более интенсивную абляцию между ними и более благоприятные условия для роста объема микроконусов. Важно отметить, что моделирование случая облучения ИК ( $\lambda = 800$  нм) излучением микроконусов с аналогичными геометрическими параметрами, но с другой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = -4 + 12i$  [Palik 1985]), не дало практически никакого усиления интенсивности в соседних областях. Данное обстоятельство говорит о том, что УФ УКИ обеспечивают формирование меньших микроструктур с бóльшим аспектным соотношением, чем более распространенные ИК УКИ.

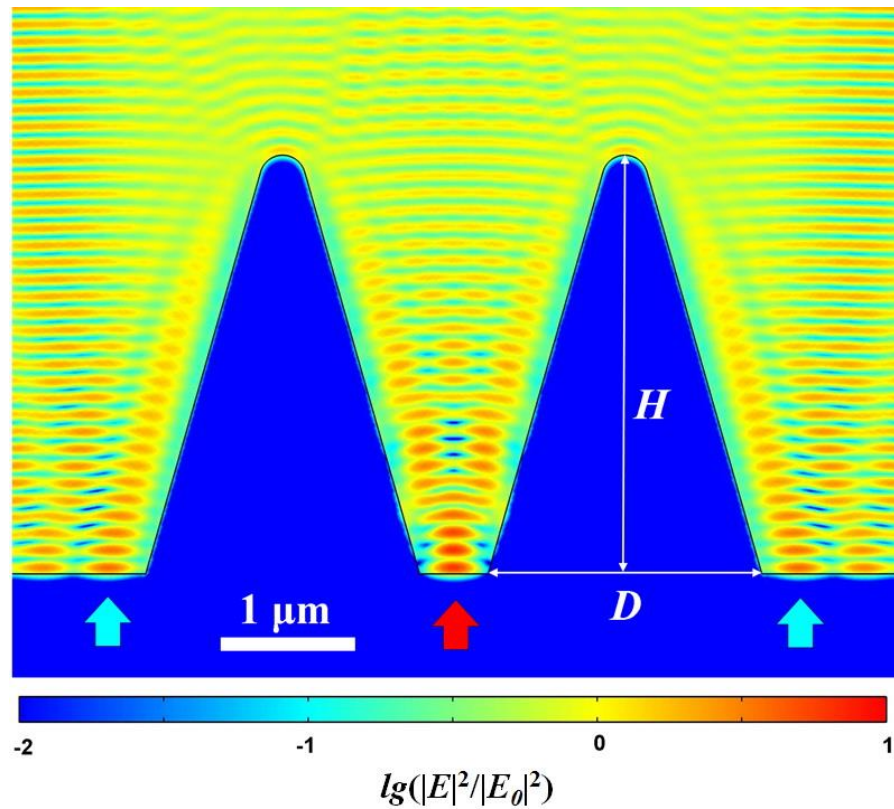


Рис. 4.1.3.1. Расчетное распределение лазерной интенсивности возле двух одинаковых микроконусов с экспериментальными геометрическими параметрами ( $D = 2$  мкм,  $H = 3.24$  мкм и радиусом кривизны вершины пика = 125 нм) на поверхности титана (диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 0.07 + i3.0$  на  $\lambda = 248$  нм). Синие и красная стрелки соответствуют факторам усиления интенсивности в 2.1 и 3.1 раза, соответственно. Цветная шкала отмеряет десятичный логарифм нормированной интенсивности.

#### 4.1.4. Центральные микроконусы

Микроконусы, появляющиеся в центре абляционных кратеров, демонстрируют две основные тенденции – нуклеацию и Оствальдовское созревание (или коалесценция) (Рис. 4.1.4.1 и 4.1.4.2) – как последовательные классические стадии [Лифшиц 1958]. Качественно, нуклеация микроконусов, как резкое увеличение их поверхностной плотности, лучше всего наблюдается на Рис. 4.1.4.д,е при минимальной плотности энергии  $F \approx 40$  мДж/см<sup>2</sup> с ростом числа импульсов  $N$  до  $3 \times 10^2$ . Затем Оствальдовское созревание микроконусов приводит к их увеличению в размерах.

Дополнительно, при  $F > 90$  мДж/см<sup>2</sup> наблюдается возникновение плоской сглаженной области в самом центре кратера (например, Рис. 4.1.4.2а). Такая топология наблюдалась

недавно и в других работах по многоимпульсному воздействию ИК УКИ на титан [Vorobyev 2007, Tsukamoto 2006, Tsukamoto 2007]. Очевидно, в данной области однородная абляция преобладает над переосаждением, не допуская нуклеацию микроконусов через локальное неоднородное вложение энергии и абляцию.

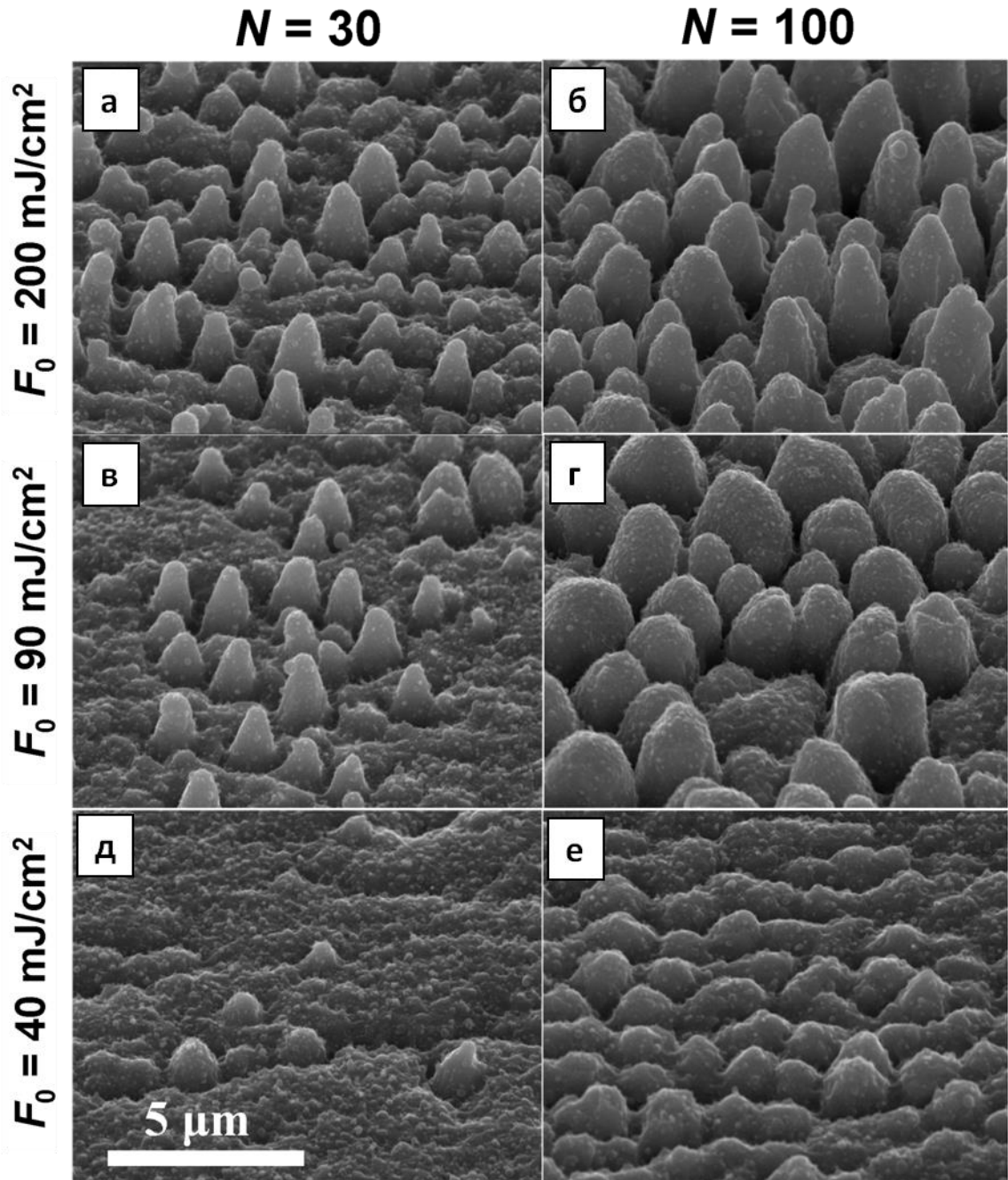


Рис. 4.1.4.1. СЭМ-снимки (угол обзора –  $45^\circ$ ) центров абляционных кратеров после облучения  $N = 30$  и  $1 \times 10^2$  УКИ с различными плотностями энергии. Шкала на рисунке (д) относится ко всем рисункам.

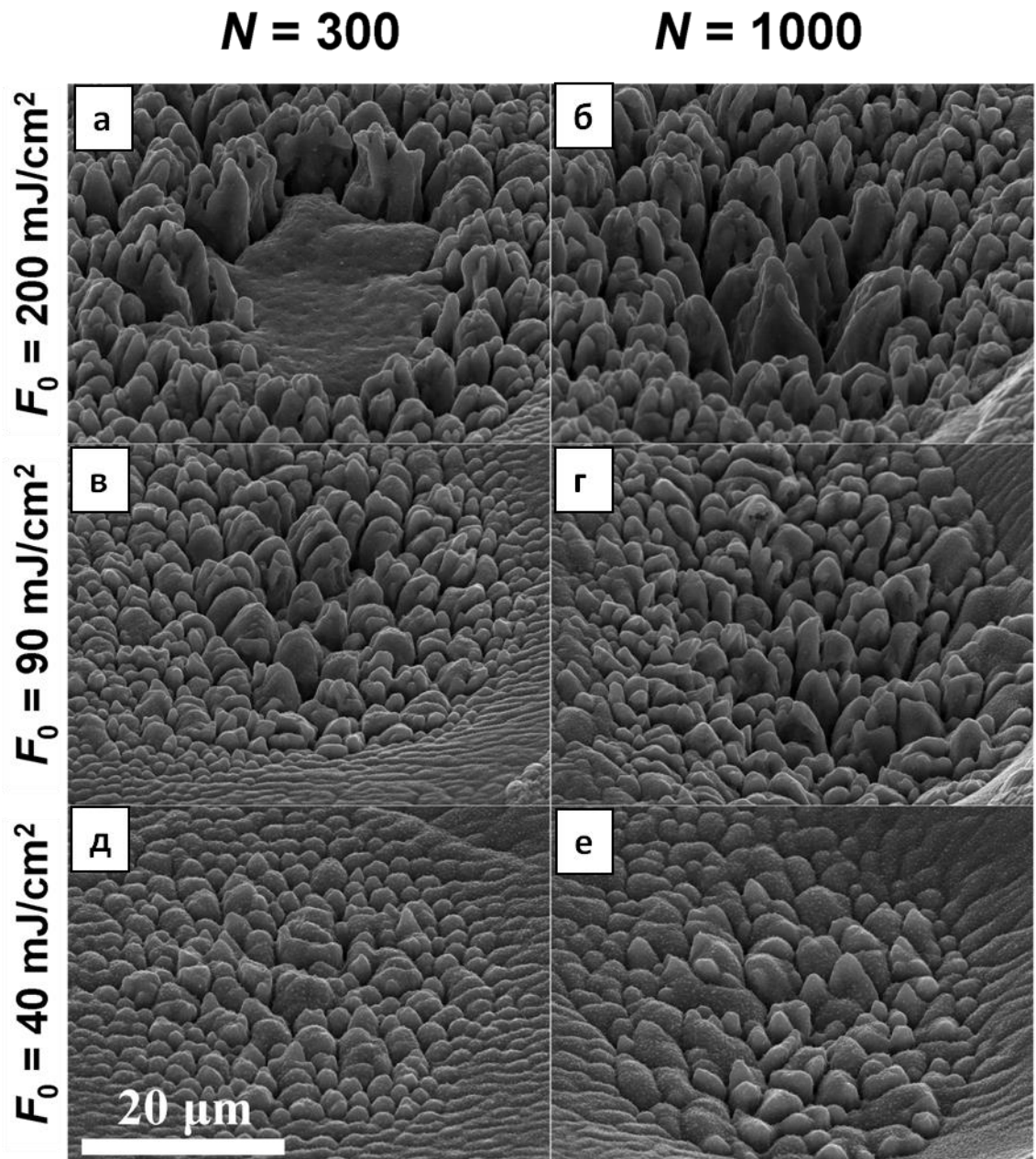


Рис. 4.1.4.2. СЭМ-снимки (угол обзора –  $45^\circ$ ) центров абляционных кратеров после облучения  $N = 3 \times 10^2$  и  $1 \times 10^3$  УКИ с различными плотностями энергии. Шкала на рисунке (д) относится ко всем рисункам.

Средний диаметр  $D$  и высота  $H$  индивидуальных микроконусов значительно увеличиваются с ростом  $F$  или  $N$  (Рис. 4.1.4.3а), в соответствии с вышеупомянутым эффектом укрупнения. В то же время их аспектное соотношение ( $= H/D$ ), которое важно для многих современных приложений, указанных в обзоре литературы (см. Гл. 1), меняется немонотонно и максимально для  $N = 30$  и  $F \approx 90 \text{ мДж/см}^2$  (Рис. 4.1.4.3б). Однако если учитывать более

широкий набор параметров микроконусов – высоту, поверхностную плотность и аспектное соотношение – то наиболее оптимальным режимом является наиболее интенсивный режим (200 мДж/см<sup>2</sup>) практически для всех экспозиций.

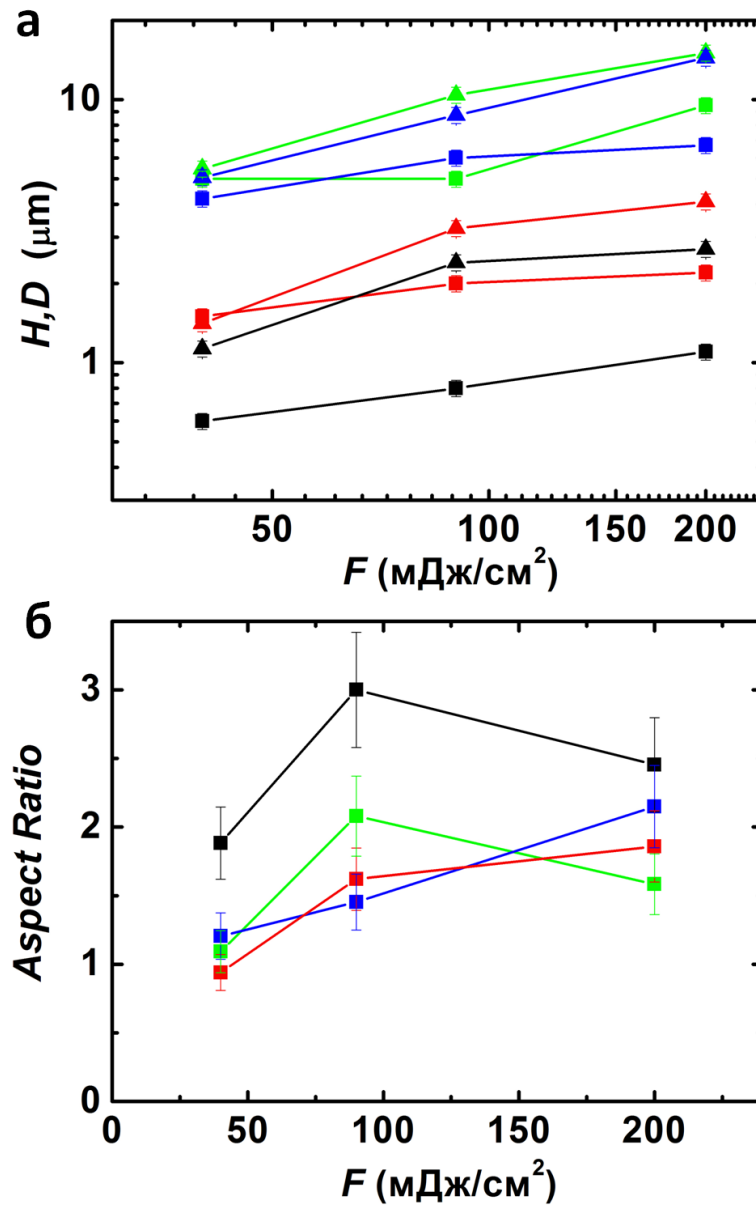


Рис. 4.1.4.3. (а) Зависимости среднего диаметра  $D$  (квадраты) и высот  $H$  микроконусов (треугольники) от плотности энергии  $F$  для разных экспозиций  $N = 30$  (черный),  $1 \times 10^2$  (красный),  $3 \times 10^2$  (синий) и  $1 \times 10^3$  (зеленый). (б) Зависимости средних аспектных соотношений ( $= H/D$ ) микроконусов от  $F$  для различных экспозиций  $N = 30$  (черные кривые),  $1 \times 10^2$  (красные кривые),  $3 \times 10^2$  (синие кривые) и  $1 \times 10^3$  (зеленые кривые).

Для понимания механизмов формирования микроконусов, необходим анализ зависимости среднего объема индивидуальных микроконусов  $V = (\pi/12) \cdot D^2 \cdot H$  от плотности лазерной энергии. Полученные зависимости для различных экспозиций  $N$  демонстрируют логарифмическое поведение (Рис. 4.1.4.4а). Известно, что логарифмическая зависимость наблюдается для зависимости глубины абляционного кратера  $d_{abl}$  от плотности энергии УКИ  $d_{abl} \sim \ln(F/F_{th})$ , где  $F_{th}$  – порог абляции по плотности энергии [Nolte 1997]. Поэтому, если часть аблированного материала пересаживается на растущие микроконусы, то объем каждого из них должен также демонстрировать логарифмическое поведение  $V \sim d_{abl} \sim \ln(F/F_{th})$ . Действительно, аппроксимация экспериментальной зависимости  $V(F)$  на Рис. 4.1.4.4а логарифмическими функциями дает универсальную зависимость  $V \sim \ln(F/28)$  с некой «пороговой» плотностью энергии формирования микроконусов  $F_{mc} \approx 28 \pm 3$  мДж/см<sup>2</sup>. Данное значение близко к определенному выше порогу откольной абляции  $F_{abl}(N=30) \approx 30$  мДж/см<sup>2</sup>, что говорит об абляционном характере формирования микроконусов.

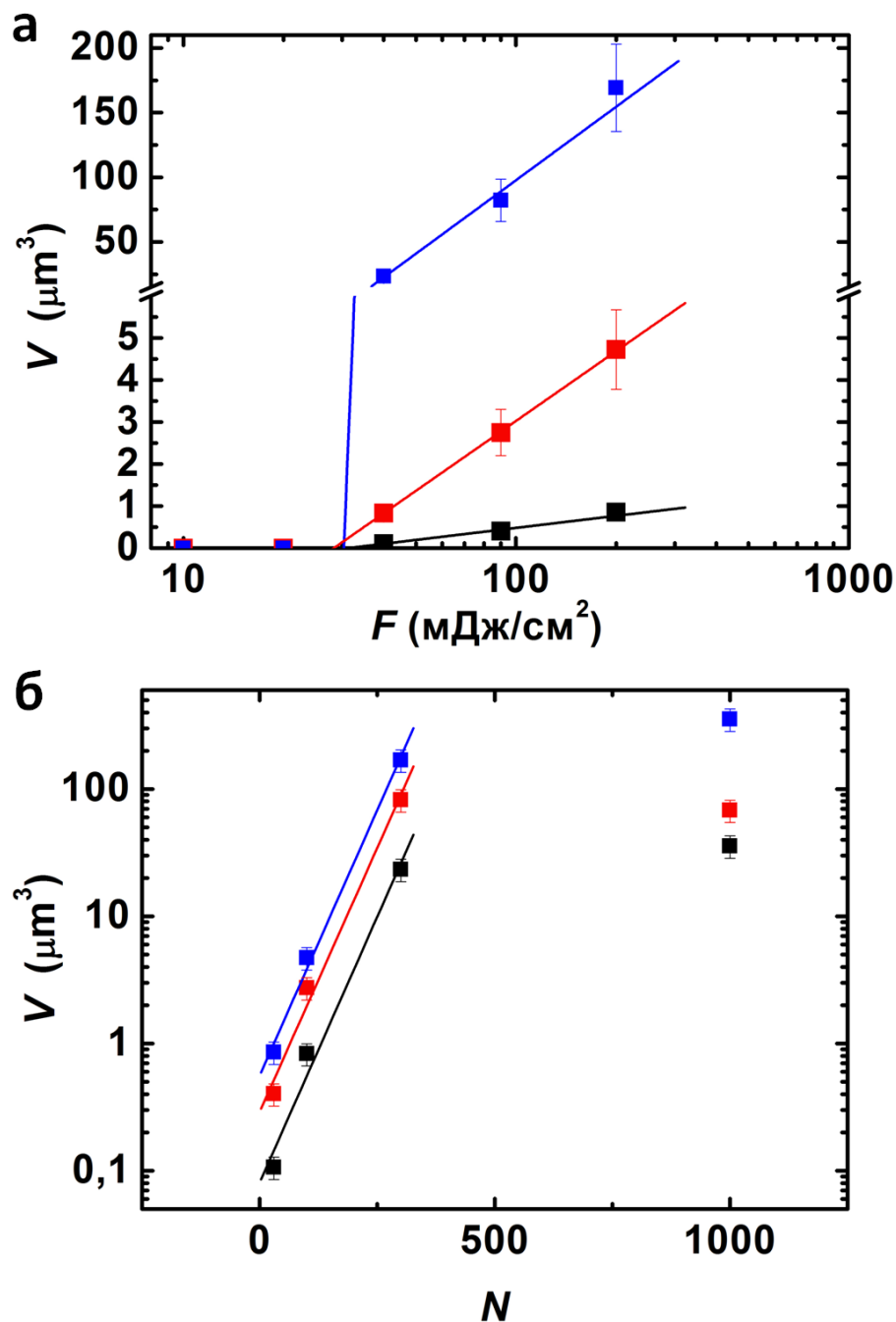


Рис. 4.1.4.4. (а) Зависимости среднего объема микроконусов от  $F$  для различных лазерных экспозиций:  $N = 30$  (черные квадраты),  $1 \times 10^2$  (красные квадраты),  $3 \times 10^2$  (синие квадраты), а также их логарифмические аппроксимации (соответствующие цветные линии). Для удобства представления ось ординат разорвана между значениями 6 и 20  $\mu\text{м}^3$ . (б) Зависимости среднего объема микроконусов от  $N$  для различных плотностей энергии  $F = 40 \text{ мДж}/\text{см}^2$  (черные квадраты),  $90 \text{ мДж}/\text{см}^2$  (красные квадраты), и  $200 \text{ мДж}/\text{см}^2$  (синие квадраты). Цветные прямые линии соответствуют экспоненциальным аппроксимациям экспериментальных данных в начальной стадии.



Более того, параметр  $V$  демонстрирует экспоненциальный рост с увеличением числа поглощенных УКИ при  $N \leq 300$  и последующее насыщение для всех используемых  $F$  (Рис. 4.1.4.4б). Такое поведение рельефа характерно для развития неустойчивости, когда на линейной стадии происходит экспоненциальный рост элементов системы, а затем их нелинейное взаимодействие приводит к насыщению, стабилизируя динамику роста. Так как по плотности энергии микроконусы возникают около порога откольной абляции ( $F_{mc} \approx F_{abl}(N = 30)$ ), то их дальнейший рост может быть отнесен к развитию абляционной неустойчивости за счет неоднородного вложения ЭМ энергии на поверхности.

Моделирование динамики усиления интенсивности возле единичного микроконуса с увеличением его размеров  $H$  и  $D$  не выявило столь сильной зависимости усиления от размеров, которое наблюдается экспериментально с ростом  $N$ . Однако когда микроконусы приближаются к друг другу, то между ними усиление растет значительно сильнее (Рис. 4.1.3.1 красная стрелка). Затем, при достаточно плотном заполнении поверхности микроконусами происходит их касание, и далее наблюдается стабилизация роста микрорельефа, так как дальнейшее сближение (рост усиления) уже невозможно.

Проведенный анализ показывает, что рассматриваемые два типа микроконусов – периферийные и центральные – возникают через одинаковые механизмы роста: нуклеация («гетерогенная» и «гомогенная», соответственно) через механизм переосаждения на первой стадии и дальнейшее Оствальдовское созревание (укрупнение) на второй стадии.

Другие механизмы, связанные с развитием гидродинамических неустойчивостей поверхностного расплава или фотохимическое плавление, очевидно, не могут объяснить наличие двух типов микроструктур (центральные и периферийные). В частности, возникновение гидродинамической неустойчивости Кельвина-Гельмгольца (часто используемое для объяснения возникновения микроконусов под действием относительно длинных импульсов ( $\tau_{pulse} > 1$  нс) [Bauerle 2011]) требует выполнения условия  $h_{melt} \geq \Lambda$ , где  $h_{melt}$  – толщина расплава,  $\Lambda$  – характерный масштаб (период) неустойчивости [Anisimov 1995], так как при меньших толщинах расплава сильное стабилизирующее действие на расплав оказывает твердая поверхность. Однако известно, что при воздействии УКИ из-за локальности нагрева  $h_{melt}$  обычно порядка  $10^2$  нм [Nolte 1997, Ашитков 2012, Ионин 2013 а], что на один-два порядка меньше масштаба возникающих микроструктур или характерного масштаба между ними (Рис. 4.1.4.1д). К тому же результаты данной работы указывают на то, что нельзя говорить о каком-то постоянном (с ростом числа импульсов) периоде расположения микроконусов.

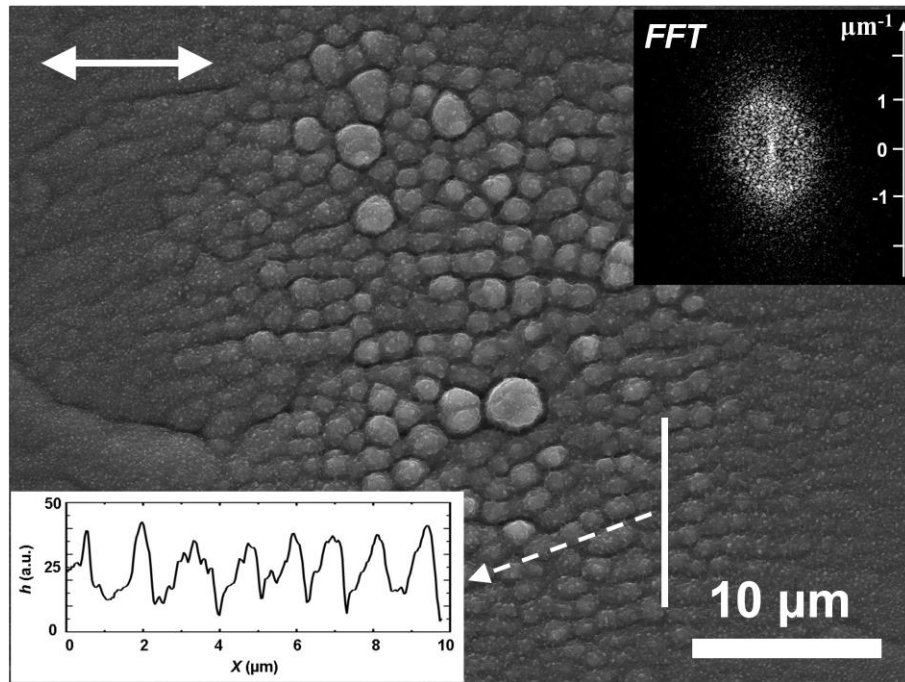


Рис. 4.1.4.5. СЭМ-изображение микроструктурированной поверхности титана при помощи УФ УКИ с плотностью энергии  $F_0 = 40$  мДж/см<sup>2</sup> и  $N = 100$  с направлением линейной поляризации, указанным белой стрелкой. Нижняя вставка показывает вид профиля поверхности вдоль белой линии, верхняя вставка изображает двухмерный Фурье-спектр представленного СЭМ-изображения.

Итак, из представленных результатов и их анализа ясно, что при стационарном многократном облучении поверхности при помощи УКИ с гауссовым распределением плотности энергии, различным участкам области воздействия соответствуют разные типы ПС, которые были детально рассмотрены в главе 3 и разделе 4.1. Однако в литературе зачастую встречается методологическая ошибка, когда в режиме сканирования лазерным пучком различные исследователи приписывают полученной топологии значение используемой пиковой плотности энергии в лазерном пучке. Поэтому в следующем разделе детально исследуются различия стационарного и сканирующего режимов облучения поверхности.

#### **4.2. Влияние пространственного профиля распределения плотности энергии в УКИ на формируемую топологию в режиме сканирования.**

В данном параграфе исследуется важный, с точки зрения применения, режим записи нано- и микрорельефа – облучение движущейся по одной координате мишени (режим сканирования). Поставлена цель выявить основные различия режима сканирования от режима экспозиции

неподвижной мишени, а также выявить новые возможности управления параметрами рельефа в режиме сканирования лазерным пучком с гауссовым пространственным распределением плотности энергии. Исследуются не только топологические свойства формируемого рельефа, но и химические.

#### 4.2.1 Детали эксперимента

Облучение образцов титана ИК УКИ ( $\lambda = 744$  нм) проводилось в воздухе в режиме сканирования со скоростями в диапазоне 12.5 – 62.5 мкм/с. Излучение фокусировалось при помощи стеклянной линзы с фокусным расстоянием 11.5 см на поверхность, расположенную на несколько миллиметров перед фокусом, в пятно с гауссовым профилем плотности энергии  $F(r) = (E/\pi\sigma^2)\exp(-r^2/\sigma^2)$ , где  $\sigma$  – радиус пятна по уровню 1/e равный 420 мкм. Частота следования УКИ  $f = 10$  Гц. Для отсечения половины лазерного пучка использовался непрозрачный экран, расположенный непосредственно перед фокусирующей линзой. Химический анализ поверхности проводился методом ЭДРС при напряжении на катоде 15 кВ.

#### 4.2.2. Особенности режима сканирования лазерным пучком поверхности

Многоимпульсный кратер ( $N \sim 30$ ), изображенный на Рис. 4.2.2.1, качественно иллюстрирует различные типы ПС, которые могут быть получены при стационарном облучении ИК УКИ поверхности титана (Рис. 4.2.2.1а-в), если пиковая плотность энергии  $F_0$  выше порога абляции. Это три основных типа: наношероховатость на внешней границе откола, ППС в промежуточной области и микроструктуры в центре кратера. Микроструктуры имеют типичные размеры около 1-10 мкм. ППС ориентированы поперек поляризации УКИ и имеют период около 0.5-0.6 мкм ( $\sim 0.7\lambda$ ) в силу эффекта «синего сдвига» [Huang 2009]. Наношероховатость представляет собой сферические наночастицы и другие продукты абляции.

В стационарном режиме облучения эти типы ПС возникают на различных участках области лазерного воздействия, например, на Рис. 4.2.2.1б микроструктуры практически не покрыты описанной выше наношероховатостью. Однако в режиме сканирования наблюдается сосуществование всех типов ПС (Рис. 4.2.2.1г), что происходит вследствие наложения различных зон гауссова пучка (различных по плотности энергии режимов воздействия) на один участок поверхности, и формирование соответствующим им различных типов рельефа, показанных Рис. 4.2.2.1а. Поэтому эволюция рельефа на фиксированном участке поверхности, через который происходит сканирование, состоит из следующих этапов: 1) переднее крыло гауссова (по пространству) пучка с относительной малой плотностью энергии распределения

формирует наношероховатость; 2) при приближении к максимуму гауссова пучка ППС замещают наношероховатость; 3) в области с высокой плотностью энергии микроструктуры замещают ППС; 4) на заднем крыле лазерного пучка плотность энергии начинает спадать, и ППС покрывают оставшиеся микроструктуры; 5) и на заднем крыле пучка наношероховатость покрывает оставшиеся ППС на микроструктурах (Рис. 4.2.2.1г).

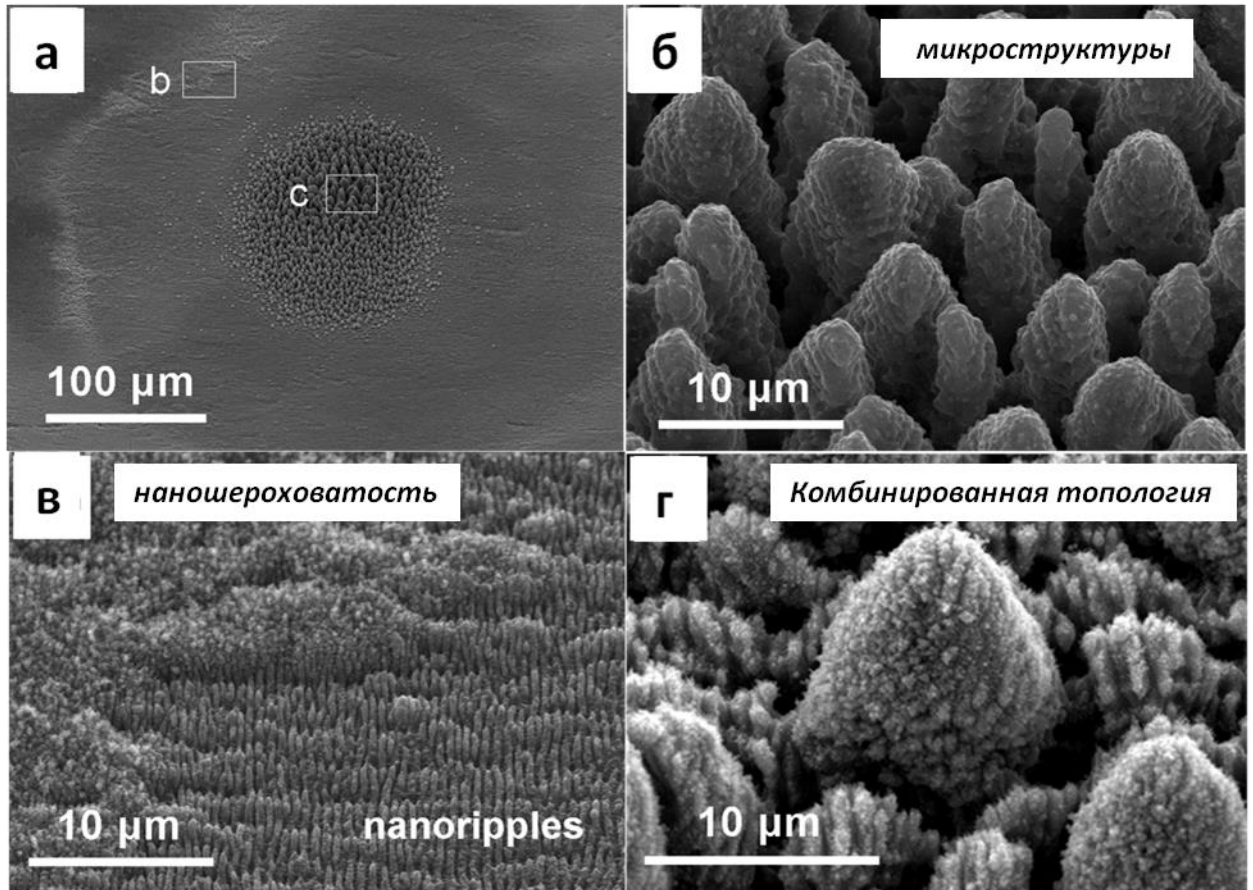


Рис. 4.2.2.1 (а-в) СЭМ-изображения поверхности титана, облученной УКИ в стационарном режиме: край многоимпульсного абляционного кратера с наношероховатостью и ППС (в), микроконусы в центральной части кратера (б); (г) СЭМ-изображение комбинированной топологии на поверхности титана, полученной в режиме сканирования. Все снимки сделаны под углом просмотра 45°.

#### 4.2.3. Управление топологией и химическим составом поверхности в режиме сканирования путем изменения пространственной формы лазерного пучка УКИ

Вследствие прямого соответствия между возникающими ПС и плотностью энергии УКИ в стационарном режиме воздействия и эффекта переналожения различных режимов при

сканировании, становится возможным формировать как отдельные, так и комбинированные топологии путем изменения распределения лазерного пучка. В частности, наипростейшим случаем является использование асимметричного гауссова распределения путем отсекаания половины лазерного пучка (Рис. 4.2.3.1а) непрозрачным экраном, расположенным сразу перед фокусирующей линзой. Более того, на рисунках 4.2.3.1а и 4.2.3.1г схематически показаны два возможных случая сканирования: 1) сначала поверхность подвергается воздействию резко отсеченной высокоинтенсивной центральной области гауссова пучка, а затем его плавным крылом (условно – «прямое» направление, Рис. 4.2.2.1а); 2) сначала слабоинтенсивным крылом, а затем – центральной частью («обратное» направление, Рис. 4.2.2.1г).

Сравнение двух вышеуказанных направлений сканирования ассиметричным пучком УКИ проводилось в режиме  $F_0 = 0.55$  Дж.см<sup>2</sup> и скоростях сканирования  $v = 12.5 - 62.5$  мкм/с. На рисунке 4.2.3.1 представлен наиболее представительный случай, соответствующий скорости  $v = 31.25$  мкм/с. В случае «прямого» сканирования, в первую очередь формируются микроструктуры, а затем ППС и нанощероховатость покрывают их. Получаемая топология является комбинированной и содержит все возможные типы ПС (Рис. 4.2.3.1б,в), что соответствует случаю сканирования симметричным гауссовым пучком (Рис. 4.2.2.1г). Напротив, при сканировании в «обратном» направлении формирующиеся на первых этапах нанощероховатость и ППС замещаются микроструктурами (Рис. 4.2.3.1д,е), которые затем не подвергаются воздействию из-за отсутствия второго гауссова крыла. Полученные в данном случае микроструктуры лишены ППС и гораздо слабее покрыты нанощероховатостью, что соответствует случаю стационарного облучения (Рис. 4.2.2.1в).

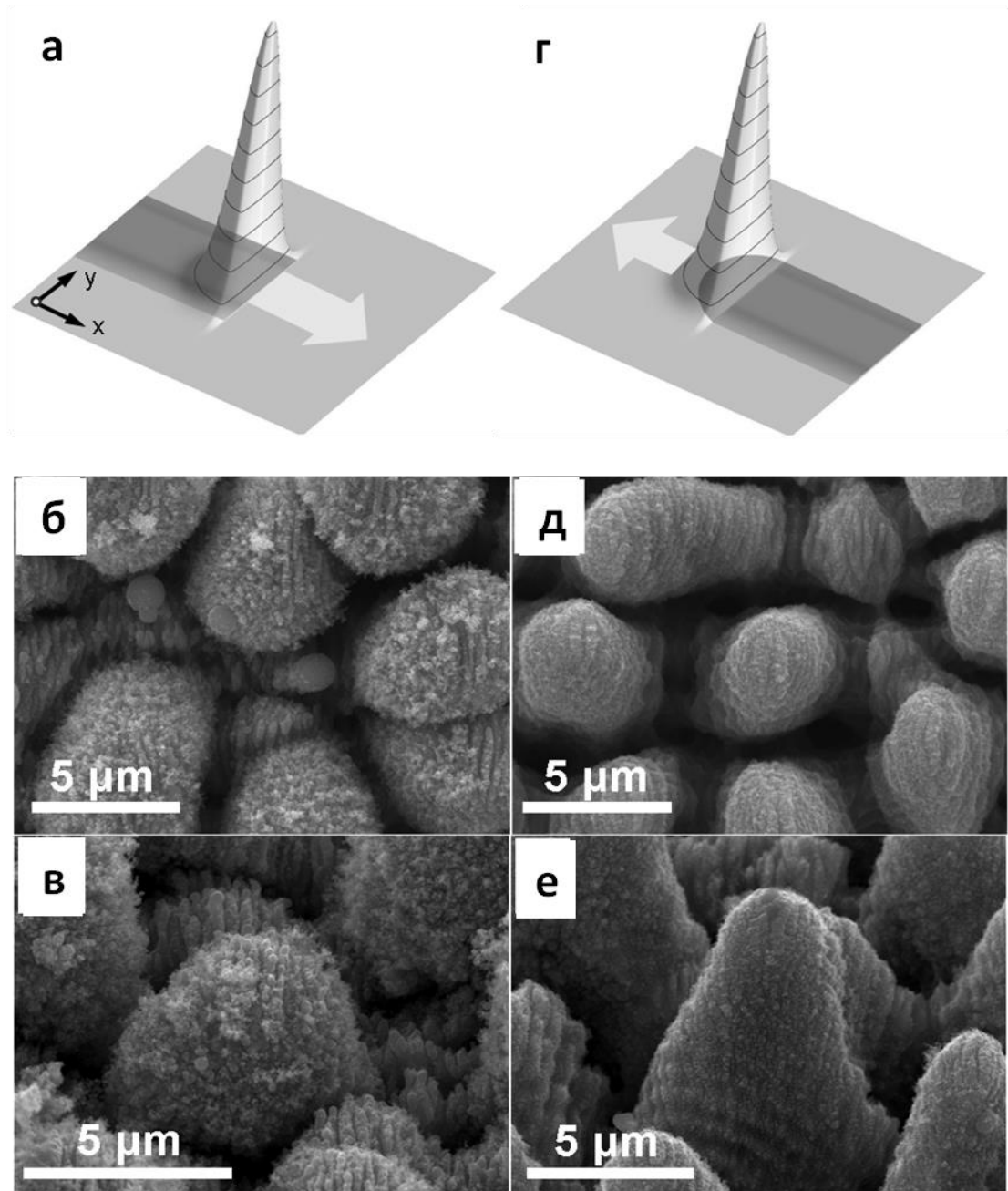


Рис. 4.2.3.1. Режимы «прямого» (а) и «обратного» (г) сканирования поверхности титана обрезанным лазерным пучком. СЭМ-снимки титановой поверхности после сканирования УКИ с  $F_0 = 0.55$  Дж/см<sup>2</sup> и  $v = 31.25$  мкм/с в «прямом» (виды под углом 0° (б) и 45° (в)) и «обратном» (виды под углом 0° (д) и 45° (е)) направлениях.

На рисунке 4.2.3.2а полуколичественно (без влияния дифракции от экрана) показано пространственное распределение половины гауссова пучка с пиковой плотностью энергии  $F_0 = 0.55$  Дж/см<sup>2</sup>. На освещенной части лазерного пучка ( $x < 1000$  мкм) должны быть дифракционные осцилляции, которые усредняются в режиме сканирования. Однако большее влияние может оказывать дифракционное размытие границы свет-тьень ( $x = 1000$  мкм), на

котором плотность энергии равна приблизительно  $F_0/4$ , и плавно спадающее ненулевое значение  $F(x > 1000 \text{ мкм}) \sim (x - 1000)^{-2}$  [Борн 1973]. Поэтому, для минимизации влияния дифракционного размытия, необходимо подобрать оптимальные экспериментальные параметры ( $F_0$ ,  $\sigma$  и  $\nu$ ). Например, слишком большой  $F_0$  или слишком малая  $\nu$  приводят к существенному влиянию размытой дифракционной границы, и ее существенному вкладу в последующее формирование ППС и нанощероховатости.

Как было показано выше, микроstructures формируются, когда  $F_0$  выше порога абляции материала  $F_a$ . Поэтому, чтобы создать только микроstructures с режиме сканирования необходимо, чтобы пиковая плотность энергии  $F_0$ , с одной стороны, была существенно больше порога абляции  $F_a \approx 0.3 \text{ Дж/см}^2$  [Ye 2001] (наивысшая пунктирная линия на Рис. 4.2.3.2а), а с другой – чтобы значение  $F_0/4$  не превышало хотя бы порог формирования ППС  $F_r \approx 0.13 \text{ Дж/см}^2$  [Bonse 2012] (средняя пунктирная линия на Рис. 4.2.3.2а), но было выше порога плавления  $F_m \approx 0.05 \text{ Дж/см}^2$  [Ye 2001], так как плавление может приводить к дополнительному сглаживанию рельефа. Таким образом, должно выполняться условие  $F_m \leq F_0/4 < F_r$ .

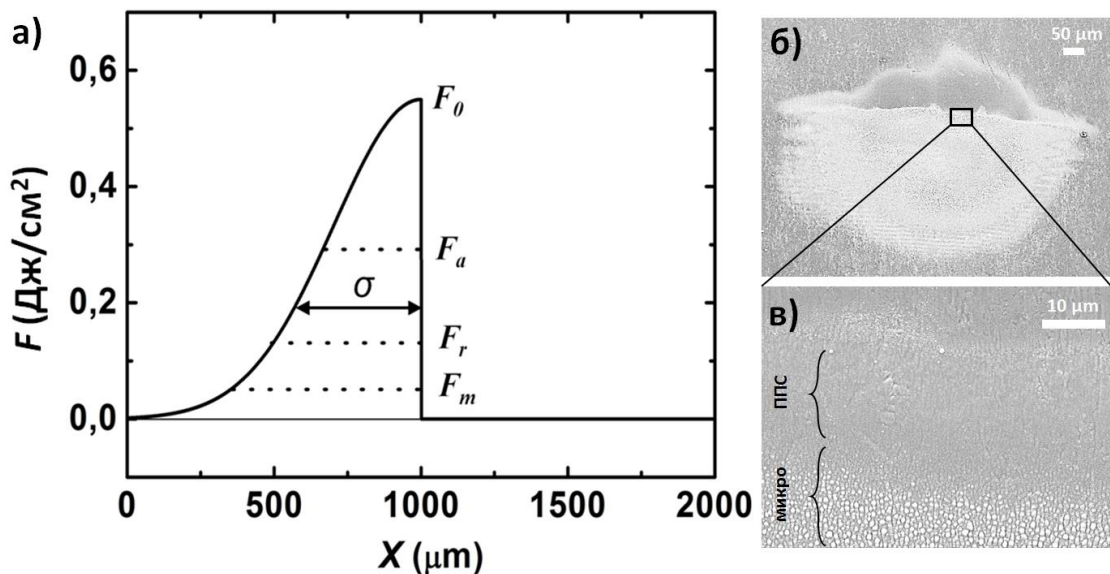


Рис. 4.2.3.2. Схематическое одномерное распределение плотности энергии половины гауссова пучка с  $F_0 = 0.55 \text{ Дж/см}^2$  и  $\sigma = 420 \text{ мкм}$  (а). На рисунке используются следующие обозначения:  $F_a$  – порог фрагментационной абляции,  $F_r$  – порог формирования ППС («ripples») и  $F_m$  – порог плавления титана. СЭМ-изображение поверхности титана, облученной в неподвижном состоянии половиной гауссова пучка при числе импульсов  $N = 50$  и  $F_0 = 0.55 \text{ Дж/см}^2$  (б) и увеличенная граничная область (в).

Для используемых в представленных экспериментах размера пучка  $\sigma$  и скорости сканирования  $v$ , эффективное число лазерных импульсов на точку, равное  $N_{eff}(\sigma) = f \cdot \sigma / v$ , должно быть выше 50 при  $F_0 \approx 2F_{abl}$ , если необходимо создать микроструктуры [Oliveira 2009]. Так же можно оценить эффективное число импульсов приходящихся на размытую дифракционную область  $N_{eff}(d) = f \cdot d / v$ , эффективный размер которой порядка  $d \sim 10$  мкм (Рис. 4.2.3.2в). Как показано в работе [Vorobyev 2007 b], запись ППС в режиме  $F \leq F_r(N=1)$  происходит, начиная с  $N \sim 20$ . Таким образом, при наших экспериментальных параметрах грубая оценка скорости сканирования, при которой возможно управление топологией поверхности за счет изменения распределения пучка, должна лежать в диапазоне 5 – 80 мкм/с. Однако для режима сканирования эффективное число импульсов на точку, по-видимому, может несколько отличаться от значений числа импульсов, взятых из работ [Vorobyev 2007 b] и [Oliveira 2009] по стационарному облучению, поэтому границы указанного диапазона размыты.

Исследования химического состава приповерхностного слоя облученных образцов показало возможность не только управления топологией, но и химическим составом поверхности. Обнаружено существенное различие в содержании кислорода для различных направлений сканирования (Рис. 4.2.3.1а и 4.2.3.1г) асимметричным гауссовым пучком при наиболее оптимальной скорости сканирования  $v = 31.25$  мкм/с. В таблице 3 приведены данные для двух скоростей сканирования – оптимальной (31.25 мкм/с) и неоптимальной (12.5 мкм/с). При оптимальной скорости видно, как различие в топологии (Рис. 4.2.3.1), так и в химическом составе поверхности, в то время как при неоптимальном режиме сканирования практически никакой разницы между топологиями и химическими составами поверхности не наблюдалось.

Табл. 3. Химический состав приповерхностного слоя титана, облученного в различных режимах сканирования: «прямом» и «обратном».

Направление сканирования	Режим облучения			
	$F_0 = 0.55$ Дж/см <sup>2</sup> $v = 31.25$ мкм/с		$F_0 = 0.55$ Дж/см <sup>2</sup> $v = 12.5$ мкм/с	
	Ti (at.%)	O (at.%)	Ti (at.%)	O (at.%)
«прямое»	43.0 ± 0.5	57.0	39.5	60.5
«обратное»	49.8	50.2	40.0	60.0



## Выводы по Главе 4

Полученные в главе 4 результаты указывают на абляционную природу формирования микроконусов под действием УКИ на различных длинах волн [Ionin 2013 c]. Также как и в главе 3, отмечается, что порог формирования микроструктур находится около порога абляции материала. На основе экспериментальных зависимостей параметров рельефа от плотности энергии и числа УКИ, а также численного моделирования распределения ЭМ поля на поверхности с микроконусами, установлено, что абляция при многоимпульсном режиме воздействия УКИ носит неустойчивый характер, протекая преимущественно в минимумах профиля рельефа поверхности и усиливаясь через механизм положительной обратной связи по мере роста плотности заполнения микроконусами поверхности. Отмечены общие черты процессов формирования микроконусов в центре абляционных кратеров и на периферии, а именно, абляционная природа их формирования с развитием и насыщением неустойчивого роста.

Отдельно показано для режима воздействия УКИ, что в режиме сканирования происходит переналожение различных типов структур и создание комбинированной топологии, когда микроструктуры покрыты субмикро- и наноструктурами. Для наносекундных (и более длинных) импульсов ранее такого поведения практически не наблюдалось, по-видимому, в силу необходимости сильного проплавления создавшихся микроструктур для возбуждения капиллярных волн. Также впервые продемонстрировано эффективное управление топологией и химическим составом поверхности в режиме ее сканирования пучком УКИ с асимметричным пространственным распределением [Ionin 2013 d].

## Глава 5. Формирование поверхностных наноструктур вследствие фокусировки интенсивных ПЭВ

В настоящей главе исследуется поэтапное формирование нового комбинированного типа наноструктур – наноострие в микроуглублении на поверхности алюминия. Данный тип структур обнаружен и исследован впервые. Показаны все стадии их формирования: от спонтанного формирования массива микроуглублений на поверхности до возникновения единичных наноострий в центре каждого микроуглубления. В заключительной части главы экспериментально показано, что полученные наноструктуры способны усиливать (фото)термоэмиссию электронов при возбуждении УКИ в десятки раз.

### 5.1 Детали эксперимента

В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов использовалась Ti:сапфировая лазерная установка (Гл. 2) на длине волны 744 нм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность оптического качества образца из алюминия (Рис. 5.2.1а) при помощи сферической стеклянной линзы с фокусным расстоянием 11.5 см в пятно диаметром 0.7 мм по уровню интенсивности  $1/e$ . Временная задержка между поглощенными УКИ составляла порядка нескольких секунд.

### 5.2. Формирование поверхностных металлических микроуглублений

На рисунке 5.2.1б представлено СЭМ изображение поверхности алюминия после ее взаимодействия с единичным УКИ с пиковой плотностью энергии  $F_0 \approx 0.92$  Дж/см<sup>2</sup>. Выбранное значение плотности энергии находится ниже порога фрагментационной абляции алюминия  $F_f \approx 1.3$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 а], но выше порога абляции откольного типа (spallation)  $F_s \approx 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 а]. При одноимпульсном воздействии на периферии фокального гауссова пятна на поверхности наблюдается значительное количество микроуглублений в виде круглых колец с бортиком по окружности (Рис. 5.2.1б) со средней поверхностной плотностью  $\sim 10^7$  ед./см<sup>2</sup>, варьирующейся в зависимости от локальной падающей плотности энергии  $F_i \leq F_s$ . Механизм формирования микроуглублений, по-видимому, связан с гомогенной нуклеацией паровых пузырьков в расплаве вблизи поверхности чуть ниже порога откольной абляции (см. Обзор литературы). Данные микроуглубления были изучены с помощью СЭМ под разными углами зрения, что позволило измерить их средние параметры (с указанием статистического разброса

значений) – радиус  $R_0 \approx 0.75 \pm 0.50$  мкм, глубину  $h \approx 100 \pm 50$  нм, толщину и высоту кромки кольца  $\Delta \approx 100 \pm 30$  нм. Такие металлические микроуглубления с выраженными кромками могут работать как устройства для фокусировки ПЭВ – «плазмонные линзы».

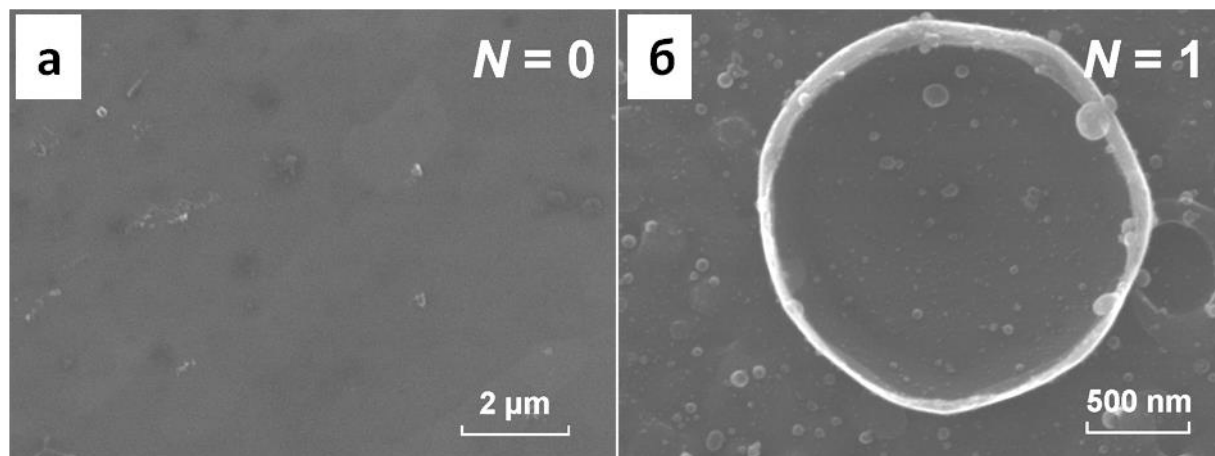


Рис. 5.2.1. СЭМ изображение начальной шероховатой поверхности алюминия (а) и типичного (одного из множества) микроуглубления, образующегося после поглощения одного УКИ с  $F_0 \approx 0.92$  Дж/см<sup>2</sup> (б). Буквой  $N$  обозначается число УКИ, поглощенных поверхностью.

В последние годы фокусировка ПЭВ в плазмонных структурах привлекает все большее внимание с точки зрения эффективного ввода/вывода излучения в волноводах, усиления нелинейных оптических процессов, а также из-за возможности создания высокочувствительных молекулярных сенсоров. Фокусировка ПЭВ производится путем концентрации поля на конце сужающегося волновода [Stockman 2004], с использованием так называемых «плазмонных линз», представляющих собой упорядоченный определенным образом массив из источников ПЭВ (наноразмерных отверстий [Yin 2005], щелей [Liu 2005] и др.), формированием на пути распространения ПЭВ диэлектрической структуры с неоднородным распределением приращения фазы волны [Bezus 2010].

Рассмотренные ранее режимы возбуждения и распространения ПЭВ предполагали, главным образом, слабоинтенсивные поля, не вызывающие существенного мгновенного изменения оптических постоянных волновода, а также плавления или абляции его вещества. Режим ультракороткого интенсивного лазерного воздействия интересен тем, что нагрев электронной подсистемы металла во время распространения и фокусировки ПЭВ приводит к значительному изменению диэлектрической проницаемости металла (см. Гл. 1), что, в свою очередь, вносит существенный вклад в эффективность усиления суммарного ЭМ поля в фокусирующем устройстве. Таким образом, для дальнейшего изучения процесса фокусировки

ПЭВ в «плазменной линзе» необходимо оценить сверхбыстрое изменение оптических свойств поверхности.

### 5.3. Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости алюминия от плотности энергии УКИ

Для случая взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с металлами необходимо рассматривать процесс нагрева поверхности, как мгновенный нагрев электронов проводимости до температур порядка нескольких электрон-вольт, в то время как температура решетки остается близкой к начальной. На временах порядка длительности импульса время релаксации электронов определяется главным образом электрон-электронными столкновениями, тогда из модели Друде с учетом вклада кристаллической решетки  $\varepsilon_b(\omega)$  [Del Fatti 1998] имеем

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{ee}^2} \left( 1 - i \frac{\gamma_{ee}}{\omega} \right) \quad (5.1)$$

где  $\omega_p$  – плазменная частота ( $\hbar\omega_p = 12.7$  эВ для алюминия [Palik 1985]),  $\varepsilon_b(744\text{нм}) \cong -10.8 + i38.7$  – вклад решетки в диэлектрическую проницаемость алюминия, полученный путем вычитания из полной диэлектрической проницаемости алюминия, Друде-вклада электронов проводимости, вычисленного при следующих параметрах:  $\omega = 2.53 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\omega_p = 1.93 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$  и  $\tau_{ee}(300\text{K}) = 1.87 \cdot 10^{-14} \text{ с}$  [Palik 1985] из формулы (5.2), где  $\gamma_{ee} = \frac{1}{\tau_{ee}(T_e)}$  – обратное время столкновения электронов, которое определяется по известному выражению [Groeneveld 1995]

$$\tau_{ee}(T_e) = K_{ee}^{-1} \frac{1 + \exp[(E_F - E)/k_B T_e]}{(\pi k_B T_e)^2 + (E_F - E)^2} \quad (5.2)$$

где  $K_{ee} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p}{128 E_F^2}$  (для алюминия равная  $0.0192 \text{ фс}^{-1} \text{ эВ}^{-2}$ ),  $E_F$  – энергия Ферми (для алюминия  $E_F = 11.7$  эВ),  $k_B$  – константа Больцмана,  $E$  – энергия возбужденных электронов проводимости, которая, по сути, равна  $E_F + \hbar\omega$ . Подставляя полученные значения зависимости

$\gamma_{ee}(T_e)$  (Рис. 5.3.1) в формулу (5.1), получим зависимости для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости фотовозбужденного алюминия от электронной температуры. Полученные зависимости  $\text{Re}[\varepsilon_m(T_e)]$  и  $\text{Im}[\varepsilon_m(T_e)]$  для  $\lambda = 744$  нм (Рис. 5.3.1) показывают, насколько существенно влияние лазерного возбуждения и электронной температуры, в частности, на оптические характеристики алюминия. Для УКИ на других длинах волн подобный расчет для алюминия приведен в работах [Агранат 2007, Inogamov 2009].

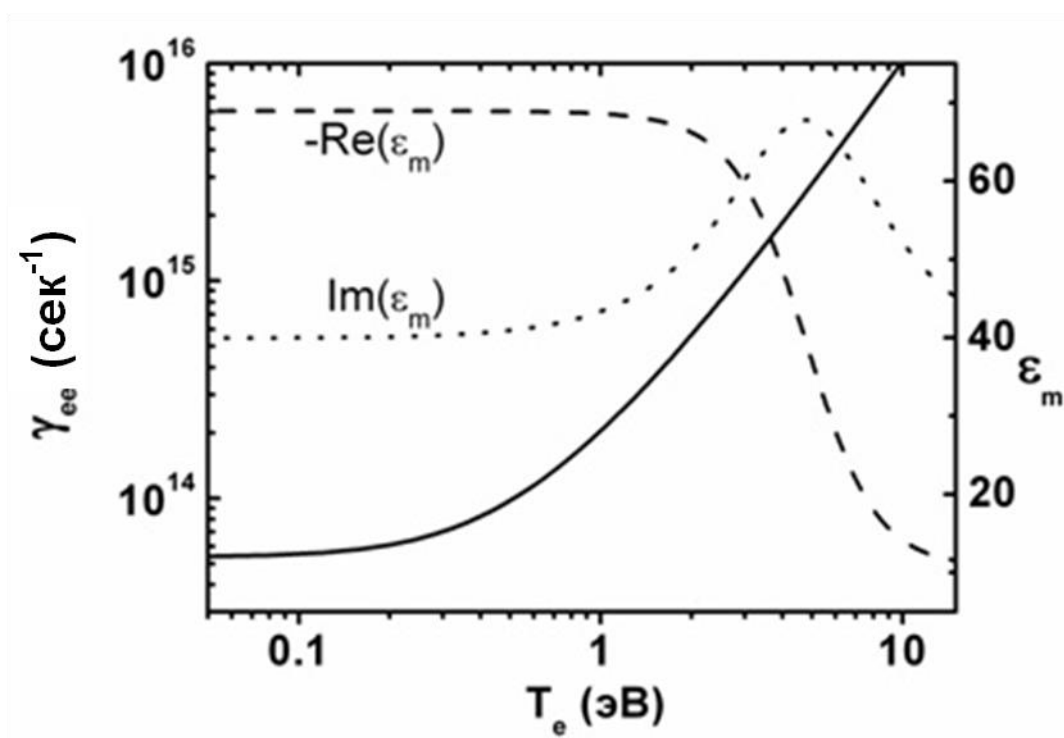


Рис. 5.3.1 Зависимости частоты электронных столкновений, реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости алюминия для  $\lambda \approx 744$  нм от электронной температуры. Сплошная линия – частота электронных столкновений (левая ось); штриховая линия (правая ось) – реальная часть диэлектрической проницаемости алюминия с обратным знаком; пунктирная линия (правая ось) – мнимая часть диэлектрической проницаемости алюминия.

Зависимость температуры квазиравновесного электронного газа ( $T_e$ ) от плотности энергии падающего фемтосекундного лазерного излучения может быть оценена следующим образом. Получив мгновенные диэлектрические проницаемости поверхности алюминия, можно вычислить по формулам Френеля [Борн 1973] отражение  $p$ -поляризованного импульса накачки в зависимости от электронной температуры  $T_e$  и сопоставить полученные значения с экспериментальными данными самоотражения импульсов накачки. На рисунке 5.3.2 представлено сопоставление расчетной зависимости отражения  $R$  ИК фемтосекундного

лазерного импульса для угла падения  $\theta = 45^\circ$  и экспериментальных данных для таких же условий.

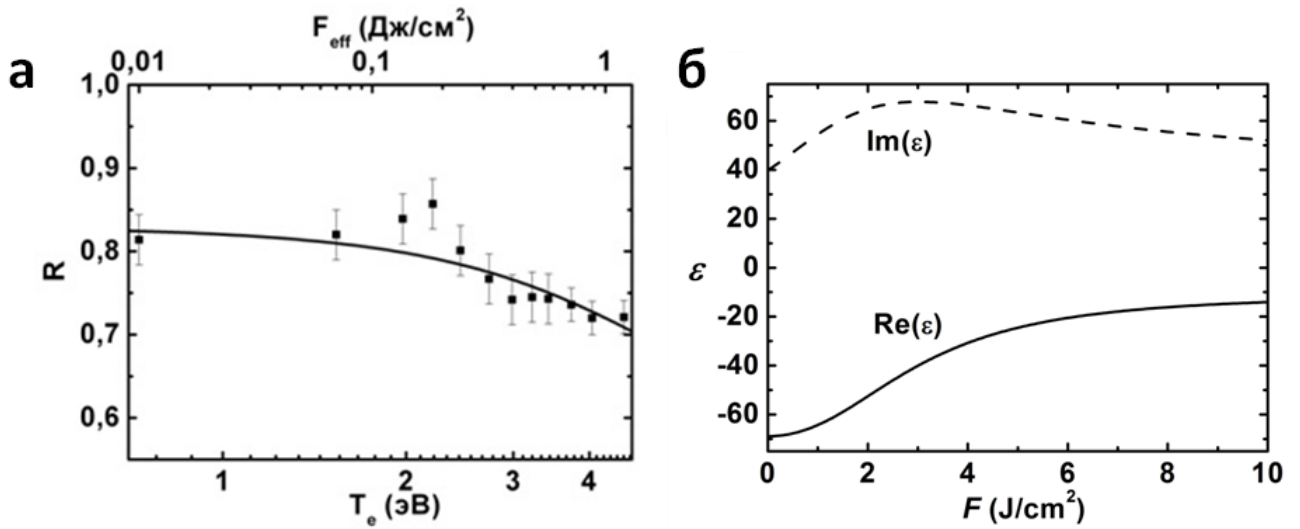


Рис. 5.3.2. (а) Сопоставление экспериментальных (от поглощенной плотности энергии  $F_{eff}$ ) и расчетных (от электронной температуры  $T_e$ ) значений коэффициента самоотражения алюминия для угла падения  $\theta = 45^\circ$   $p$ -поляризованного ИК УКИ. Сплошная линия – теоретическая зависимость; черные квадраты – экспериментальные значения. (б) Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от  $F$ .

Сопоставленные таким образом расчетные и экспериментальные значения в логарифмических осях абсцисс дают прямую связь поглощенной плотности энергии лазерного излучения ( $F_{eff}$ ) с электронной температурой, где поглощенная плотность энергии выражается через падающую плотность энергии как

$$F_{eff} = F \cdot [1 - R(F_{eff})] \quad (5.3)$$

где  $R(F_{eff})$  – коэффициент отражения от поверхности, который также зависит от электронной температуры. Результирующие зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от падающей плотности энергии ИК УКИ показаны на рисунке 5.3.2б.

#### 5.4. Возбуждение и фокусировка интенсивных ПЭВ.

Для оценки величины суммарной плотности энергии в центре фокусирующего кольца рассмотрим распространение возбужденных ПЭВ (или Surface Plasmon Polariton в зарубежной литературе) от его кромки к центру с учетом самовоздействия из-за интенсивного нагрева электронов металла (Рис. 5.3.2б). Возбуждение ПЭВ происходит при рассеянии падающей на поверхность металла световой волны на кромке кольца и осуществляется с коэффициентом преобразования  $C$  (по плотности энергии), который относительно невысок в нерезонансном случае [Maier 2007]. Далее, при распространении ПЭВ вдоль поверхности происходит ее экспоненциальное затухание из-за поглощения энергии металлом [Raether 1988], а с ростом глубины проникновения ПЭВ в металл плотность энергии на поверхности линейно спадает. В цилиндрической геометрии фокусировки ПЭВ ее интенсивность нарастает как  $r^{-1}$  при  $r \rightarrow 0$  [Yin 2005, Bahns 2007]. Таким образом, зависимость локальной плотности энергии ПЭВ от радиальной координаты  $r$  имеет вид

$$F_{SPP} = C \cdot F_i \cdot \frac{R_0}{r} \cdot \frac{\delta_0}{\delta} \cdot \exp\left(-\frac{r}{L_{SPP}}\right) \quad (5.4)$$

где  $F_i$  – падающая плотность энергии УКИ,  $R_0$  – радиус кольца,  $\delta_0$  и  $\delta$  – характерные начальная и текущая глубины затухания ПЭВ вглубь металла, соответственно, на кромке и вдоль радиуса кольца,  $L_{SPP}$  – характерная длина затухания ПЭВ, учитывающая только потери на нагрев металла. В работе [Chen 2009] было показано, что данная аналитическая оценка находит хорошее согласие с численными расчетами и неплохо описывает экспериментальные значения интенсивности в фокусе такой «плазмонной» линзы. Основные характеристики распространения ПЭВ ( $\delta$  и  $L_{SPP}$ ) на границе раздела металл/воздух выражаются в виде [Raether 1988]:

$$\delta = \frac{1}{2 \operatorname{Re} \sqrt{k_{SPP}^2 - \varepsilon \cdot k_0^2}} \quad (5.5)$$

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}} \quad (5.6)$$

$$L_{SPP} = \frac{1}{2 \operatorname{Im}(k_{SPP})} \quad (5.7)$$

где  $k_0 = 2\pi/\lambda$  – волновой вектор УКИ в вакууме,  $k_{SPP}$  – комплексный волновой вектор ПЭВ,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость металла. Полученные зависимости (5.5) и (5.7) изображены на рисунке 5.4.1а. Значения координаты  $r$  меняются в пределах от  $R_0$  до  $\pi/k_{SPP}$ . Коэффициент

преобразования  $C$  зависит, главным образом, от размеров и формы источника ПЭВ и был численно рассчитан методом конечных элементов (программа COMSOL) для плоской поверхности алюминия с расположенным на ней бесконечным цилиндром с диаметром  $100 \text{ нм} = \Delta$  и направлением оси вращения цилиндра параллельно плоскости поверхности (Рис. 5.4.1б). В случае перпендикулярной взаимной ориентации поляризации нормально падающего излучения и оси вращения цилиндра коэффициент преобразования по квадрату модуля электрического поля составил 0.1. Полученный коэффициент преобразования получен при помощи использованной в разделе 3.2.2 методики вычисления относительной интенсивности ПЭВ. Рассмотренный модельный случай соответствует геометрии кромки колец, полученных после первого поглощенного УКИ (Рис. 5.2.1б).

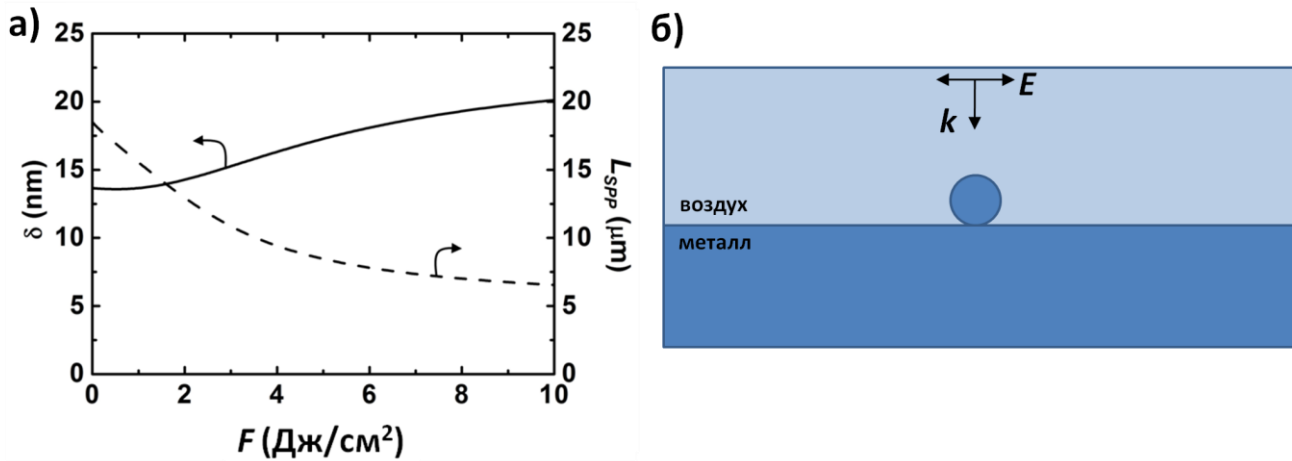


Рис. 5.4.1. (а) Рассчитанные зависимости глубины проникновения ПЭВ в металл  $\delta$  и длины распространения ПЭВ  $L_{SPP}$  от  $F$ . (б) Схематичное представление задачи возбуждения ПЭВ при облучении плоской ЭМ волной (вектор электрического поля  $E$ , волновой вектор  $k$ ) металлического цилиндра, лежащем на металлической поверхности.

В случае падающего на кольцо когерентного излучения с линейной поляризацией максимально эффективное возбуждение ПЭВ происходит теми областями кольца, которые перпендикулярны к направлению поляризации. Однако существенный вклад дают также и другие участки кольца, которые занимают его большую часть [Yin 2005, Bahns 2007, Liu 2005]. Следовательно, при распространении возбужденных от этих областей ПЭВ к центру кольца происходит концентрация энергии подобно случаю, описываемому формулой (5.4), с той лишь разницей, что в центре из-за интерференции распространяющихся навстречу друг другу сфокусированных ПЭВ и падающего излучения может происходить резкое увеличение плотности энергии на масштабе длины волны. С учетом сфазированности ПЭВ и падающего



излучения [Ахманов 1985] можно оценить распределение плотности энергии внутри кольца при помощи соотношения для интерференции трех волн

$$F(r) = F_i + 4F_{SPP} \cos^2(k_{SPP}(R_0 - r)) + 4\sqrt{F_{SPP}F_i} \cos(k_{SPP}(R_0 - r)) \quad (5.8)$$

В условиях самовоздействия ПЭВ при фокусировке будет происходить неоднородное по пространству изменение параметров в уравнении (5.4), зависящих от  $\varepsilon$  – главным образом,  $\delta$  и  $L_{SPP}$ , которые существенно меняют свои значения в диапазоне  $F = 1-10$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.4.1а). В этом случае оценки по формуле (5.4) проводились путем разбиения пути распространения ПЭВ от края кольца ( $r = R_0$ ) до области дифракционного предела ( $r = \pi/k_{SPP}$ ) на шаги величиной 10 нм, так что значение  $\varepsilon(F)$  на каждом промежутке соответствовало значению  $F = F_i + F_{SPP}$  на предыдущем отрезке и имело вид зависимости, представленной на рисунке 5.4.1а. В области  $0 < r < \pi/k_{SPP}$  значение  $F_{SPP}$  полагалось постоянным и равным  $F_{SPP}(r = \pi/k_{SPP})$ . Далее полученное распределение  $F_{SPP}(r)$  использовалось в формуле (5.8).

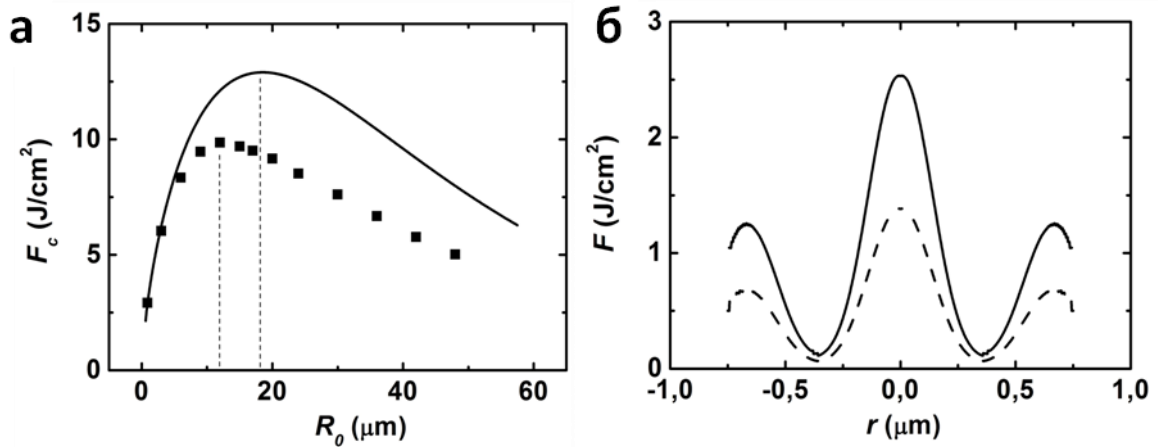


Рис. 5.4.2. (а) Расчетные зависимости плотности энергии в центре кольца  $F_c$  для  $F_i = 0.92$  Дж/см<sup>2</sup> от его радиуса для постоянной (линия) и меняющейся (квадраты)  $\varepsilon$ . (б) расчетные распределения плотности энергии внутри кольца с радиусом  $R_0 = 0.75$  мкм для  $F_i = 0.92$  Дж/см<sup>2</sup> (толстая линия) и  $F_i = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (тонкая линия) вдоль направления, сонаправленного с линейной поляризацией падающего света и проходящего через центр кольца.

Самовоздействие ПЭВ существенно проявляет себя при значениях радиуса кольца, много больших длины ПЭВ, когда влияние экспоненциального множителя в формуле (5.4), содержащего  $L_{SPP}(\varepsilon(F))$ , становится преобладающим. На рисунке 5.4.2а показано сравнение

зависимостей плотности энергии в центре кольца  $F_c \equiv F(r=0)$ , рассчитанной по формуле (5.8) (с целью более наглядного представления в широком диапазоне значений  $R_0$  осцилляции сглажены, т.е. во всех точках принято  $\cos(k_{SPP}R_0) = 1$ ), как с учетом меняющихся оптических свойств  $\varepsilon(F)$ , так и без учета – для  $\varepsilon(F=0)$ . Из данного сравнения видно, что учет зависимости  $\varepsilon(F)$  приводит существенному смещению на 30 % в сторону меньших значений радиуса кольца, при котором при заданном  $F_i$  достижима максимально возможная  $F_c$ , а также значительно уменьшается и само максимально возможное значение  $F_c$  по сравнению со случаем «холодной» поверхности (на 20 %), который был ранее рассмотрен на примере серебра [Liu 2005].

Полученные результаты моделирования представляют интерес для увеличения эффективности процесса фокусировки сильных ЭМ полей в виде ПЭВ с помощью рассматриваемого типа линз, показывая возможность десятикратного увеличения локальной плотности энергии в режиме относительно малого коэффициента связи  $C$ , который может быть увеличен практически до 1, например, путем фокусировки на множестве концентрических колец со специально подобранным соотношением радиусов [Chen 2009]. Тогда, при  $C \approx 1$  для оптимального  $R_0$ , полагаясь на оценки из формулы (5.8), можно ожидать для кольцевой алюминиевой линзы увеличения плотности энергии почти на два порядка. Для достижения еще больших значений  $F_c$  целесообразно использовать металлы, обеспечивающие бóльшие длины пробега ПЭВ (например, золото).

На рисунке 5.4.2б для различных  $F_i$  изображены рассчитанные по формуле (5.8) зависимости распределения плотности энергии внутри кольца фиксированного радиуса  $R_0 = 0.75$  мкм, соответствующего наблюдаемому нами среднему экспериментальному значению после поглощения единичного УКИ (Рис. 5.2.1б). Важно отметить, для  $F_i = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> значение  $F_c = 1.38$  Дж/см<sup>2</sup> в центре кольца немного превышает порог фрагментационной абляции алюминия ( $F_f \approx 1.3$  Дж/см<sup>2</sup>), в то время как в остальных областях локальная плотность энергии ниже этого порога. Однако при  $F_i = 0.92$  Дж/см<sup>2</sup> существенное превышение порога фрагментационной абляции происходит в центральной области уже большего диаметра (около 0.5 мкм). В обоих случаях отношение  $F_c/F_i$  примерно одинаково и равно 2.75, так как при малых значениях  $R_0$  зависимость  $F_c$  от  $F_i$  почти линейная.

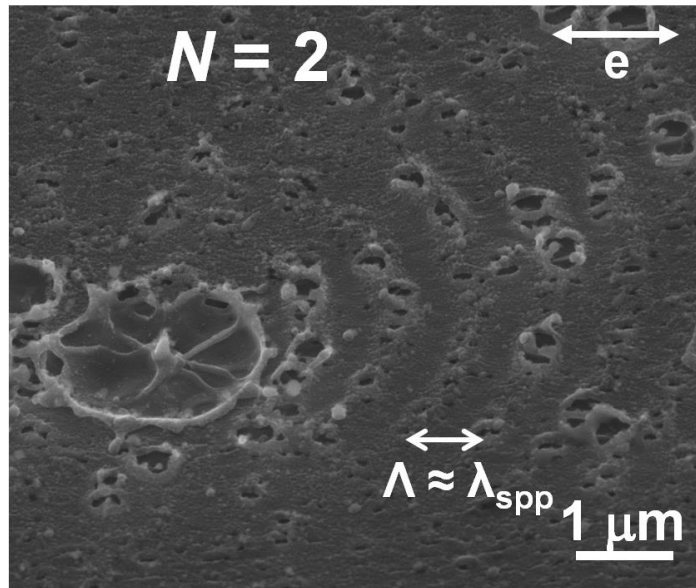


Рис. 5.4.3. СЭМ-изображение микроуглубления и периодических коцентрических полос возле него, полученных при облучении поверхности алюминия двумя ( $N = 2$ ) последовательными УКИ (задержка несколько секунд) с локальной плотностью энергии  $F \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Проведенный выше анализ фокусирующих ПЭВ свойств у лазерно-индуцированных «плазменных линз» (кольцевых микроуглублений) хорошо качественно подтверждается характером повреждения таких структур при облучении их УКИ с плотностью энергии около порога абляции материала. Как показано на Рис. 5.4.3., помимо образования наноструи в центре микроуглубления на поверхности алюминия вокруг наблюдается формирование коцентрических полос с периодом несколько меньше длины волны УКИ, т.е. около длины волны ПЭВ ( $\Lambda \approx 0.73 - 0.74$  мкм). Ориентация данных полос преимущественно перпендикулярна ориентации вектора поляризации УКИ. Данные экспериментальные наблюдения явно свидетельствуют в пользу возбуждения ПЭВ на краях микроуглублений. Действительно, возбуждение ПЭВ приводит как к дальнейшему распространению ПЭВ вне микроуглубления и их интерференции с УКИ (см. Гл. 3), так к и их распространению в центр микроуглубления – фокусировке. Однако сам механизм формирования наноразмерного повреждения в центре микроуглубления требует отдельного исследования и будет рассмотрен в следующей главе.

### 5.5. Формирование nanoострий и нанократеров внутри кольцевых поверхностных микроуглублений.

Ультракороткая длительность падающего импульса и возбужденных им ПЭВ позволяет возникнуть интерференционному распределению плотности энергии (см. формулу (5.8)) до начала протекания процессов плавления или абляции. К тому же сверхбыстрый интенсивный

нагрев поверхности под действием УКИ во многих случаях имеет локальный характер (см. Гл.1). Так что в случае, например, субдифракционной локализации света за счет фокусировки ПЭВ внутри кольцевых микроуглублений, абляция может существенно отличаться от абляции плоской поверхности материала при тех же параметрах УКИ. Такой характер взаимодействия интересен с точки зрения формирования необычных поверхностных наноструктур.

Действительно, воздействие второго УКИ на поверхность алюминия, содержащую микроуглубления (один из которых изображен на рисунке 5.2.1б), приводит к формированию застывшей наноструи в центре каждого из них. Так, на рисунке 5.5.1 показаны типичные микроуглубления, формирующиеся в областях лазерного пучка, соответствующих  $F_i = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.5.1а) и  $F_i = 0.92$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.5.1б). Видно, что в обоих случаях в области предполагаемого центрального максимума плотности энергии происходит локальный выброс вещества – завершённый (с образованием внутреннего нанократера) на рисунке 5.5.1б и замороженный в виде наноструи на рисунке 5.5.1а.

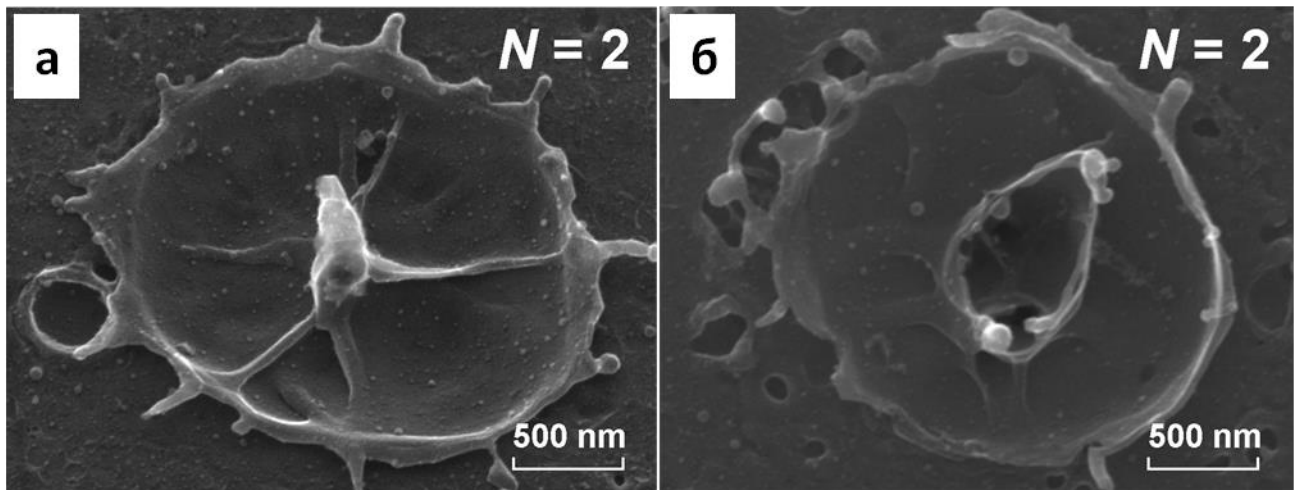


Рис. 5.5.1. СЭМ изображения микроуглублений, полученных после облучения поверхности алюминия двумя последовательными УКИ с пиковой плотностью энергии  $F_0 \approx 0.92$  Дж/см<sup>2</sup>. (а) периферийная область лазерного пучка с локальной плотностью энергии  $F_i \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (вид под углом 30°), (б) центральная область лазерного пучка  $F_i \approx F_0$ . Буквой  $N$  обозначается число УКИ, поглощенных поверхностью.

Основным механизмом, отвечающим за формирование изображенных на рисунке 5.5.1 наноструктур, по-видимому, является генерация мощных волн сжатия в приповерхностном слое расплава алюминия ( $F_c \approx 1.38$  Дж/см<sup>2</sup> соответствует уровню давления сжатия около 1 ГПа, а  $F_c \approx 2.54$  Дж/см<sup>2</sup> – примерно 10 ГПа [Ионин 2011 а]) из-за действия на него давления отдачи разлетающегося поверхностного слоя закритического флюида. В процессе ударного

воздействия давления отдачи на поверхность расплава образуется нанокаверна, которая после разгрузки давления отдачи схлопывается с выбросом наноструи. Для мелкомасштабной наноструи расплава на рисунке 5.5.1а выталкивающее давление оказывается ниже, а охлаждение и затвердевание протекают быстрее, что препятствует ее отрыву от поверхности, по сравнению с более крупной наноструей, которая выбрасывается частично или полностью с образованием внутреннего нанократера (Рис. 5.5.1б). В рамках данного механизма, формирование мелкомасштабной наноструи на рис. 5.5.1а при  $F_i = 0.5 \text{ Дж/см}^2$  указывает на незначительное превышение в фокусе линзы порога фрагментационной абляции ( $F_c \geq F_f \approx 1.3 \text{ Дж/см}^2$ ), то есть реальное увеличение локальной плотности энергии немногим более, чем в  $F_f/F_i \approx 2.5$  раза, что хорошо согласуется с расчетным значением 2.75.

Наноструктуры схожего типа (наноструи, но без окружающих их микроуглублений) ранее получали при одноимпульсном воздействии остросфокусированным УКИ на поверхности тонких пленок (как структурированных [Valev 2012], так и непрерывных [Korte 2004, Nakata 2007, Kuznetsov 2012]), что сопровождалось также формированием под наноструями субмикронного полусферического полого пьедестала (или «nanobump»). В наших экспериментах таких пьедесталов обнаружено не было, так как использовались объемные образцы алюминия.

Важно отметить, что и физический механизм формирования наноструй остается темой дискуссий, и относится различными авторами к таким эффектам как эффект гидродинамического течения в расплавленной оболочке «nanobump» [Kuznetsov 2012], эффект давления паров испарения [Nakata 2007], а также комбинированная упруго-пластическая деформация нагретой области [Vulgakova 2005.]. К тому же невыясненной остается роль длительности лазерного импульса, меняющаяся от наносекундного [Moening 2009] и пикосекундного [Nakata07] вплоть до фемтосекундного [Kuznetsov 2012] диапазонов. Хотя во всех предыдущих исследованиях отмечается важность наличия тонкой металлической пленки для возникновения на ней наноструи.

#### **5.6. Усиление локального электромагнитного поля и (термо)фотоэмиссии электронов при помощи наноструй в кольцевых микроуглублениях в режиме интенсивного воздействия УКИ.**

Помимо перспектив создания различных элементов нанооптики, в настоящее время в области лазерной физики высоких энергий существует также значительный интерес к нано-и микроразмерным мишеням. Это обусловлено, в первую очередь, возможностью получения потоков высокоэнергетичных частиц (например, электронов) при использовании сравнительно невысоких интенсивностей падающего лазерного излучения [Быченков 2011]. В частности, в

недавних работах показано, что облучение единичными УКИ металлических nanoострий позволяют создавать узконаправленные, ультракороткие, когерентные электронные импульсы [Hommelhof 2006, Ropers 2007, Herink 2012, Park 2012]. Возможности применения таких наноразмерных источников весьма многообещающие – это электронная интерферометрия и микроскопия с временным разрешением [Siwick 2003, Niikura 2002].

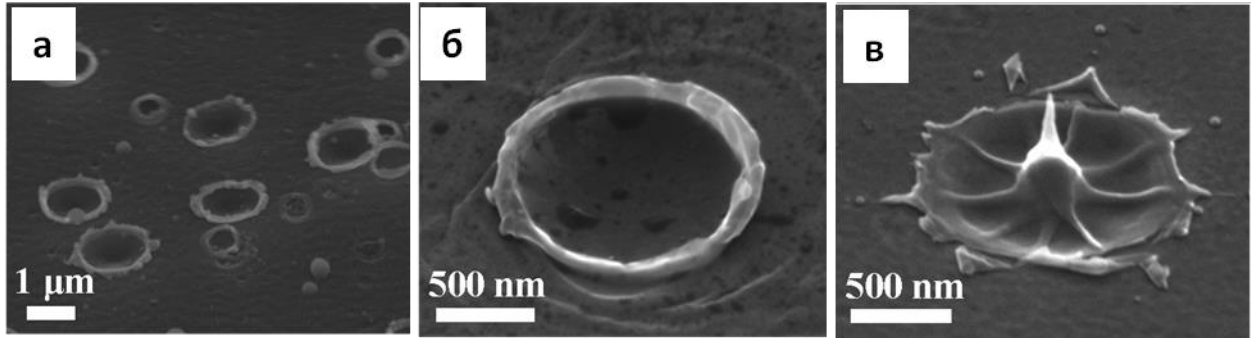


Рис. 5.6.1. СЭМ-изображения массива микроуглублений (а) и отдельного микроуглубления из данного массива (б) сформированных под действием одного УКИ с  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup>. (в) СЭМ-изображение отдельного микроуглубления после его облучение вторым таким же УКИ.

По указанной в разделе (5.4) методике формирования массива nanoострий в микроуглублениях был также сформирован их массив под действием двух последовательных УКИ с  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup> и задержкой несколько секунд, когда после первого импульса спонтанно возникали микроуглубления («плазменные линзы») (Рис. 5.6.1а,б), а после второго – в центре каждого из них были сформированы nanoострия (Рис. 5.6.1в).

Известно, что подобные nanoострия обладают так называемым «эффектом громоотвода» - увеличение плотности силовых линий возле наноразмерной вершины. Интересно оценить способность усиления оптического поля на полученном типе nanoструктуры (nanoострие в микроуглублении), имеющей ряд особенностей по сравнению с ранее исследованными индивидуальными nanoостриями [Novotny 2012]. С этой целью проведен численный расчет (метод конечных элементов, программа COMSOL) путем решения волнового уравнения для ЭМ поля для нормального падения плоской ЭМ волны ( $\lambda = 744$  нм) на поверхностное микроуглубление с nanoострием с заданной геометрией:  $H = 550$  нм,  $h = 100$  нм,  $R_0 = 650$  нм,  $R = 100$  нм,  $r = 20$  нм,  $\Delta = 100$  нм (обозначения указаны на Рис. 5.5.2а), которые измерены экспериментально (Рис. 5.6.1в). Диэлектрическая проницаемость алюминия взята для случая невозбужденного алюминия  $\epsilon = -68.9 + i39.9$  [Palik 1985].

Проведенное численное моделирование показывает усиление интенсивности оптического поля вне наноострия в 56 раз и в 5.5 раза – внутри (Рис. 5.6.2б,в). Под фактором усиления интенсивности подразумевается отношение между максимальной интенсивностью под поверхностью наноострия и под плоской поверхностью алюминия (расчет производился на ровной поверхности в отсутствие каких-либо ПС). Моделирование учитывает все возможные интерференционные эффекты и, следовательно, учитываются вклады в усиление не только от «эффекта громоотвода», но и отражение ЭМ волны от округленного дна микроуглубления, а также возбуждение ПЭВ на краях микроуглубления. Сравнение со случаем наноострия на ровной поверхности алюминия показывает, что фактор усиления уменьшается в 2 раза вне вершины наноострия и в 1.3 раза – внутри. Это говорит о решающей роли отражения от скругленного дна микроуглубления, и немаловажной роли кромки, возбуждающей и фокусирующей ПЭВ. Вся эта конструкция напоминает устройство параболической антенны, где наноострие – наноантенна, а округленное микроуглубление – микрорефлектор, поэтому далее в тексте она будет называться наноантенной.

Для измерения (термо)фотоэмиссии электронов использовалась схема, описанная в главе 2. Фокусировка УКИ ( $\lambda \approx 744$  нм) на поверхность осуществлялась стеклянной линзой в пятно диаметром  $D_{1/e} \approx 180$  мкм. Все измерения сигнала проводились в одноимпульсном режиме без накопления и автоматического усреднения на осциллографе. Полученные значения нормировались на сигнал от ровной поверхности алюминия (т.е. при  $N = 1$ ), тем самым давая фактор усиления электронной эмиссии. Индуцированная ИК УКИ эмиссия электронов с поверхности измерена для различных типов наноструктур, возникающих после различного числа УКИ  $N$ .

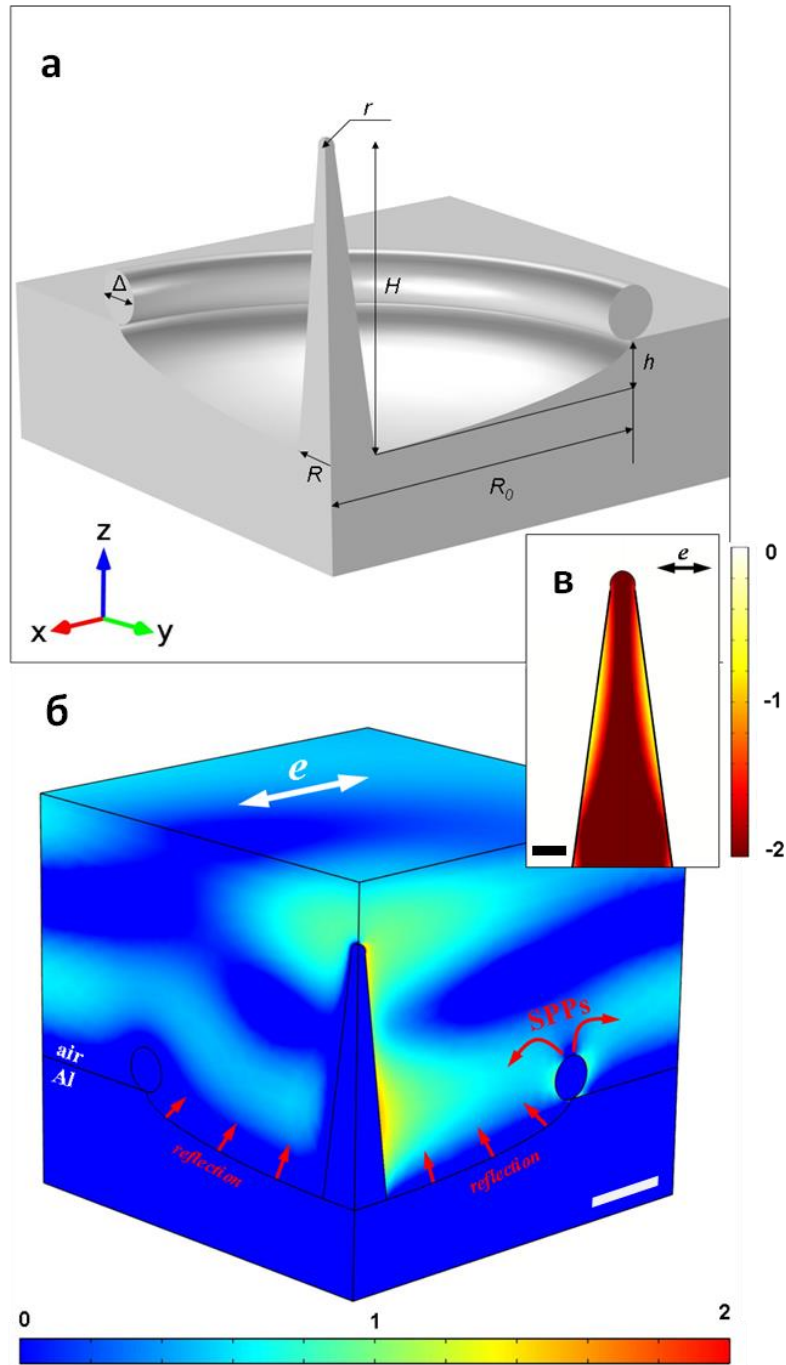


Рис. 5.6.2. (а) Сечение 3D-модели nanoострия в микроуглублении на алюминии с указанными обозначениями геометрических параметров. (б) Распределение десятичного логарифма от усиления квадрата ЭМ поля  $\lg(|E|^2/|E_0|^2)$  в области моделируемой nanoструктуры с параметрами:  $H = 550$  нм,  $h = 100$  нм,  $R = 100$  нм,  $R_0 = 650$  нм,  $r = 20$  нм,  $\Delta = 100$  нм., где  $E_0$  – амплитуда падающего ЭМ поля. (в) Увеличенное nanoострие с внутренним распределением значений  $\lg(|E|^2/|E_0|^2)$ . Двойные стрелки на рисунках (б) и (в) указывают ориентацию линейной поляризации падающей ЭМ волны. Цветные шкалы отображают вычисленные значения  $\lg(|E|^2/|E_0|^2)$ .



На рисунке 5.6.3а приведен указанный фактор усиления эмиссии в зависимости от порядкового номера поглощенного УКИ для двух пиковых плотностей энергии  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup> и  $F_0 \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Максимальное значение усиления эмиссии (в 28 раз) зарегистрировано для  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N = 3$ , которое соответствует формированию массива наноантенн (Рис. 5.6.3в). При дальнейшем увеличении  $N$  плотность ПС растет, однако наноантенны практически полностью уничтожаются уже в диапазоне  $N = 4 - 5$  (Рис. 5.6.3г), и в конечном итоге поверхность покрывается разупорядоченной наноструктурой (наночастицы и нанощероховатость). Такая эволюция ПС после возникновения массива наноантенн отражается и на поведении усилении электронной эмиссии – при  $N > 3$  ее значение сначала резко падает, а затем насыщается на уровне усиления в 20 раз.

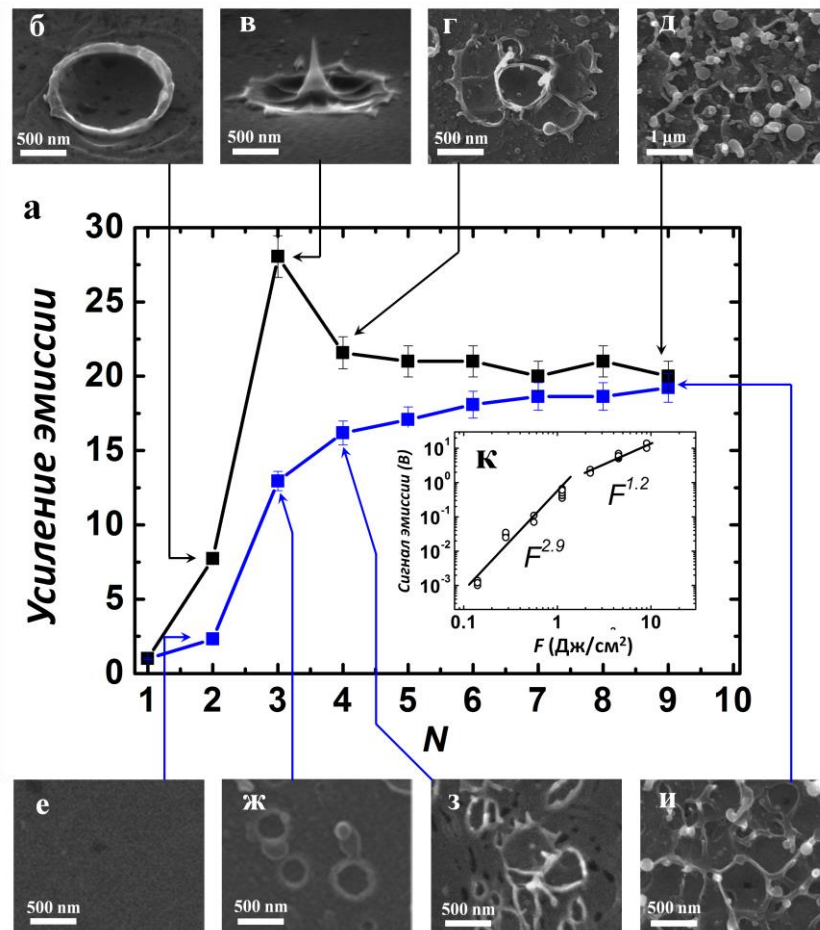


Рис. 5.6.3. (а) Эволюция усиления эмиссии электронов с числом поглощенных УКИ при  $F_0 = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (синяя кривая) и  $0.85$  Дж/см<sup>2</sup> (черная кривая). Характерный тип нанорельефа, перед облучением вторым (б,е), третьим (в,ж), четвертым (г,з) и девятым (д,и) импульсами при  $F_0 = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (б-д) и  $0.85$  Дж/см<sup>2</sup> (е-и). (к) Зависимость выхода электронной эмиссии в одноимпульсном режиме от плотности энергии УКИ  $F$  для ровной поверхности алюминия.

Измеренный экспериментально фактор усиления электронной эмиссии почти в 30 раз от поверхности, содержащей массив наноантенн, можно объяснить при помощи проведенного моделирования усиления ЭМ поля внутри отдельной наноантенны. Для этого была экспериментально установлена взаимосвязь между плотностью энергии УКИ и выходом эмиссии от ровной поверхности алюминия. Установлено, что рост электронной эмиссии является функцией третьей степени от плотности энергии в диапазоне  $F_0 < 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> и почти линейной функцией для  $F_0 > 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.6.3к). Значение плотности энергии  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup>, при котором наблюдалось максимальное усиление эмиссии, попадает на кубический участок данной зависимости и соответствует сигналу в 0.2 – 0.4 В, однако из-за усиления на наноантенне в 5.5 раза (Рис. 5.6.2в) локальное значение у вершины становится равным приблизительно 4 - 5 Дж/см<sup>2</sup> и попадает на линейный участок, чему соответствует сигнал эмиссии 5 - 8 В. В результате, коэффициент усиления сигнала эмиссии электронов принимает значения в диапазоне 15 - 40 раз.

Стоит отметить, что поверхность после воздействия двумя одинаковыми УКИ с  $F_0 \approx 0.85$  Дж/см<sup>2</sup> покрыта усиливающими наноантеннами только частично (менее чем 10 % от площади воздействия). Поэтому на остальной части поверхности вклад в усиление эмиссии должны давать ПЭВ, возбужденные на краях микроуглублений, распространяющиеся от них и интерферирующие с падающим излучением. Такой механизм, по-видимому, является главным в случае  $N = 3$  и  $F_0 = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.6.3ж), где относительно редкие субволновые поры являются источниками ПЭВ. Также важной особенностью усиления эмиссии от поверхности с массивом наноантенн по сравнению с усилением от поверхности со случайными наноструктурами является то, что сигнал в первом случае сильнее на 50 %, зато поверхностная плотность наноструктур значительно ниже. Это говорит о гораздо большем усилении ЭМ поля на наноантеннах по сравнению со случайно наноструктурированной поверхностью.

Другим важным свойством полученных наноантенн является их большой фактор усиления интенсивности оптического поля ( $\sim 50$ ) вне наноострия, который значительно больше фактора усиления интенсивности внутри (Рис. 5.6.2). Такое различие в усилениях объясняется сложной структурой поля возле наноострия. А именно, внутреннее усиленное поле (Рис. 5.6.2в) в основном продольно, то есть имеет только  $E_z$  компоненту, в то время как внешнее усиленное поле возле вершины (Рис. 5.6.2б) имеет обе примерно равные компоненты  $E_x$  и  $E_z$ , а у отраженного от дна микроуглубления ЭМ поля поперечная компонента доминирует из-за малости угла отражения ( $E_x > E_z$ ), и только малая продольная компонента  $E_z$  участвует в разделении зарядов на вершине наноострия. Поэтому основной вклад в усиление внутри наноострия вносят ПЭВ (с доминирующей  $E_z$  компонентой на наноострие), возбужденные на

кромках микроуглубления с относительно невысокой эффективностью (см. раздел (5.4)). Таким образом, из-за достаточно большого усиления вне наноострия полученные наноантенны могут быть использованы для различных применений нанооптики – таких, как усиленное поверхностью комбинационное рассеяние [Moskovits 1985], люминесценция [Liebermann 2000] и поглощение [Schaadt 2005].

### Выводы по главе 5

Главным результатом, представленным в данной главе, является впервые показанный новый тип поверхностных наноструктур (наноострия в субмикронных микроуглублениях) [Губко 2013], а также теоретическая и экспериментальная характеристика их оптических свойств [Gubko 2013]. Показано, что их формирование ранее не наблюдалось и возможно только благодаря, во-первых, кавитационной особенности абляции под действием УКИ, и, во-вторых, сверхбыстрому характеру вложения энергии УКИ. Обнаружено, что данный тип наноструктур обладает сходством с устройством антенны (наноострие) с микрорефлектором (микроуглубление), дополненный особенной для оптического диапазона возможностью возбуждения и фокусировки ПЭВ. Действительно, данный тип структур демонстрирует усиление (термо)фотоэмиссии электронов под действием УКИ в десятки раз ( $\sim 30$ ) по сравнению с ровной поверхностью алюминия. Это объясняется теоретически предсказанным усилением интенсивности ЭМ поля внутри наноострий примерно в 5.5 раза при нелинейной связи оптического усиления и усиления электронной эмиссии. Также проведенные численные расчеты предсказывают примерно 50-кратное усиление интенсивности ЭМ поля возле вершин изучаемых наноантенн, что может быть использовано в различных приложениях нанопластики.

Причиной формирования таких наноантенн является фокусировка интенсивных ПЭВ в спонтанно формируемых поверхностных микроуглублениях (иными словами «плазмонных линзах»). Проведенные вычисления, подтвержденные анализом экспериментальных данных, показывают, что в центре полученных микроуглублений происходило локальное усиление плотности энергии до 3 раз. Причем, несмотря на изученность фокусировки ПЭВ в похожих конфигурациях «плазмонных линз», в данной главе впервые рассмотрено влияние самовоздействия ультракоротких интенсивных ПЭВ во время их фокусировки за счет нагрева ими электронной подсистемы металла.

С технологической точки зрения, представленный метод создания «плазмонных линз» и наноантенн относительно прост и позволяет покрывать ими большие участки поверхности с присущей для лазерной технологии скоростью.

## **Глава 6. Применение поверхностных нано- и микроструктур, сформированных под действием УКИ на металлах и полупроводниках**

Как показано в разделе (1.4) обзора литературы, посвященной применениям различных ПС индуцированных УКИ, на сегодняшний день данное направление является интенсивно развивающимся и все больше исследований обнаруживают новые возможности применения различных типов ПС. В данной главе представлены результаты по исследованию различных (главным образом, оптических) применений ППС: цветное дифракционное окрашивание поверхности, просветление и затемнение поверхности, а также детектирование на поверхности с ППС сверхмалых концентраций веществ.

### **6.1. Цветное окрашивание различных материалов.**

Впервые эффект дифракционного окрашивания поверхности металла при помощи УКИ был продемонстрирован в работе [Vorobyev 2008]. Такой метод записи ППС с помощью УКИ позволяет производить цветную маркировку поверхности практически любого твердого тела, что особенно важно для материалов слабо окисляющихся или имеющих непрозрачный оксид (например, медь). В случае нержавеющей стали было показано, что возможна быстрая и относительно несложная методика записи цветных изображений (маркировки), основанная на дифракционных свойствах получающихся поверхностных структур [Dusser 2010], где основой для обеспечения необходимого цвета являлся эффект вращения поляризации при записи периодической структуры, так как известно, что волновой вектор возникающих ППС всегда направлен вдоль поляризации линейно поляризованного лазерного излучения (см. Гл. 3). Однако варьирования только направления поляризации не всегда достаточно для получения нужного цветового окраса. При нормальном падении фемтосекундного лазерного излучения на поверхности различных материалов в воздухе, как правило, образуются ППС, период которых в случае  $\lambda \approx 700 - 800$  нм имеет значение в области 400 – 600 нм (см. Обзор литературы и Гл.3), а значит, дифракция ЭМ волн из длинноволновой области видимого диапазона на таких решетках наблюдаться будет очень слабо [Dusser 2010].

Для решения проблемы повышения яркости окрашивания во всем оптического диапазоне в данном разделе предлагается альтернативный способ изменения цвета для фиксированного угла считывания – изменение периода ППС с помощью незначительного (до 20 градусов относительно нормали к поверхности) варьирования угла падения записывающего лазерного луча. В проведенных экспериментах нано- и микроструктурирование поверхности в режиме

сканирования со скоростями 20 – 600 мкм/с производилась путем фокусировки *p*-поляризованного лазерного излучения от Ti:сапфировой-лазерной установки (Рис. 2.1) под углом  $15^\circ$  к нормали в случае кремния или при нормальном падении в случае металлов (Al, Cu, Ti).

При нормальном падении на поверхность кремния УКИ с длиной волны  $\lambda \approx 744$  нм период возникающих *однородно* по поверхности ППС  $\Lambda < 600$  нм (см. Гл. 3). Однако при воздействии на поверхность кремния под углом  $\theta = 15^\circ$  к нормали *p*-поляризованных фемтосекундных лазерных импульсов с пиковой плотностью энергии  $F_0 \approx 0.2$  Дж/см<sup>2</sup> ( $N_{eff} \approx 11$  при радиусе пятна фокусировки по уровню интенсивности  $1/e$  примерно  $\sigma \approx 0.3$  мм и скорости сканирования  $v = 0.6$  мм/с), что несколько больше порога возникновения ППС на кремнии на данной длине волны ( $F_{th}(N \approx 10) \approx 0.17$  Дж/см<sup>2</sup>) (см. Гл. 3), наблюдается возникновение рельефа поверхности, демонстрирующего свойства дифракционной решетки в видимом диапазоне (Рис. 6.1.1). Полученная поверхностная решетка имеет период  $\Lambda = (970 \pm 20)$  нм и максимальный угол отклонения волнового вектора решетки от направления поляризации лазерного излучения  $\beta = (25 \pm 5)^\circ$  (Рис. 6.1.1а-вставка).

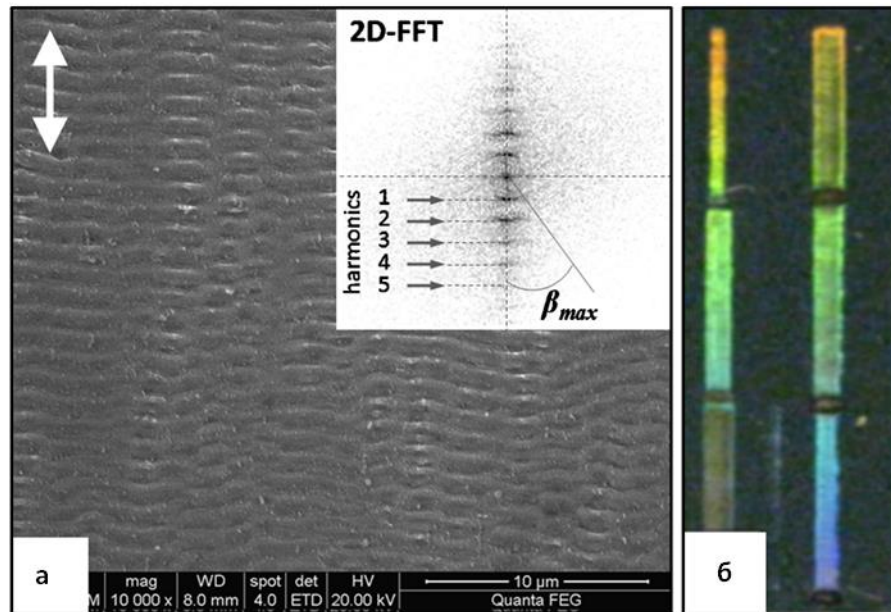


Рис. 6.1.1. СЭМ изображение ППС на кремнии (а) и его пространственный Фурье-спектр на вставке. Двойной белой стрелкой показано направление поляризации лазерного излучения. ОМ-фотография в первом порядке дифракции окрашенных участков на кремнии (б); дорожки записаны при  $N_{eff} \approx 11$  и различных плотностях энергии  $F_0$  от 0.18 Дж/см<sup>2</sup> (внизу средней колонки) до 0.74 Дж/см<sup>2</sup> (сверху в правой колонке) при  $v = 0.6$  мм/с и  $\sigma = 0.3$  мм.

С увеличением плотности падающей энергии наблюдается некоторое уменьшение угла  $\beta$ , а также возникновение в центре пятна разупорядоченных микроструктур, которые ухудшают качество решетки и придают поверхности черный окрас. В проведенных экспериментах заметное ухудшение качества ПСС наблюдалось при плотности энергии  $F_0 \approx 0.43$  Дж/см<sup>2</sup>. В итоге, для условий нашего эксперимента для кремния установлен оптимальный диапазон плотностей энергии для записи ППС, заключенный между порогом их образования и порогом абляции материала, что приблизительно составляет  $0.2 < F_0 < 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>.

При нормальном падении фемтосекундных линейно-поляризованных лазерных импульсов на поверхности таких металлов как алюминий, медь или титан также формируются ППС, демонстрирующие эффект дифракционного окрашивания (Рис. 6.1.2). Так же как и в случае кремния, для металлов существует возможность зачернения поверхности путем увеличения плотности энергии лазерных импульсов до значений существенно выше порога абляции или путем увеличения числа импульсов, пришедших на поверхность. Однако как было указано выше, записанные при нормальном падении ППС не позволяют получать яркие цвета в длинноволновой части видимого ЭМ излучения.

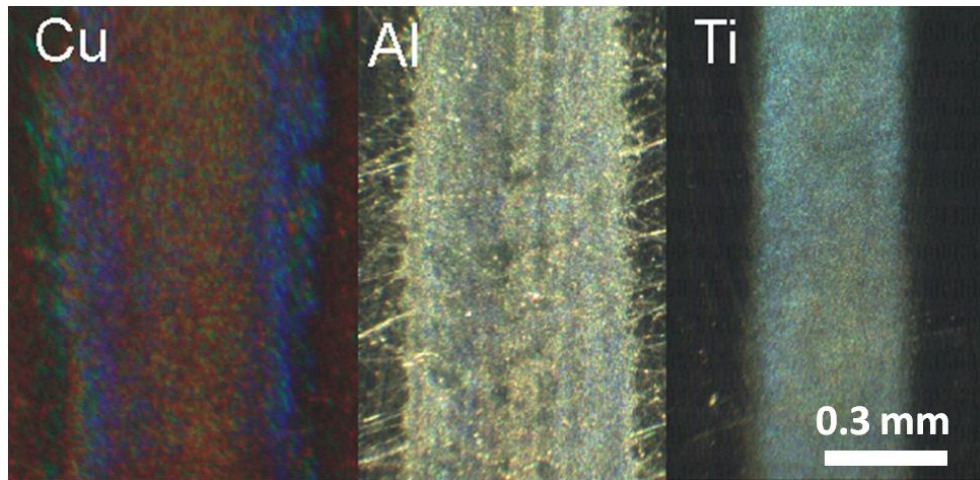


Рис. 6.1.2. ОМ-фотографии поверхностей меди, алюминия и титана, показывающие наличие эффекта дифракционного окрашивания поверхности после воздействия фемтосекундными лазерными импульсами. Условия записи: Cu ( $F_0 \approx 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma = 0.2$  мм,  $v = 0.06$  мм/с), Al ( $F_0 \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma = 0.25$  мм,  $v = 0.02$  мм/с) и Ti ( $F_0 \approx 2.1$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma = 0.15$  мм,  $v = 0.3$  мм/с).

Также на яркость окраски влияет качество полировки начальной поверхности, поэтому мы исследовали эффект дифракционного окрашивания как на оптически гладкой поверхности кремния, так и на более неровных металлических поверхностях, имеющих различный уровень шероховатости. Из сравнения качества цветной маркировки кремния, алюминия, меди и титана

видно, что для оптически гладкого кремния однородность окрашивания наилучшая, чуть менее выражен окрас структурированной области поверхности титана с начальной поверхностью оптического качества, а для алюминия и меди с относительно низким качеством полировки поверхности окрашивание происходит крайне неоднородно.

По сравнению с методом окрашивания при помощи оксидирования поверхности металла (цвета побежалости), обсуждаемый метод не вносит существенных изменений в физико-химические свойства поверхности материала. Например, в случае шероховатого алюминия, после облучения в режиме записи ППС ( $F_0 \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma = 0.25$  мм,  $v = 0.02$  мм/с) содержание кислорода (8.55%) в приповерхностном слое мало отличается от содержания на начальной поверхности (7.4%) с естественным слоем оксида (Рис. 6.1.3). Для кремния, титана и меди какого-либо заметного увеличения содержания кислорода в приповерхностном слое обнаружено не было, что является следствием локальности нагрева и модификации поверхности под действием УКИ (см. Гл. 1).

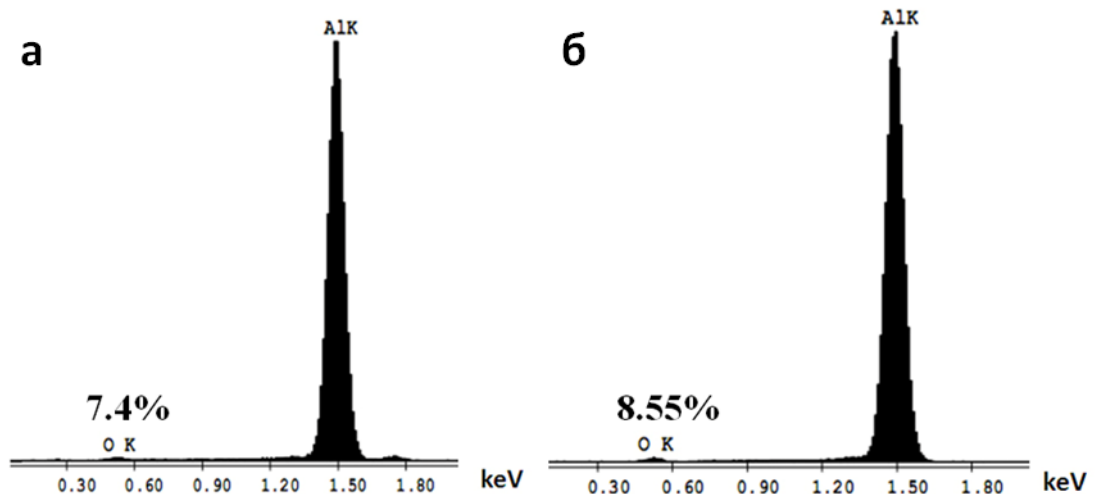


Рис. 6.1.3. Химический состав, измеренный с помощью метода ЭДРС, поверхности алюминия начальной (а) и облученной фемтосекундными лазерными импульсами  $F_0 \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma = 0.25$  мм,  $v = 0.02$  мм/с (б).

## 6.2. Просветление поверхности полупроводника в ИК диапазоне.

Антиотражающие покрытия в ближнем и среднем ИК диапазонах для оптических элементов из GaAs довольно востребованы из-за существования больших потерь на отражение (десятки процентов). С другой стороны, известно, что поверхностные решетки с периодом в несколько раз меньше длины волны работают как антиотражающие покрытия в нулевом



порядке дифракции. Такие структуры на ровной полупроводниковой поверхности, в основном, изготавливают методом интерференционной фотолитографии, с использованием коротковолновых лазерных источников излучения. Методы электронно- и ионнолучевой литографии также возможны, но они пока крайне непригодны для массового производства.

Недавно, метод формирования ППС под действием УКИ был использован для просветления поверхности полимера в ИК диапазоне [Корольков 2011, Yao 2011]. Однако в указанных работах была произведена не прямая лазерная запись ППС на полимер, а двухстадийно, то есть сначала ППС записывались на металлической подложке, а затем реплицировались методом горячего теснения на поверхность полимера. Одностадийная запись комбинированной топологии на поверхности различных полупроводников (GaAs [Huang 2010] и кремния [Vorobyev 2011]), действительно, демонстрирует уменьшение отражения в ИК диапазоне, однако причина этого (это увеличение пропускания или поглощения?), путем измерения коэффициента пропускания, не была выяснена. Поэтому до сих пор не было продемонстрировано, что прямая запись ППС под действием УКИ приводит к увеличению пропускания структурированного образца.

Для изготовления более однородного массива ППС на пластине монокристаллического GaAs (толщина 2 мм, обе стороны оптического качества) была использована цилиндрическая линза с фокусным расстоянием 22 см, фокусирующая ИК УКИ ( $\lambda = 744$  нм) в эллиптическое пятно с шириной и высотой  $0.25 \times 14$  мм<sup>2</sup>, соответственно. Сканирование лазерным пучком по поверхности со скоростью  $|v| = 375$  мкм/с проводилось в направлении, параллельном короткой оси эллиптического пятна. Оптическое пропускание образца измерялось при помощи Фурье-спектрофотометра AF-3.

На рисунке 6.2.1а показано СЭМ-изображение ППС на поверхности GaAs, сформированных под действием УКИ с пиковой плотностью энергии  $F_0 \approx 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> в режиме сканирования, описанном в параграфе 6.2.2, что соответствует примерно 7 импульсам на точку. Для сравнения, на той же длине волны пороги плавления ( $\approx 0.24$  Дж/см<sup>2</sup>) и абляции ( $\approx 0.32$  Дж/см<sup>2</sup>) для *p*-поляризованного единичного УКИ, падающего под углом 45° к нормали поверхности GaAs [Ионин 2011 б], в то время как для  $N = 200$  при нормальном падении порог формирования ППС составил  $\approx 0.17$  Дж/см<sup>2</sup> [Wang 2010].



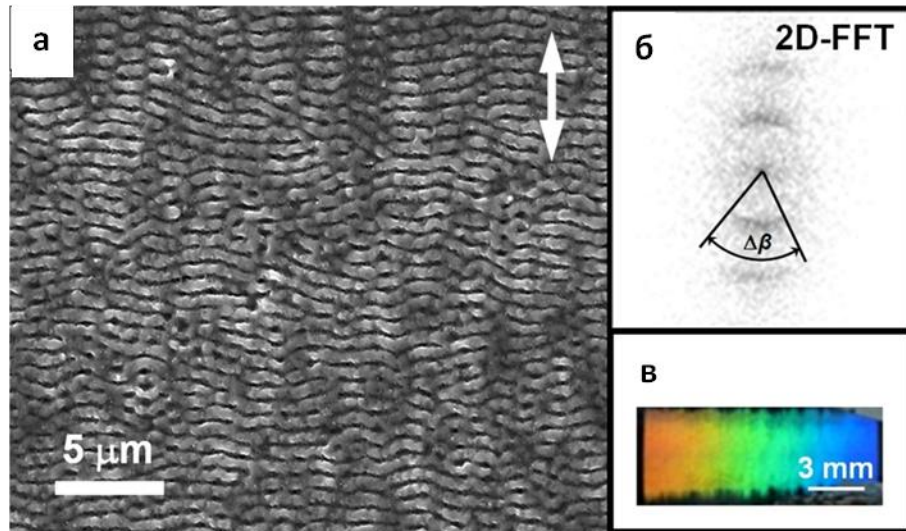


Рис. 6.2.1 (а) СЭМ-изображение ППС на поверхности GaAs (белая стрелка указывает направление поляризации). (б) Пространственный двухмерный Фурье-спектр изображения (а), где  $\Delta\beta$  – обозначает угловую ширину первой пространственной гармоники рельефа. (в) Цветная фотография участка поверхности GaAs, покрытого ППС, в первом порядке дифракции.

В подобранном нами режиме происходит формирование ППС с относительно высокой однородностью, демонстрирующие яркую дифракционную окраску во всем видимом диапазоне (Рис. 6.2.1в). Период ППС составил около  $\Lambda \approx 650$  нм с относительной радиальной шириной пика в 2D пространственном Фурье-спектре (2D-FFT)  $\Delta\Lambda/\Lambda \approx 0.12$  (Рис. 6.2.1б) и полной угловой шириной  $\Delta\beta \approx 70^\circ$  (Рис. 6.2.1б), а также со средней высотой гребней  $d \approx 180$  нм (Рис. 3.1.2.1а) и фактором заполнения (отношение между шириной гребня ППС и ее периодом)  $f \approx 0.5$ . Использование цилиндрической линзы позволило сформировать однородные ППС практически по всей области воздействия, что является дополнительным улучшением метода окрашивания поверхности, обсуждаемого в параграфе 6.1. Однако открытым остается вопрос: почему на поверхности GaAs возможно формирование ППС с периодом (650 нм) около длины волны ИК УКИ, а на поверхности таких материалов как титан, медь и сталь однородные ППС имеют значения периодов для того же излучения менее 600 нм? По всей видимости, это происходит из-за различного поведения оптических свойств этих материалов при фотовозбуждении ИК УКИ [Голосов 2011 а, Apostolova 2012] или влияния числа поглощенных УКИ [Bonse 2010].

Рисунок 6.2.2 демонстрирует измеренные спектры нормированного пропускания образца GaAs с ППС на одной поверхности, где полное пропускание образца с ППС  $T_{\text{grat}}$  делится на полное пропускание этого же образца с ровными поверхностями  $T_0$ . Спектры получены как для перпендикулярной (Рис. 6.2.2а), так и для параллельной (Рис. 6.2.2б) взаимной ориентации

волнового вектора решетки  $\mathbf{q}$  и линейной поляризации электрического поля  $\mathbf{E}$  непрерывного ИК-источника. Все спектры получены при нормальном падении излучения на образец.

Полученные значения (полный диапазон длин волн 2 – 10 мкм) нормированного пропускания  $T_{\text{grat}}/T_0$  демонстрируют заметное увеличение по сравнению с неструктурированным образцом в диапазоне 2 – 4 мкм (т.е.  $\lambda/\Lambda > 3 - 6$ ), а наибольшее увеличение – примерно на 10-15 % – соответствует длине волны  $\lambda_{\text{max}} \approx 2.5$  мкм. В спектральном диапазоне  $\lambda > 4$  мкм ( $\lambda/\Lambda > 6$ ) отношение  $T_{\text{grat}}/T_0 \approx 1$ , то есть ППС не меняют оптических свойств поверхности. Наконец, в области  $\lambda < 2$  мкм ( $\lambda/\Lambda > 3$ ) нормированное пропускание и отношение сигнал/шум существенно уменьшаются.

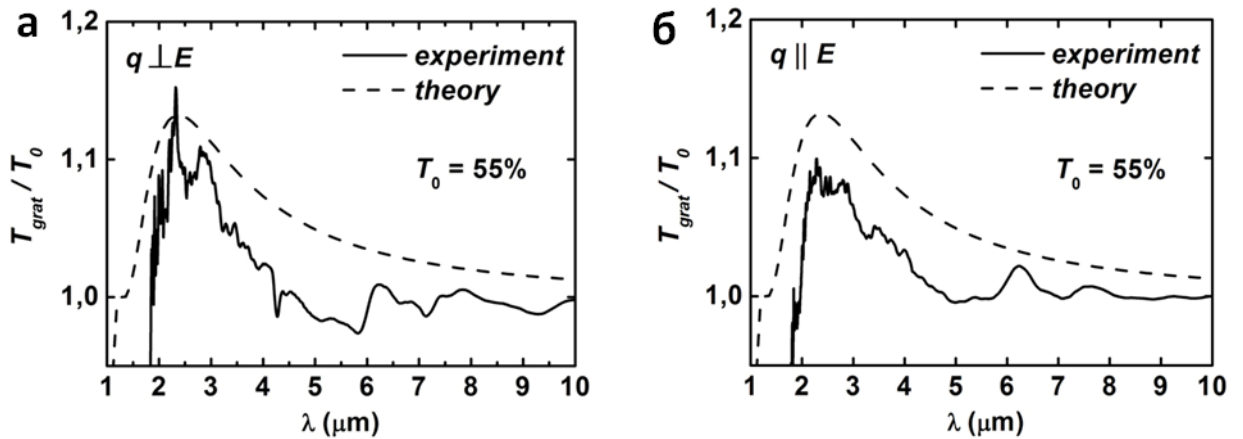


Рис. 6.2.2. Экспериментальные и теоретические, вычисленные по формулам (15-22) для  $d = 180$  нм,  $f = 0.5$ ,  $\Lambda = 650$  нм) спектры нормированного пропускания  $T_{\text{grat}}/T_0$  для поверхности образца GaAs с ППС на одной стороне. Взаимная ориентация между векторами решетки ППС  $\mathbf{q}$  и поляризации  $\mathbf{E}$  падающего пробного излучения следующая:  $\mathbf{q} \perp \mathbf{E}$  (а) и  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{E}$  (б). Величина  $T_0$  соответствует пропусканию от неструктурированного образца GaAs.

Измеренные спектральные особенности  $T_{\text{grat}}/T_0$  количественно хорошо согласуются с моделью эффективной среды (МЭС) второго порядка, в которой ППС рассматриваются как поверхностный изотропный слой (Рис. 6.2.3) с толщиной, равной высоте гребней ППС [Рытов 1955]. Важно отметить, что данный подход может дать адекватное физическое описание пропускания ППС только в случае выполнения условия  $\lambda/\Lambda \gg 1$ . Для перпендикулярной взаимной ориентации волнового вектора ППС  $\mathbf{q}$  и поляризации падающей электромагнитной волны  $\mathbf{E}$  в нулевом и втором приближениях ( $\varepsilon^{(0)}$  и  $\varepsilon^{(2)}$ , соответственно) эффективная диэлектрическая проницаемость приповерхностного слоя имеет вид [Raguin 1993]:

$$\varepsilon_{1,E\perp q}^{(0)} = f\varepsilon_0 + (1-f)\varepsilon_2 \quad (6.1)$$

$$\varepsilon_{1,E\perp q}^{(2)} = \varepsilon_{E\perp q}^{(0)} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{\Lambda}{\lambda} \right)^2 f^2 (1-f)^2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)^2}{\varepsilon_{E\perp q}^{(0)}} \right] \quad (6.2)$$

Фактор заполнения выражается как  $f = b/\Lambda$ , где  $b$  – ширина гребня ППС, а  $\Lambda$  – период ППС. Эффективная диэлектрическая проницаемость для случая взаимной параллельности векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{q}$

$$\frac{1}{\varepsilon_{1,E\parallel q}^{(0)}} = \frac{f}{\varepsilon_2} + \frac{1-f}{\varepsilon_0} \quad (6.3)$$

$$\varepsilon_{1,E\parallel q}^{(2)} = \varepsilon_{1,E\parallel q}^{(0)} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{\Lambda}{\lambda} \right)^2 f^2 (1-f)^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)^2 \varepsilon_{1,E\perp q}^{(0)} \left( \frac{\varepsilon_{1,E\parallel q}^{(0)}}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \right)^2 \right] \quad (6.3)$$

где  $\varepsilon_2(\omega)$  и  $\varepsilon_0$  представляют диэлектрические проницаемости GaAs и внешней прозрачной среды (воздуха), соответственно. Так как в рассматриваемых экспериментах параметр  $\lambda/\Lambda$  не исчезающее мал, то для более точной оценки далее используется МЭС во втором порядке.

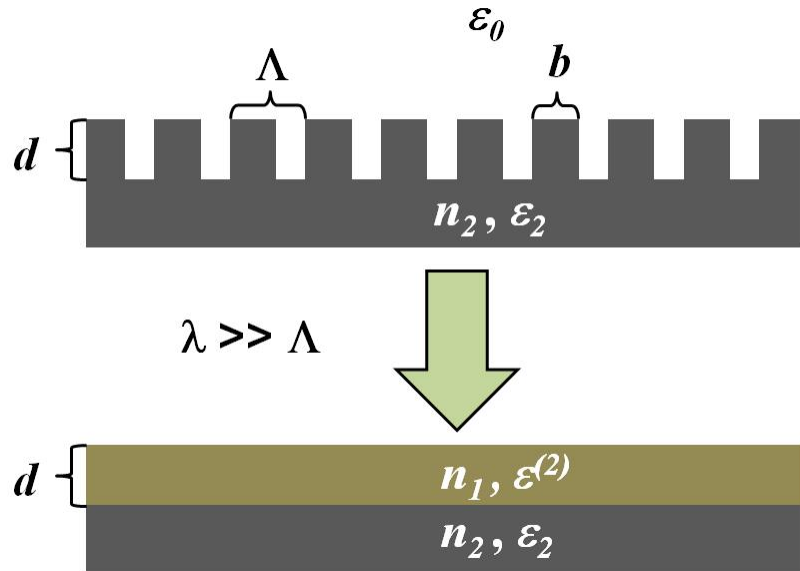


Рис. 6.2.3. Схематическое представление перехода от образца (показатель преломления  $n_2$ ) с ППС на поверхности к модельному случаю (при  $\lambda \gg \Lambda$ ) образца с эффективным однородным слоем (показатель преломления  $n_1$ ).

Эффективный изотропный слой имеет показатель преломления  $n_1 = \text{Re}\{\varepsilon^{(2)}\}^{1/2}$ , значение которого лежит между значениями для воздуха ( $n_0 = \{\varepsilon_0\}^{1/2}$ ) и GaAs ( $n_2 = \{\varepsilon_2\}^{1/2}$ ), а толщина этого слоя равна высоте гребней ППС  $d$ . Поэтому пропускание ( $T_{eff}$ ) и отражение ( $R_{eff}$ ) эффективного слоя, полученные матричным методом [Heavens 1955], выражаются как

$$T_{eff} = \frac{n_0}{n_2} \cdot \frac{(1 - g_1)^2 (1 + g_2)^2}{1 + g_1^2 g_2^2 + 2g_1 g_2 \cos 2\gamma} \quad (6.4)$$

$$R_{eff} = \frac{g_1^2 + g_2^2 + 2g_1 g_2 \cos 2\gamma}{1 + g_1^2 g_2^2 + 2g_1 g_2 \cos 2\gamma}, \quad (6.5)$$

где  $g_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ ,  $g_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$ ,  $\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d$ ,  $\lambda$  – длина волны падающего света.

Так как пропускание было измерено для образца GaAs с двумя поверхностями, то необходимо учитывать множественное переотражение от обеих сторон. Вычисление пропускания (отражения)  $T_{sm}$  ( $R_{sm}$ ) для ровной поверхности производилось при помощи формул Френеля. Таким образом, для пластинки из GaAs с ППС на одной стороне полный коэффициент пропускания имеет вид

$$T_{grat} = \frac{T_{eff} T_{sm}}{1 - R_{eff} R_{sm}}. \quad (6.6)$$

А в случае пластины с двумя ровными сторонами:

$$T_0 = \frac{T_{sm}^2}{1 - R_{sm}^2}. \quad (6.7)$$

В результате, экспериментально измеренное отношение  $T_{grat}/T_0$  (Рис. 6.2.2) соответствует отношению коэффициентов пропускания, вычисленных из (6.6) и (6.7).

Вычисления на основе формул (6.1-6.7) проведены с использованием экспериментально определенных параметров ППС  $d = 180$  нм,  $\Lambda = 650$  нм,  $f = 0.5$ , а также табулированного значения показателя преломления  $n_2$  у арсенида галлия [Palik 1985]. На длине волны  $\lambda_{max} \approx 2.5$  мкм, соответствующей максимуму пропускания, Френелевское отражение для одной ровной поверхности  $R_{sm} = |(n_2 - n_0)/(n_2 + n_0)|^2 = 29\%$ , а вычисленное из формул (6.1-6.7) пропускание и отражение одной поверхности с ППС на той же длине волны дает  $R_{eff, min} = 17\%$ ,  $T_{eff, max} = 83\%$ , соответственно. В итоге, расчет нормированного пропускания всей пластины дает значение

$(T_{grat}/T_0)_{\max} = 1.13$ . Это дает хорошее согласие с измерениями, демонстрирующими значение  $(T_{grat}/T_0)_{\max} = 1.13 \pm 0.02$  (Рис. 6.2.2а). Отсюда отражение только от одной грани с ППС при  $\lambda_{\max} \approx 2.5$  мкм соответствует  $R_{eff, min} \approx 17\%$ , что говорит о 42 % уменьшении отражения по сравнению с отражением от ровной поверхности ( $R_{sm}$ ) за счет эффекта просветления.

По сравнению с более сложным методом изготовления просветленного покрытия на GaAs путем выращивания массива поверхностных нанонитей из того же материала [Convertino 2012], где на  $\lambda \approx 2.5$  мкм коэффициент отражения был около 20 %, что не лучше, чем полученное в данной работе. Важно также отметить, что в нашем случае почти нет зависимости пропускания от взаимной ориентации ППС и поляризации, что происходит из-за фактора заполнения  $f \approx 0.5$ , который при таком значении симметризует систему, то есть делает  $\varepsilon_{E \perp q}^{(2)} = \varepsilon_{E \parallel q}^{(2)}$ .

Несмотря на хорошее согласие эксперимента и теории, все-таки существует их некоторое их количественное несоответствие, которое можно отнести к тому, что диэлектрическая проницаемость материала GaAs у поверхности с ППС несколько отличается от объемного значения в силу неконгруэнтного испарения в максимумах интерференции УКИ-ПЭВ (см. раздел 6.4.), что приводит к локальному нарушению стехиометрии в бороздках ППС (Рис. 6.4.1б).

Для того, чтобы минимизировать или полностью устранить данный фактор было проведено химическое травление поверхности жидким раствором  $H_2SO_4:H_2O_2(3%):H_2O$  в пропорции 5:3:1 в течение различного времени при нормальных условиях. Действительно, травление привело к практически полному исчезновению модуляции стехиометрии и выглаживанию рельефа. Однако высота гребней при этом уменьшалась до суб-100-нм значений. Новые расчеты по формулам (15-22) показали, что при  $d = 100$  нм значение  $(T_{grat}/T_0)_{\max}$  менее чем 1.05, что с трудом может быть измерено используемым спектрофотометром.

### **6.3. Детектирование сверхмалой концентрации вещества на металлической поверхности.**

Как уже было упомянуто в Гл. 1, одной из актуальных задач плазмоники является изготовление периодических металлических структур для получения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от осажденных молекул [Емельянов 1981, Moskovits85, Набиев 1988, Raether 1988]. Эффект ГКР возникает главным образом из-за двух физических механизмов: увеличение локальных электромагнитных полей вблизи металлической поверхности (дальнодействующий электромагнитный вклад) и перенос зарядов между

молекулой и металлом при их непосредственном контакте (близкодействующий «молекулярный» вклад).

Для успешной реализации задачи изготовления субстратов для ГКР необходимо выполнить ряд следующих требований: техника записи ПС должна быть максимально высокопроизводительной, недорогой и позволять регистрировать сигнал комбинационного рассеяния (КР) от сверхнизких концентраций молекул. Данным требованиям хорошо соответствует исследуемый в диссертационной работе метод записи ППС за счет интерференции УКИ-ПЭВ. Использование алюминия обусловлено именно его значительно меньшей стоимостью по сравнению с гораздо более часто используемыми золотом или серебром.

В данном разделе при помощи вышеописанного метода записи ППС на алюминии созданы подложки для изучения КР спектров малых концентраций ( $< 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) молекул пиридина. Причем параметры рельефа ППС подобраны таким образом, чтобы достичь резонансного возбуждения ПЭВ в режиме облучения остросфокусированным пучком лазера накачки. Сравнение КР-сигналов отдельных усиленных линий пиридина на ровной и структурированной поверхностях также позволило экспериментально определить коэффициент усиления локального ЭМ поля на поверхности ППС для используемой длины волны излучения. Возможность оценки чистого ЭМ вклада в усиление сигнала КР от ППС на алюминии обусловлена тем, что на поверхности алюминия всегда присутствует естественный оксидный слой (толщина несколько нм), который не позволяет реализоваться описанному выше «молекулярному» вкладу в ГКР.

Запись структур проводилась в схеме, изображенной на рисунке 2.1, следующим образом: лазерное излучение слабо фокусировалось (образец располагался перед фокальной плоскостью линзы) с помощью сферической линзы с фокусным расстоянием 11.5 см на поверхность оптического качества Al в пятно радиусом 420 мкм по уровню интенсивности  $e^{-1}$  и затем производилось сканирование со скоростью 80 мкм/с образца, размещенного на моторизированной трехосной подвижке.

Для исследования КР-спектров был выбран пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), который сначала разводили в  $10^8$  раз в изопропанол, а затем осаждали полученный раствор в виде капель одинакового размера на подготовленные образцы из алюминия с ровной поверхностью или с записанными ППС. Концентрация пиридина на поверхности в области пучка лазера накачки радиусом 10 мкм составляла примерно  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . КР-спектры молекул пиридина снимались при помощи КР-спектрометра с использованием  $\text{Ag}^+$ -лазера (длина волны  $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ , мощность излучения 0.1 мВт) через объектив ОМ с числовой апертурой  $NA = 0.5$  (угол схождения лучей в фокусе  $\Delta\theta_{\text{foc}} \approx 30^\circ$ ).

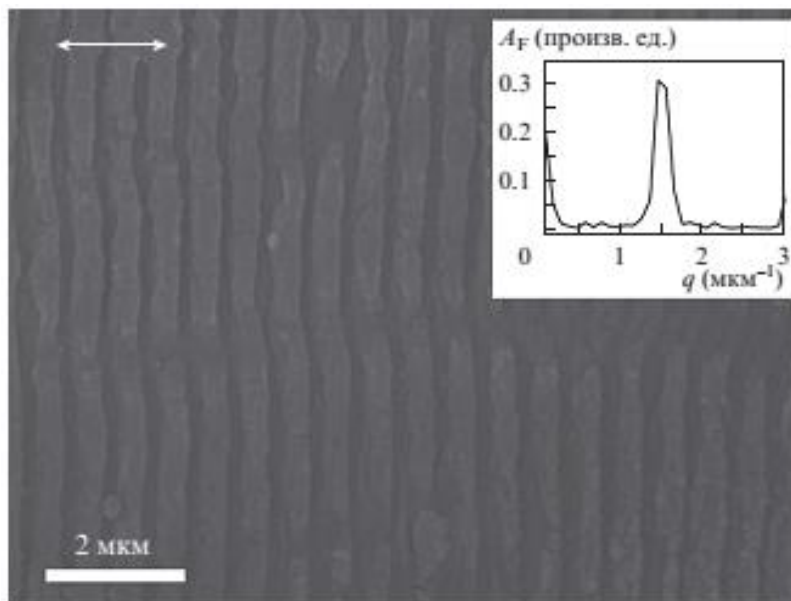


Рис. 6.2.1. СЭМ-снимок ППС на поверхности алюминия. На вставке изображен одномерный пространственный Фурье-спектр профиля ППС. Белая стрелка указывает направление поляризации УКИ при структурировании.

С использованием зависимости периода и качества ППС от числа падающих УКИ, от длины волны, а также от плотности энергии излучения, были записаны ППС, демонстрирующие резонансные свойства для возбуждения ПЭВ излучением на длине волны 514 нм, сфокусированным объективом с числовой апертурой  $NA = 0.5$ . На рисунке 6.3.1 изображен СЭМ-снимок полученных ППС на алюминии, записанной путем сканирования поверхности лазерным пучком УКИ с пиковой плотностью энергии  $F \approx 0.48$  Дж/см<sup>2</sup> и со скоростью, соответствующей приблизительно  $N_{eff} \approx 100$  импульсам на точку. Период решетки составил  $\Lambda \approx 600 \pm 60$  нм (волновое число  $q = 1/\Lambda \approx 1.67$   $\text{мкм}^{-1}$  соответствует максимуму амплитуды Фурье-спектра на Рис. 6.2.1), а средняя глубина бороздок около 30 нм.

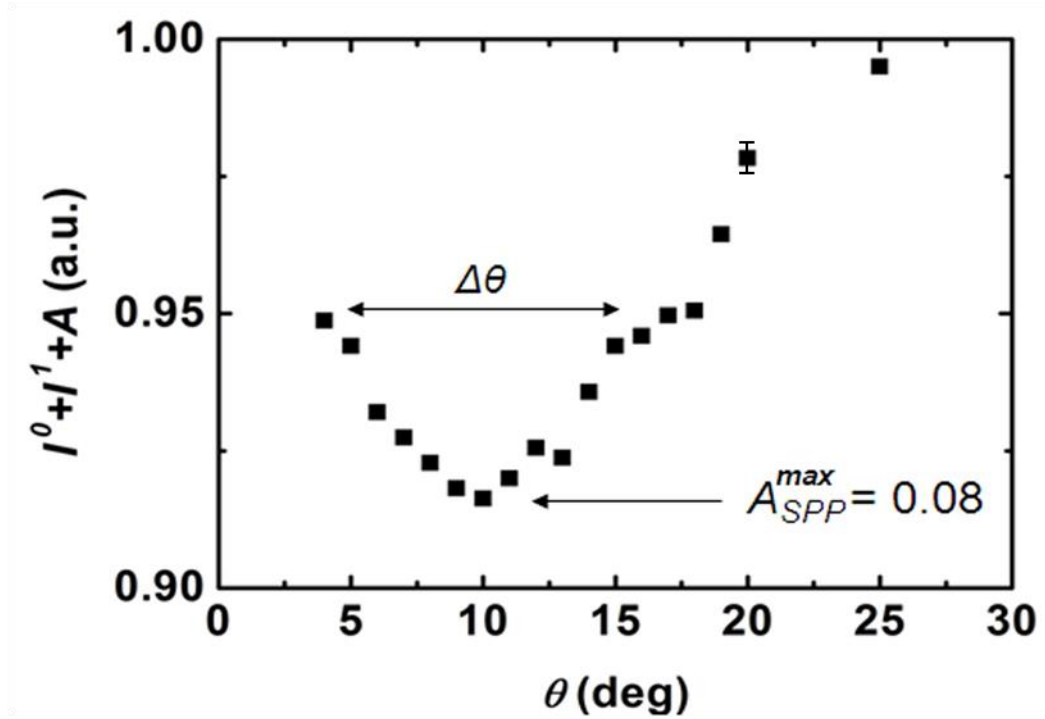


Рис. 6.3.2. Суммарная интенсивность нулевого ( $I^0$ ) и первого ( $I^1$ ) порядков с учетом собственного поглощения алюминия  $A$  для  $\lambda=532$  нм.

У полученных периодических структур предварительно были исследованы резонансные свойства путем измерения интенсивностей нулевого и первого порядков дифракции (Рис. 6.3.2). Исследование резонансных свойств ППС на алюминии проводилось с помощью непрерывного лазера с активной средой из Nd:YAG на второй гармонике  $\lambda = 532$  нм. Мощность дифрагированного излучения измерялась с помощью калиброванного фотодиода DET-210 (Thorlab). Угловое позиционирование образца осуществлялось при помощи механического поворотного столика с точностью выставления по углу  $0.25^\circ$ .

Оказалось, что в области угла падения лазерного луча  $\theta \approx 10^\circ$  потери на возбуждение ПЭВ были максимальны и составили примерно 8% от интенсивности падающего излучения, а угловая ширина минимума по полувысоте  $\Delta\theta \approx 13^\circ$ .

В линейном приближении теории дифракции для поверхностной металлической решетки условие резонансного возбуждения ПЭВ первым порядком дифракции выглядит следующим образом [Raether 1988]:

$$\sin \theta_{res} = \lambda \cdot \left( \frac{1}{\lambda_{SPP}} - \frac{1}{\Lambda} \right) \quad (6.8)$$



где  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $\Lambda$  – период резонансной решетки,  $\lambda_{SPP}$  – длина волны ПЭВ (для  $\epsilon_l = -42 + i \cdot 12$  [Palik 1985]  $\lambda_{SPP} \approx \lambda$ ). Из данного условия следует, что резонансный угол для  $\lambda = \lambda_{SPP} = 532$  нм и  $\Lambda = 600$  нм примерно равен  $6^\circ$ , а угловая ширина должна составлять  $\Delta\theta \approx \theta_{res} \cdot (\Delta\Lambda/\Lambda) \approx 1^\circ$ .

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются моделью, которая учитывает рассеяние ПЭВ на относительно глубоких неоднородностях поверхности, что приводит к изменению дисперсионного соотношения ПЭВ [Raether 1988, Kroger 1976]. Исходя из данной модели, комплексный волновой вектор ПЭВ ( $k_{SPP} = 1/\lambda_{SPP}$ ) меняет как свою действительную часть  $\text{Re}(k_{SPP}) + \text{Re}(\Delta k)$ , так и мнимую  $\text{Im}(k_{SPP}) + \text{Im}(\Delta k)$ . Для глубины рельефа 30 нм на длине волны лазера 532 нм вычисленное увеличение реальной части волнового вектора  $\text{Re}(\Delta k) = 0.1 \text{ мкм}^{-1}$ , что соответствует изменению  $\lambda_{SPP}$  до значения 505 нм. Подставляя измененное значение  $\lambda_{SPP}$  в формулу (6.8) получаем смещение резонансного угла  $\theta_{res}$  до значения приблизительно  $10^\circ$ , что равно экспериментальному значению (Рис. 6.2.2). Значительное увеличение ширины резонансного угла мы связываем не только с увеличением глубины рельефа, но и со структурными дефектами в возникающих ППС.

Для излучения лазера накачки при измерении КР-спектров  $\lambda = 514$  нм и  $\epsilon = -39 + i \cdot 10$  [Palik 1985] получаем на ППС с теми же параметрами изменение длины волны ПЭВ за счет рассеяния [Kroger 1976]:  $\lambda_{SPP} = 1/(\text{Re}(k_{SPP}) + \text{Re}(\Delta k)) \approx 480$  нм, что соответствует по формуле (6.8)  $\theta_{res} \approx 12^\circ$ . Принимая во внимание, что полный угол схождения излучения лазера накачки из объектива  $\Delta\theta_{foc} \approx 30^\circ$ , а возбуждение ПЭВ обнаруживаются вплоть до углов падения  $25^\circ - 30^\circ$  (Рис. 6.3.2), можно сказать, что при такой геометрии ППС практически все излучение остросфокусированного лазерного пучка накачки задействовано в процессе возбуждения ПЭВ.

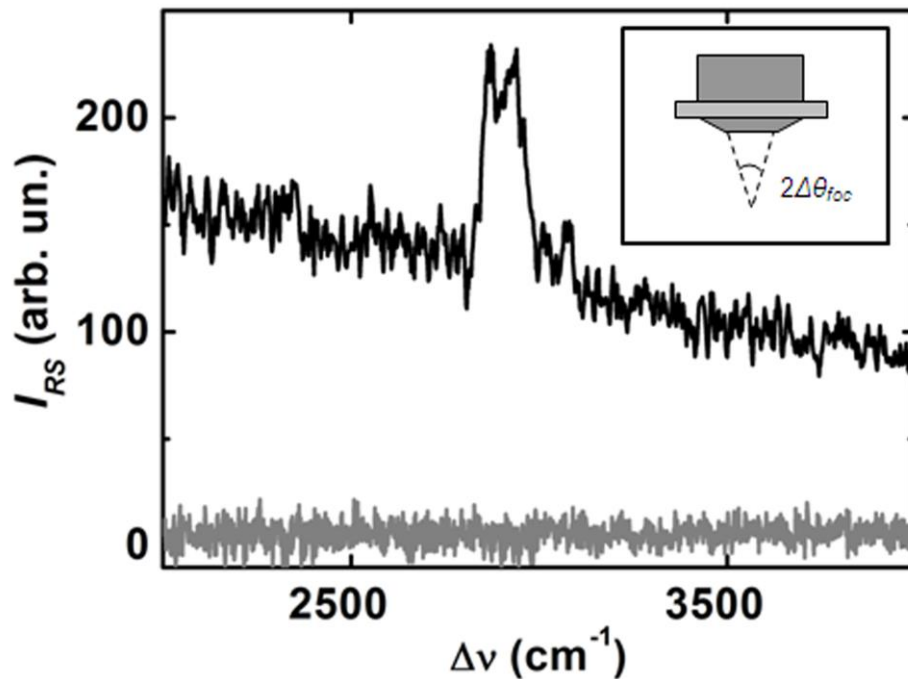


Рис. 6.3.3. Область стоксовой части спектра комбинационного рассеяния от молекул пиридина, осажденных на ППС в случае поперечной взаимной ориентации между поляризацией лазерного излучения накачки и направлением бороздок рельефа (черная линия), и спектр от молекул пиридина, осажденных на ровную поверхность алюминия (серая линия). На вставке схематически изображен объектив, фокусирующий лазерное излучение с углом схождения  $\Delta\theta_{foc}$ .

Из сравнения КР-спектров от молекул пиридина на ППС и на ровной поверхности становится заметным электродинамический вклад от ППС в усиление КР, который в области стоксова сдвига  $\Delta\nu \sim 3000 \text{ см}^{-1}$  составил  $(EF)_{EM} = I_{KR}(\text{ППС}) / I_{KR}(\text{ровная}) \approx 50$ . Именно вклад от возбуждения ПЭВ на решетке позволил увидеть КР-сигнал, так как на ровной поверхности в диапазоне  $\Delta\nu = 2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$  КР-спектр представляет собой едва различимый на фоне шумов широкий максимум в области  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Стоит отметить, что в случае, когда падающее лазерное излучение накачки было поляризовано вдоль ориентации бороздок решетки, полученный сигнал КР существенно меньше, чем в случае перпендикулярной взаимной ориентации поляризации поля и бороздок решетки, а так же не имеет отчетливого максимума в области стоксова сдвига  $\Delta\nu \sim 3000 \text{ см}^{-1}$ . Совокупность вышеуказанных результатов говорит о существенной роли возбуждаемых ПЭВ при измерении КР-спектров на ППС.

Оценить «сверху» полученное значение усиления сигнала КР можно, используя известное соотношение для квадрата модуля отношения локального поля ПЭВ ( $E_{loc}$ ) на поверхности к падающему ( $E_0$ ) ЭМ полю [Raether 1988]:

$$\left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^2 = \frac{2|\varepsilon_1|^2 \cos \theta_{res} \cdot A_{tot}}{\varepsilon_2 \cdot (|\varepsilon_1| - 1)^{1/2}} \quad (6.9)$$

где  $\varepsilon_1$  ( $\varepsilon_2$ ) – действительная (мнимая) часть диэлектрической проницаемости алюминия,  $\theta_{res}$  – угол резонансного возбуждения ПЭВ,  $A_{tot}$  – полный коэффициент поглощения, включающий в себя поглощение на возбуждение ПЭВ и собственное поглощение алюминия. Подставляя экспериментальные и табличные [Palik 1985] значения  $\lambda = 514$  нм,  $\varepsilon_1 = -39$  и  $\varepsilon_2 = 10$ ,  $A_{tot} = A_{SPP} + A \approx 0.16$ ,  $\theta_{res} = 12^\circ$  получаем  $T^{el} \approx 7.5$ . А так как коэффициент усиления КР за счет усиления локального поля («enhancement of electromagnetic field») равен [Емельянов 1981, Moskovits 1985]:

$$(EF)_{EM} = \left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^4 \quad (6.10)$$

то полученное значение  $(EF)_{EM} \approx (7.5)^2 \approx 56$  примерно соответствует полученному экспериментальному значению  $EF \approx 50$ . Данные оценки показывают, что созданные в данной работе ППС на алюминии позволяют достичь максимального коэффициента усиления КР в режиме острой фокусировки излучения лазера накачки. Как известно из ряда теоретических и экспериментальных работ [Емельянов 1981, Набиев 1988, Raether 1988], максимально возможный коэффициент усиления КР для молекул на *идеальной* поверхностной решетке из металла, при условии, что  $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$ , не превышает значения  $(EF)_{EM} \sim 10^4$ . Однако такие значения достигаются за счет трудоемких технологий создания рельефа на дорогостоящих металлах (Au и Ag).

#### 6.4. Периодическая химическая модификация поверхности под действием УКИ

Обсуждаемая в диссертации однопучковая методика создания ПС часто сопровождается их оксидированием [Bäuerle 2011], легированием элементами [Sher 2011] или сложными соединениями [Ionin 2013 a] из окружающей материал среды, придавая тем самым поверхности новые оптические и физико-химические свойства. Однако помимо изменения элементного состава поверхности за счет лазерно-индуцированного соединения ее атомов с атомами внешней среды, возможен и другой механизм, связанный с неконгруэнтным испарением поверхности при ее интенсивном нагреве лазерным излучением [Bäuerle 2011, Вейко 2008].

Одни многокомпонентные материалы испаряются конгруэнтно в широком диапазоне режимов воздействия [Булгаков 2010], тогда как другие, например CdTe [Zinck 1988], GaAs [Garcia 2008] или различные сплавы [Pershin 2006] преимущественно теряют более летучий компонент. Примечательно, что данный эффект наблюдается даже при облучении наночастиц латуни наносекундными лазерными импульсами, где цинк выступал в роли легкоудаляемой компоненты [Воронов 2004].

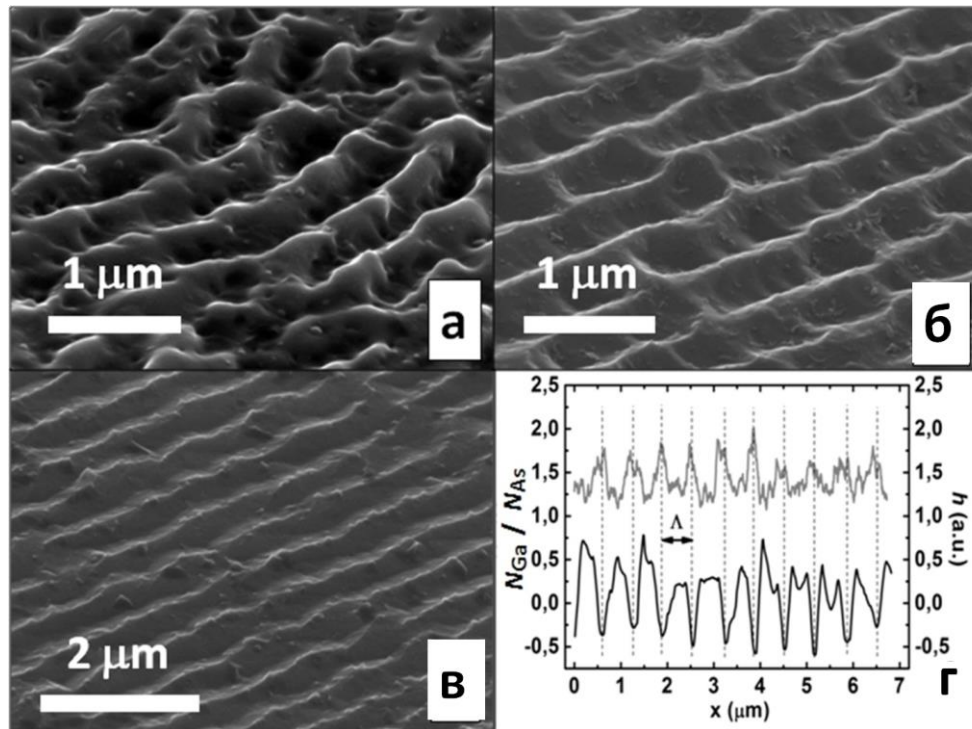


Рис. 6.4.1. (а) СЭМ-изображения ППС на поверхности GaAs под углом зрения  $60^\circ$  СЭМ-изображения ППС полученные при  $N = 7$  и УКИ  $F = 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> на поверхности GaAs и снятые под углом зрения  $60^\circ$ : (а) перед химическим травлением, после 30-секундного (б) и 5-минутного (в) травления раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(3\%):\text{H}_2\text{O}$ . (г) Профиль высоты ППС (черная линия, правая ось) и соотношение числа атомов Ga к As (серая линия, левая ось) поперек ориентации гребней ППС.

Недостаточно исследован вопрос о пространственном распределении химических элементов многокомпонентных материалов по области возникновения ПС. Причем для УКИ из-за возможности более локального нагрева можно производить прецизионную химическую модификацию поверхности. При этом вместо использования острой фокусировки излучения, возможно использование метода интерференции УКИ-ПЭВ. Действительно, как видно на рисунке 6.4.1б, энергодисперсионный рентгеновский анализ по линии поперек гребней ППС на

GaAs выявил периодическое поведение соотношения числа атомов Ga к числу атомов As, которая коррелирует с рельефом поверхности. Обнаружено, что во впадинах это соотношение  $N_{Ga}/N_{As} \sim 1.5 - 2$ , а на гребнях –  $1.2 - 1.5$ , то есть разница на различных участках достигает уровня 60%. Наблюдаемая в представленных экспериментах периодическая химическая модификация двухкомпонентного материала (GaAs) связана с локальным периодическим (вследствие интерференции УКИ-ПЭВ) многократным нагревом поверхности.

Для фотовозбужденного GaAs химическая модификация (сегрегация) происходит преимущественно в бороздках формируемых ППС (Рис. 6.4.1б). Чтобы объяснить данный эффект необходимо понимание распределения вкладываемой энергии в облучаемую поверхность. Следует, однако, заметить, что GaAs ( $\epsilon = 13.9 + 0.8i$  при  $\lambda \approx 750$  нм) [Palik 1985] не является материалом, поддерживающим распространение ПЭВ в оптическом диапазоне при нормальных условиях, так как в нем вклад свободных электронов значительно меньше связанных. Однако как было указано в обзоре литературы, фотовозбуждение приповерхностной электронной подсистемы и генерация плотной ЭДП под действием достаточно мощного УКИ способны металлизировать ( $\text{Re}(\epsilon) < -1$ ) поверхность на время, достаточное для возбуждения и распространения ПЭВ ( $> 100$  фс).

Проведенный численный расчет уравнений Максвелла (волнового уравнения) методом конечных элементов для случая падения плоской электромагнитной волны на поверхностную гармоническую решетку на GaAs с экспериментально измеренной амплитудой  $h = 180$  нм, периодом  $\Lambda \approx 650$  нм и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = -5 + 20i$  (вычислена в работе [Apostolova 2012] для режима облучения  $F = 0.27$  Дж/см<sup>2</sup>) показал, что модуль квадрата электромагнитного поля на поверхности в бороздке увеличивается по сравнению со случаем ровной поверхности примерно в 4.5 раза, в то время как на гребне только в 1.5 раза (Рис. 6.4.2б). Полученные коэффициенты усиления при умножении их на значение падающей плотности энергии  $F \approx 0.27$  Дж/см<sup>2</sup> дают оценочные значения максимальной локальной плотности энергии на гребне  $F \approx 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> и в бороздке  $F \approx 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>. По сравнению с порогом откольной абляции GaAs  $\approx 0.32$  Дж/см<sup>2</sup> [Ионин 2011 б] значение плотности энергии в бороздке существенно больше, что говорит о различном характере воздействия в ней и на гребне на данной стадии эволюции ППС от числа импульсов. Данные значения локальных плотностей энергии, по-видимому, несколько завышены, так как реальные ППС на GaAs имеют множество неоднородностей (Рис. 6.4.1а), дающих существенный вклад в энергетические потери ПЭВ, однако важно было показать качественную картину распределения поля вблизи поверхности.

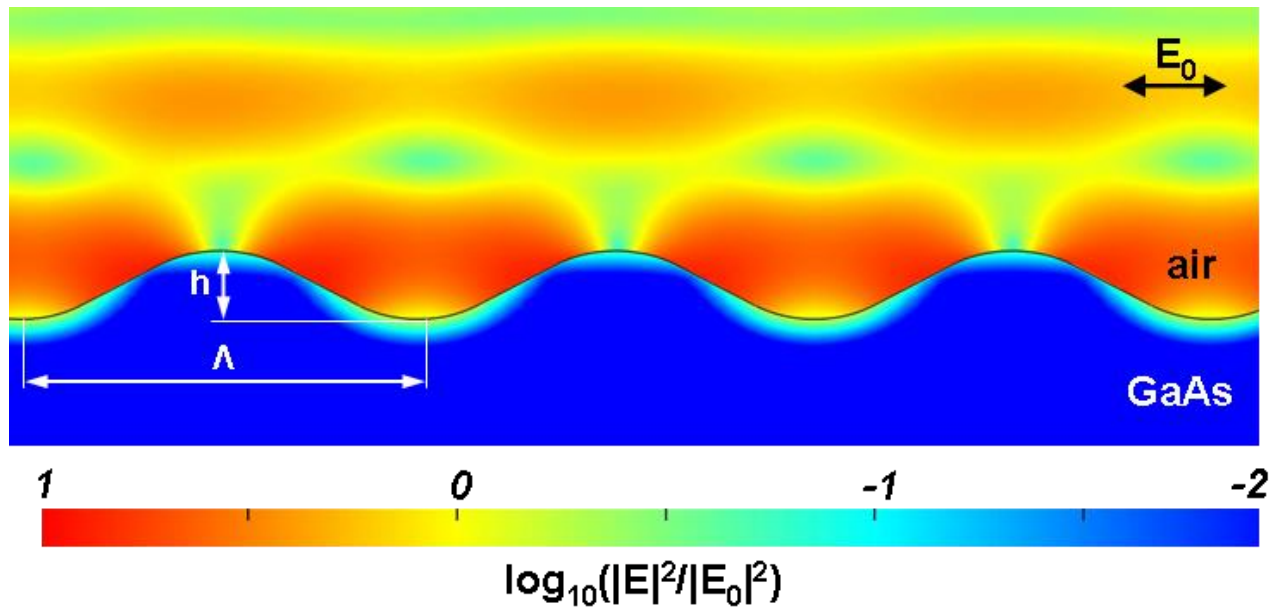


Рис. 6.4.2. Расчетное распределение квадрата модуля электрического поля  $E$  вблизи поверхности фотовозбужденного GaAs нормированного на падающее поле  $E_0$ , поляризованного перпендикулярно ориентации поверхностной решетки.

Из того, что нагрев в бороздках ППС более интенсивный, чем на гребнях, следует, что для материалов, состоящих из нескольких компонент, следует ожидать усиленного нагрева и сегрегации в этих областях. Причем интенсивней удаляться с поверхности будет компонента с меньшей энтальпией, необходимой для ее испарения  $H_v$ . Действительно, в случае нагрева GaAs:  $H_v(\text{GaAs(s)} \rightarrow \text{Ga(s)} + 1/2\text{As}_2(\text{g})) = 45$  ккал/моль  $\ll H_v(\text{GaAs(s)} \rightarrow \text{Ga(g)} + \text{As(g)}) = 155$  ккал/моль [Arthur 1967], что качественно согласуется с результатами измерений в данной работе (Рис. 6.4.1б). Более детальный количественный анализ механизмов неконгруэнтного испарения является довольно сложной задачей, так как анализ процесса испарения осложняется тем, что он является принципиально нестационарным, а кроме теплового механизма возможно проявление таких эффектов, как нетепловая десорбция, электронное возбуждение образца, создание дефектов при многократном облучении и т. п. [Bäuerle 2011].

Для устранения эффекта периодической химической модификации проведено травление облученной поверхности раствором серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(3\%):\text{H}_2\text{O}$  в пропорции 5:3:1 при двух различных выдержках длительностью 30 секунд (Рис. 6.4.1в) и 5 минут (Рис. 6.4.1г), соответственно. Результаты показали, что химическая модуляция исчезает уже при 30-секундном травлении, а качество ППС становится лучше, хотя глубина решетки  $h$  уменьшается примерно вдвое.

### Заключение по главе 6

Таким образом, основные результаты, представленные в данной главе можно сформулировать следующим образом:

1) Впервые показано, что недостатки предложенного ранее метода дифракционного окрашивания поверхности различных материалов можно устранить при помощи использования зависимости периода ППС от угла падения ИК УКИ, изученной в разделе 3.1. А именно, предложенный метод позволяет получать яркое окрашивание во всем видимом диапазоне [Ionin 2012 б].

2) Впервые продемонстрировано просветление поверхности полупроводника в ИК-диапазоне путем прямой записи ППС под действием ИК УКИ. Причем, в отличие от предыдущих исследований, указывающих на подавление отражения от наноструктурированной поверхности различных полупроводников, было измерено именно пропускание, рост которого и был зарегистрирован [Ionin 2013 е].

3) Впервые продемонстрировано использование ППС, записанных под действием ИК УКИ, для получения усиления КР-сигнала от сверхмалой концентрации органического вещества (пиридина). В качестве материала использовался относительно дешевый материал – алюминий, который из-за тонкого (около 3 нм) естественного слоя оксида поддерживал чисто электродинамический механизм усиления КР [Ионин 2013 б].

4) Впервые показано что, на поверхности двухкомпонентного материала (GaAs) интерференция УКИ-ПЭВ приводит к периодическому по пространству нагреву и более интенсивному удалению одной компоненты с меньшей энтальпией испарения (As) [Ionin 2013 е]. Этот эффект открывает новую возможность для лазерной химической периодической наномодификации многокомпонентных материалов (полупроводники и сплавы), содержащих компоненты с существенно отличающимися энтальпиями испарения.

Важно заметить, что именно локальный нагрев и быстрое остывание поверхности под действием ИК УКИ позволил практически полностью подавить такой нежелательный эффект как оксидирование поверхности, который бы существенно уменьшил вышеперечисленные полезные эффекты.

## 7. Заключение

В данной диссертационной работе представлены экспериментальные и теоретические исследования процессов формирования различных типов лазерно-индуцированных (под действием лазерных импульсов с длительностью  $\approx 100$  фс) поверхностных структур и их применения. В частности, исследованы процессы формирования периодических поверхностных структур (ППС), квазиупорядоченных микроструктур, нового типа поверхностных наноструктур – наномасштабных ППС (как суб-структура околволновых ППС) и наноострий в микроуглублениях на поверхности, а также продемонстрирован ряд применений околволновых ППС для окрашивания и просветления поверхности, а также детектирования сверхмалых концентраций органических соединений.

**Основные научные результаты**, полученные автором, являются новыми и состоят в следующем:

1) При многоимпульсном ( $N > 10$ ) воздействии ультракороткими лазерными импульсами с длительностью  $\sim 100$  фс (УКИ) на длине волны 744 нм обнаружено формирование периодических поверхностных структур (ППС) с периодом 200 нм на поверхности Al и 60 нм на Ti вдоль максимумов интерференции падающего излучения и возбужденных им поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ), когда плотность энергии в максимумах интерференции меньше порога абляции ( $0.7$  Дж/см<sup>2</sup> для Al и  $0.3$  Дж/см<sup>2</sup> для Ti), но выше порога плавления металла ( $0.2$  Дж/см<sup>2</sup> для Al и  $0.05$  Дж/см<sup>2</sup> для Ti). Ориентация волнового вектора таких ППС, в отличие от околволновых ППС, перпендикулярна волновому вектору ПЭВ.

2) Факт возбуждения ПЭВ и их интерференции с возбуждающими их УКИ подтвержден на основе экспериментально полученной линейной зависимости периода околволновых ППС от длины волны УКИ в диапазоне 248 – 1030 нм, на основе угловой зависимости периода, демонстрирующей две ветви, от угла падения *p*-поляризованных УКИ на длине волны 744 нм, а также характером одноимпульсных абляционных картин, возникающих при взаимодействии УКИ с локальными нанонеоднородностями поверхности.

3) На основе измеренных зависимостей объема конических микроструктур (размеры от 1 до 100 мкм) на поверхности Ti от плотности энергии и числа УКИ с длиной волны 248 нм установлено, что эти микроструктуры формируются при многоимпульсном воздействии УКИ вследствие пространственно-неоднородной абляции поверхности (абляционной неустойчивости рельефа). Неоднородность поглощения энергии возле микроконусов подтверждается результатами численного решения задачи дифракции электромагнитной волны на двух микроконусах на поверхности титана, расположенных относительно друг друга на расстоянии, сопоставимом с длиной волны.



4) На основе исследованных зависимостей топологических и химических свойств ППС и нанорельефа, сформированных поверх конических микроструктур в режиме сканирования поверхности Тi пучком УКИ на длине волны 744 нм с плотностью энергии существенно больше порога абляции ( $0.3 \text{ Дж/см}^2$ ), от пространственного профиля пучка УКИ и направления сканирования доказано, что такой комбинированный рельеф формируется вследствие переналожения различных пространственных областей лазерного пучка на облучаемой поверхности.

5) Предложена двухимпульсная схема формирования нового типа лазерно-индуцированных поверхностных структур – наноострия или нанократера в центре кольцевого микрократера на поверхности объемного алюминия. Характерные значения высоты наноострия варьируются в пределах 500 нм, диаметра нанократера – до 200 нм, диаметра микрократера – до 3 мкм. Показано, что микрократер формируется после первого УКИ с длиной волны 744 нм и при плотности энергии меньше порога абляции материала ( $0.7 \text{ Дж/см}^2$ ), но выше порога плавления ( $0.2 \text{ Дж/см}^2$ ), а после его облучения следующим УКИ с такими же параметрами в центре микрократера возникает наноострие или нанократер в зависимости от плотности энергии падающего излучения.

6) На основе анализа топологии полученных микрократеров, облученных вторым УКИ, методом электронной микроскопии установлено, что формирование наноострия или нанократера в центре микрократера происходит вследствие локального нагрева материала в центре микрократера из-за возбуждения ПЭВ на кольцевой кромке микрократера, их фокусировки и интерференции с падающим УКИ.

7) Предложен метод изменения периода ППС за счет изменения угла падения серии УКИ для достижения эффективного дифракционного окрашивания поверхности во всем видимом диапазоне.

8) За счет использования лазерного метода записи ППС на поверхности арсенида галлия на 42% снижено отражение от нее в ИК диапазоне (вблизи длины волны излучения 2.5 мкм).

9) При помощи лазерного метода записи ППС на алюминии достигнуто 50-кратное усиление сигнала комбинационного рассеяния от органического вещества (пиридина) с концентрацией  $\sim 1 \text{ ppb}$  по сравнению с сигналом от него на ровной поверхности алюминия.

10) Экспериментально показано, что из-за локального периодического нагрева двухкомпонентного материала (арсенида галлия) в режиме интерференции УКИ-ПЭВ при облучении серией УКИ с плотностью энергии  $0.27 \text{ Дж/см}^2$  происходит периодическая модуляция химического состава поверхности.

### Список цитируемой литературы

- [Ананьин 2003] О.Б. Ананьин, Ю.В. Афанасьев, Ю.А. Быковский, О.Н. Крохин. Лазерная плазма. Физика и применение – М.: МИФИ, 2003.
- [Анисимов 1970] С.И. Анисимов. Действие излучения большой мощности на металлы. –М.: Наука, 1970.
- [Ахманов 1985] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, В.Н. Семиногов. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // УФН. – 1985. – Т. 147. – С. 675.
- [Ахманов 1988] С.А. Ахманов, В.А. Беляков, В.А. Выслоух, А.С. Чиркин. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. – М.: Наука, 1988.
- [Ашитков 2012] С.И. Ашитков, Н.А. Иногамов, В.В. Жаховский, Ю.Н. Эмиров, М. Б. Агранат, И. И. Олейник, С.И. Анисимов, В.Е. Фортов. Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 95 – С. 192.
- [Бармина 2010] Е.В. Бармина, Э. Стратакис, К. Фотакис, Г.А. Шафеев. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квант. Электр. – 2010. – Т. 40. – С. 1012.
- [Бойнович 2008] Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение// Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 619.
- [Бонч-Бруевич 1984] А.М. Бонч-Бруевич, М.Н. Либенсон, В.С. Макин. Динамика роста поверхностных периодических структур при воздействии интенсивного света на конденсированную среду // Письма ЖТФ. – 1984. – Т. 10. – С. 3.
- [Борн 1973] М. Борн и Э. Вольф. Основы Оптики. – М.: Наука, 1973.
- [Булгаков 2010] А.В. Булгаков, А.Б. Евтушенко, Ю.Г. Шухов, И. Озеров, В. Марин. Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров // Квант. Электр. – 2010. – Т. 40. – С. 1021.
- [Быченков 2011] В.Ю. Быченков, В.Ф. Ковалев. Релятивистский кулоновский взрыв сферической микроплазмы // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94. – С. 101.
- [Вейко 2008] В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков, Е.Б. Яковлев. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. – М.: Физматлит, 2008.
- [Володин 1993] Б.Л. Володин, В.И. Емельянов, Ю. Г. Шлыков. Взрывное накопление точечных дефектов как механизм многоимпульсного разрушения поглощающих сред // Квант. Электр. – 1993. – Т. 23. – С. 48.

- [Воронов 2004] В.В. Воронов, П.В. Казакевич, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Внутренняя сегрегация наночастиц при лазерном облучении // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – 2004. – Т. 80. – С. 811.
- [Голосов 2009] Е.В. Голосов, В. И. Емельянов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, Ю.Н. Новоселов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – С. 116.
- [Голосов 2011 а] Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, Ю.Н. Новоселов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Сверхбыстрые изменения оптических свойств титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных периодических квазипериодических нанорешеток ее рельефа // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – С. 21.
- [Голосов 2011 б] Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Ю.Н. Новоселов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Формирование периодических наноструктур на поверхности алюминия под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Росс. Нанотехн. – 2011. – Т. 6. – С. 82.
- [Григорьев 1991] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. Физические величины. Справочник. - М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [Губко 2013] М.А. Губко, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн фемтосекундной длительности // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97. – С. 687.
- [Емельянов 1981] В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла// УФН. – 1981. – Т. 135 – С. 345.
- [Емельянов 1984] В.И. Емельянов, Е.М. Земсков, В.Н. Семиногов. // Квант. Эл. – 1984. – Т. 11. – С. 2283.
- [Емельянов 1999] В.И. Емельянов. Самоорганизация упорядоченных дефектно-деформационных микро-и наноструктур на поверхности твердых тел под действием лазерного излучения // Квант. Электр. – 1999. – Т. 28. – С. 2.
- [Емельянов 2011] В.И. Емельянов. Каскадная генерация вторых гармоник и сложение волновых векторов объемных дефектно-деформационных волн и генерация многомодовых микро и наноструктур при лазерном воздействии на твердые тела // Квант. Электр. – 2011. – Т. 41. – С. 145.
- [Долгаев 2004] С.И. Долгаев, Н.А. Кириченко, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Начальная стадия развития трехмерных периодических структур при лазерном плавлении // Квант. Эл. – 2004. – Т. 34. – С. 771.

- [Жаховский 2008] В.В. Жаховский, Н.А. Иногамов, К. Нишихара. Новый механизм формирования нанорельефа поверхности, облученной фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – С. 491.
- [Жуков 2009] В.П. Жуков, Е.В. Чулков. Фемтосекундная динамика электронов в металлах // УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 113.
- [Заведеев 2006] Е.В. Заведеев, А.В. Петровская, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях // Квант. Электр. – 2006. – Т. 36. – С. 978.
- [Завестовская 2010] И.Н. Завестовская. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов // Квантовая Электроника. – 2010. – Т. 40. – С. 942.
- [Ионин 2011 а] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С. В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Генерация и регистрация сверхмощных ударных волн при абляции поверхности алюминия под действием высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94. – С. 35.
- [Ионин 2011 б] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Динамика откольной абляции поверхности GaAs под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94. – С. 816.
- [Ионин 2011 в] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Е.В. Голосов, О.А. Голосова, Ю.Р. Колобов, А.Е. Лигачев. Формирование квазипериодических нано- и микроструктур на поверхности кремния под действием ИК и УФ фемтосекундных лазерных импульсов // Квант. Электр. – 2011. – Т. 41. – С. 9.
- [Ионин 2011 г] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94. – С. 289.
- [Ионин 2012] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, П.Н. Салтуганов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, А.Р. Шарипов. Сверхбыстрая электронная динамика поверхности кремния, возбужденной интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – С. 413.
- [Ионин 2013 а] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, А.Ф. Бункин, В.Н. Леднев, С.М. Першин. Термическое плавление и абляция кремния фемтосекундным лазерным излучением // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 143. – С. 403
- [Ионин 2013 б] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Н.Н. Мельник, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Р.А. Хмельницкий. Усиление локального электромагнитного поля металлическими поверхностными периодическими структурами,

- сформированными при помощи фемтосекундных лазерных импульсов // Квант. Электр. – 2013. – Т. 43. – С. 304.
- [Канавин 2008] А.П. Канавин, С.А. Урюпин. Нелокальный перенос тепла в вырожденном проводнике при нагреве фемтосекундным лазерным импульсом // Квант. Электр. – 2008. – Т. 38. – С. 159.
- [Конов 1983] В.П. Конов, А.М. Прохоров, В.А. Сычугов, А.В. Тищенко, В.Н. Токарев. // ЖТФ. – 1983. – Т. 53. – С. 2283.
- [Корольков 2011] В.П. Корольков, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Р.В. Самсонов, А.И. Маслий, А.Ж. Медведев, Б.Г. Гольденберг. Фемтосекундное лазерное наноструктурирование поверхности Ni/Cu-фольг // Квант. Электр. – 2011. – Т. 41. – С. 387.
- [Коротеев 1991] Н.И. Коротеев, И.Л. Шумай. Физика мощного лазерного излучения. – М.: Наука, 1991.
- [Кудряшов 2001] С.И. Кудряшов, В.И. Емельянов. Коллапс запрещенной зоны и сверхбыстрое "холодное" плавление кремния в течение фемтосекундного лазерного импульса // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 73. – С. 263.
- [Ландау 1982] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
- [Ландау 1988] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988.
- [Либенсон 1996] М. Н. Либенсон. Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 11. – С. 103.
- [Лифшиц 1958] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 35. – С. 479.
- [Макин 2008] В.С. Макин, Р.С. Макин, А.Я. Воробьев, Ч. Гуо. Диссипативные наноструктуры и универсальность Фейгенбаума в неравновесной нелинейной динамической системе металл-мощное поляризованное ультракороткоимпульсное излучение. Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – С. 55.
- [Набиев 1988] И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // УФН. – 1988. – Т. 154. – С. 459.
- [Прохоров 1982] А.М. Прохоров, В.А. Сычугов, А.В. Тищенко, А.А. Дакимов. // Письма ЖТФ. – 1982. – Т. 8. – С. 961.
- [Рытов 1955] С.М. Рытов. Электромагнитные свойства мелкослоистой среды // ЖЭТФ. – 1955. – Т. 29. – С. 605.
- [Скрипов 1979] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН. – 1979. – Т. 128. – С. 193.

- [Anisimov 1995] S.I. Anisimov, V.A. Khokhlov. *Instabilities in Laser-Matter Interaction*. – Boca Raton: CRC press, 1995.
- [Apostolova 2012] T. Apostolova, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn. Self-limited ionization in bandgap renormalized GaAs at high femtosecond laser intensities // *Opt. Eng.* – 2012. – Vol. 51. – P. 121808-1.
- [Arthur 1967] J.R. Arthur, Vapor pressures and phase equilibria in the Ga-As system. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1967. – Vol. 28. – P. 2257.
- [Ashkenasi 1997] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wahmer, E.E.B. Campbell. Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 120. – P. 65.
- [Bagratashvili 2010] V.N. Bagratashvili, A.O. Rybaltovsky, N.V. Minaev, P.S. Timashev, V.V. Firsov, V.I. Yusupov. Laser-induced atomic assembling of periodic layered nanostructures of silver nanoparticles in fluoro-polymer film matrix // *Laser Physics Letters*. – 2010. – Vol. 7. – P. 401.
- [Bahns 2007] J.T. Bahns, A. Imre, V.K. Vlasko-Vlasov, J. Pearson, J.M. Hiller, L.H. Chen, U. Welp. Enhanced Raman scattering from focused surface plasmons // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – P. 081104.
- [Barmina 2012] E.V. Barmina, E. Stratakis, M. Barberoglou, V.N. Stolyarov, I.N. Stolyarov, C. Fotakis, G.A. Shafeev. Laser-assisted nanostructuring of Tungsten in liquid environment // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – P. 5898.
- [Bäuerle 2011] D. Bäuerle. *Laser processing and chemistry*. – Berlin: Springer, 2011.
- [Bezus 2010] E.A. Bezus, L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, V.A. Soifer, S.I. Kharitonov. Design of diffractive lenses for focusing surface plasmons // *J. Optics*. – 2010. – Vol. 12. – P. 015001.
- [Bonse 2002] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner. Femtosecond laser ablation of silicon—modification threshold and morphology // *Appl. Phys. A*. – 2002. – Vol. 74. – P. 19.
- [Bonse 2005] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – P. 013538.
- [Bonse 2009] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Krüger. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 104910.
- [Bonse 2010] J. Bonse, J. Krüger. Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 034903.
- [Bonse 2012] J. Bonse, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger. Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti:sapphire femtosecond laser pulses in air // *Appl. Phys. A*. – 2012. – Vol. 110. – P. 547.

- [Borowiec 2003] A. Borowiec and H. K. Haugen. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – P. 4462.
- [Brunette 2001] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications.* – Berlin: Springer, 2001.
- [Bulgakova 2002] N.M. Bulgakova, I.M. Bourakov. Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 197. – P. 41.
- [Bulgakova 2005] N.M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, W. Marine, E. Campbell. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion // *Appl. Phys. A.* – 2005. – Vol. 81. – P. 345.
- [Cavalleri 2001] A. Cavalleri, C.W. Siders, C. Rose-Petruck, R. Jimenez, C. Tóth, J.A. Squier, C.P. J. Barty. Ultrafast x-ray measurement of laser heating in semiconductors: Parameters determining the melting threshold // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 193306.
- [Chen 2009] W. Chen, D.C. Abeysinghe, R.L. Nelson, Q. Zhan. Plasmonic lens made of multiple concentric metallic rings under radially polarized illumination // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – 4320.
- [Convertino 2012] A. Convertino, M. Cuscunà, S. Rubini, F. Martelli. Optical reflectivity of GaAs nanowire arrays. Experiment and model // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 114302.
- [Costache 2003] F. Costache, M. Henyk, J. Reif. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 208. – P. 486.
- [Costache 2004] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif. Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. – P. 1429.
- [Crawford 2007] T.H.R. Crawford, H.K. Haugen. Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100 nm wavelengths // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 4970.
- [Crouch 2004] C.H. Crouch, J.E. Carey, J.M. Warrender, M.J. Aziz, E. Mazur, F.Y. Génin. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 1850.
- [Das 2009] S.K. Das, D. Dufft, A. Rosenfeld, J. Bonse, M. Bock, R. Grunwald. Femtosecond-laser-induced quasiperiodic nanostructures on TiO<sub>2</sub> surfaces // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – P. 084912.
- [Debenedetti 1996] P.G. Debenedetti. *Metastable Liquids: Concepts and Principles.* – Princeton: Princeton University Press, 1996.

- [Del Fatti 1998] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, C. Flytzanis. Nonequilibrium electron interactions in metal films // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 922.
- [Derrien 2010] T.J.-Y. Derrien, T. Sarnet, M. Sentis, T.E. Itina. Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interactions. *J. Optoelectr. and Adv. Mat.* – 2010. – Vol. 12. – P. 610 .
- [Derrien 2012] T.J.-Y. Derrien, R. Torres, T. Sarnet, M. Sentis, T.E. Itina. Formation of femtosecond laser induced surface structures on silicon: Insights from numerical modeling and single pulse experiments // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – P. 9487.
- [Dolgaev 2001] S.I. Dolgaev, S.V. Lavrishev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids // *Appl. Phys. A.* – 2001. – Vol. 73. – P. 177.
- [Dufft 2009] D. Dufft, A. Rosenfeld, S.K. Das, R. Grunwald, J. Bonse. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – P. 034908.
- [Dumitru 2002] G. Dumitru, V. Romano, H.P. Weber, M. Sentis, W. Marine. Femtosecond ablation of ultrahard materials // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol. 74. – P. 729.
- [Dusser 2010] B. Dusser, S. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin, E. Audouard. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18. – P. 2913.
- [Emel'yanov 1992] V.I. Emel'yanov. Generation-Diffusion-Deformational Instabilities and Formation of Ordered Defect Structures on Surface of Solids under the Action of Strong Laser Beam // *Laser Physics.* – 1992. – Vol. 2. – P. 389.
- [Garcia 2008] C.C. Garcia, H. Lindner, A. von Bohlen, C. Vadla, K. Niemax. Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation // *J. Analyt. At. Spectr.* – 2008. – Vol. 23. – P. 470.
- [Georgiev 2004] D.G. Georgiev, R.J. Baird, I. Avrutsky, G. Auner, G. Newaz. Controllable excimer-laser fabrication of conical nano-tips on silicon thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 4881.
- [Golosov 2011 b] E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Y.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D. V. Sinitsyn. Topological evolution of self-induced silicon nanogratings during prolonged femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2011. – Vol. 104. – P. 701.
- [Golosov 2011] E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Yu.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.R. Sharipov. Near-threshold



femtosecond laser fabrication of one-dimensional subwavelength nan gratings on a graphite surface // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 115426.

[Groeneveld 1995] R.H. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51. – P. 11433.

[Gubko 2013] M.A. Gubko, W. Husinsky, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, C.S.R. Nathala, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, and I.V. Treshin. Enhancement of ultrafast electron photoemission from metallic nano antennas excited by a femtosecond laser pulse // *arXiv.* – 2013. – Preprint arXiv: 1312.5717.

[Guillermin 2007] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, H. Soder. Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 8075.

[Guosheng 1982] Z. Guosheng, P.M. Fauchet, A.E. Siegman. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 26. – P. 5366.

[Halbwax 2008] M. Halbwax, T. Sarnet, P. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa, S. Martinuzzi. Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516. – P. 6791.

[Han 2011] Y. Han, X. Zhao, S. Qu. Polarization dependent ripples induced by femtosecond laser on dense flint (ZF<sub>6</sub>) glass // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – P. 19150.

[Harzic 2005] L. Harzic, R. L. Schuck, H. D. Sauer, T. Anhut, I. Riemann, K. König. Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses // *Opt. Express.* – 2005. – Vol. 13. – P. 6652.

[Heavens 1955] O.S. Heavens. Optical properties of thin solid films. – London: Butterworth Scientific Publications, 1955.

[Henyk 1999] M. Henyk, N. Vogel, D. Wolfframm, A. Tempel, J. Reif. Femtosecond laser ablation from dielectric materials: Comparison to arc discharge erosion // *Appl. Phys. A.* – 1999. – Vol. 69. – P. 355.

[Herink 2012] G. Herink, D.R. Solli, M. Gulde, C. Ropers. Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion // *Nature.* – 2012. – Vol. 483. – P. 190.

[Hohlfeld 2000] J. Hohlfeld, S.S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals // *Chemical Physics.* – 2000. – Vol. 251. – P. 237.

[Hommelhoff 2006] P. Hommelhoff, Y. Sortais, A. Aghajani-Talesh, M.A. Kasevich. Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – P. 077401.

- [Hsu 2007] E.M. Hsu, T.H.R. Crawford, H.F. Tiedje, H.K. Haugen. Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs -7 ns laser pulses at 800 nm // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – P. 111102.
- [Hsu 2008] M. Hsu, T. H. Crawford, C. Maunders, G. A. Botton, and H. K. Haugen. Cross-sectional study of periodic surface structures on gallium phosphide induced by ultrashort laser pulse irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 221112.
- [Huang 2008] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu. Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation // *Opt. Express.* – 2008. – Vol. 16. – P. 19354.
- [Huang 2009] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu. Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser // *ACS Nano.* – 2009. – Vol. 3. – P. 4062.
- [Huang 2010] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Zh. Xu. Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18. – P. 600.
- [Hwang 2009] T. Hwang, A.Y. Vorobyev, C. Guo. Surface-plasmon-enhanced photoelectron emission from nanostructure-covered periodic grooves on metals // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – P. – 085425.
- [Hwang 2010] T. Hwang, C. Guo. Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 073523.
- [Inogamov 2009] N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskii, S.I. Ashitkov, V.A. Khokhlov, Yu.V. Petrov, P.S. Komarov, M.B. Agranat, S.I. Anisimov, K. Nishihara. Two-temperature relaxation and melting after absorption of femtosecond laser pulse // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 9712.
- [Ionin 2012 b] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, O.A. Golosova, Yu.R. Kolobov, A.E. Ligachev. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 107. – P. 301.
- [Ionin 2012] A.A. Ionin, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn. Sub-and near-threshold femtosecond laser nanostructuring of solid surfaces // *AIP Conference Proceedings.* – 2012. – Vol. 1464. – P. 386.
- [Ionin 2013 a] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, P.N. Saltuganov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov. Femtosecond laser modification of titanium surfaces: direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring // *Laser Physics Letters.* – 2013. – Vol. 10. – P. 045605.
- [Ionin 2013 b] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.E. Ligachev, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov. Sub-100 nanometer transverse gratings written by femtosecond laser pulses on a titanium surface // *Laser Physics Letters.* – 2013. – Vol. 10. – P. 056004.

- [Ionin 2013 c] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev. “Heterogeneous” versus “homogeneous” nucleation and growth of microcones on titanium surface under UV femtosecond-laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2013. - DOI 10.1007/s00339-013-8196-z.
- [Ionin 2013 d] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov, A. E. Ligachev. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – P. 634.
- [Ionin 2013 e] A.A. Ionin, Y.M. Klimachev, A.Y. Kozlov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.A. Rudenko, R.A. Khmel'nitsky. Direct femtosecond laser fabrication of antireflective layer on GaAs surface // *Appl. Phys. B.* – 2013. – Vol. 111. – P. 419.
- [Ivanov 2008] D.S. Ivanov, B. Rethfeld, G.M. O'Connor, T.J. Glynn, A.N. Volkov, L.V. Zhigilei. The mechanism of nanobump formation in femtosecond pulse laser nanostructuring of thin metal films // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 92. – P. 791.
- [Kanavin 1998] A.P. Kanavin, I.V. Smetanin, V.A. Isakov, Y.V. Afanasiev, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma, A. Tünnermann. Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – P. 14698.
- [Korte 2004] F. Korte, J. Koch, B.N. Chichkov. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. – P. 879.
- [Kroger 1976] E. Kroger, E. Kretschmann. Surface plasmon and polariton dispersion at rough boundaries // *Phys. Stat. Sol.(b).* – 1976. – Vol. 76. – P. 515.
- [Kudryashov 2010] S.I. Kudryashov, E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Yu.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn. Evolution of black silicon nano- and micro-scale surface topologies upon femtosecond laser irradiation // *Proceedings of SPIE Photonics Europe 2010.* – 2010. – P. 771921.
- [Kuznetsov 2012] A.I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, B.N. Chichkov. Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 106. – P. 479.
- [Leveugle 2004] E. Leveugle, D.S. Ivanov, L.V. Zhigilei. Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. – P. 1643.
- [Liebermann 2000] T. Liebermann, W. Knoll. Surface-plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy // *Colloids and Surf. A.* – 2000. – Vol. 171. – P. 115.
- [Litao 2009] Q. Litao, K. Nishii, Y. Namba. Regular subwavelength surface structures induced by femtosecond laser pulses on stainless steel // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34. – P. 1846.
- [Liu 1982] J.M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes // *Opt. Lett.* – 1982. – Vol. 7. – P. 196.

- [Liu 2005] Z. Liu, J.M. Steele, W. Srituravanich, Yu. Pikus, C. Sun, X. Zhang. Focusing surface plasmons with a plasmonic lens // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1726.
- [Maier2007] S.A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications.* – New York: Springer, 2007.
- [Martsinovski 2008] G.A. Martsinovski, G.D. Shandybina, D.S. Smirnov, S.V. Zobotnov, L.A. Golovan', V.Yu. Timoshenko, and P.K. Kashkarov. Ultrashort Excitations of Surface Polaritons and Waveguide Modes in Semiconductors // *Opt. and Spectroscopy.* – 2008. – Vol. 105. – P. 85.
- [Meshcheryakov 2006] Yu.P. Meshcheryakov, N.M. Bulgakova. Thermoelastic modeling of microbump and nanojet formation on nanosize gold films under femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2006. – Vol. 82. – P. 363.
- [Miyaji 2008] G. Miyaji, K. Miyazaki. Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses // *Opt. Express.* – 2008. – Vol. 16. – P. 16265.
- [Moening 2009] J.P. Moening, S.S. Thanawala, D.G. Georgiev. Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2009. – Vol. 95. – P. 635.
- [Monk 2003] P. Monk. *Finite element methods for Maxwell's equations.* – Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [Moskovits 1985] M. Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.* – 1985. – Vol. 57. – P. 783.
- [Nakata 2007] Y. Nakata, N. Miyanaga, T. Okada. Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 6555.
- [Nayak 2008] B.K. Nayak, M.C. Gupta, K.W. Kolasinski. Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 90. – P. 399.
- [Nayak 2010] B.K. Nayak, M.C. Gupta. Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation // *Opt. and Las.Eng.* – 2010. – Vol. 48. – P. 940.
- [Nayak 2011] B.K. Nayak, K. Sun, C. Rothenbach, M.C. Gupta. Self-organized 2D periodic arrays of nanostructures in silicon by nanosecond laser irradiation // *Applied Optics.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2349.
- [Niikura 2002] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A.D. Bandrauk, M.Yu. Ivanov, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum. Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics // *Nature.* – 2002. – Vol. 417. – P. 917.
- [Nolte 1997] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling. Ablation of metals by ultrashort laser pulses // *JOSA B.* – 1997. – Vol. 14. – P. 2716.

- [Nolte 1999] S. Nolte, B.N. Chichkov, H. Welling, Y. Shani, K. Lieberman, H. Terkel. Nanostructuring with spatially localized femtosecond laser pulses // *Opt. Lett.* – 1999. – Vol. 24. – P. 914.
- [Novotny 2012] L. Novotny, and H. Bert. Principles of nano-optics. – Cambridge: Cambridge university press, 2012.
- [Obara 2011] G. Obara, N. Maeda, T. Miyanishi, M. Terakawa, N.N. Nedyalkov, M. Obara Plasmonic and Mie scattering control of far-field interference for regular ripple formation on various material substrates // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – P. 19093.
- [Oliveira 2009] V. Oliveira, S. Ausset, R. Vilar, Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 7556.
- [Ozkan 1999] A.M. Ozkan, A.P. Malshe, T.A. Railkar, W.D. Brown, M.D. Shirk, and P.A. Molian. Femtosecond laser-induced periodic structure writing on diamond crystals and microclusters // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75. – P. 3716.
- [Palik 1985] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants. – London: Academic, 1985.
- [Park 2012] D.J. Park, B. Piglosiewicz, S. Schmidt, H. Kollmann, M. Mascheck, Christoph Lienau. Strong field acceleration and steering of ultrafast electron pulses from a sharp metallic nanotip // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 109. – P. 244803.
- [Pedraza 1999] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, D.H. Lowndes. Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – P. 2322.
- [Pershin 2006] S.M. Pershin, F. Colao, and V. Spizzichino. Quantitative Analysis of Bronze Samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): A New Approach, Model, and Experiment // *Laser Physics.* – 2006. - Vol. 16. – P. 455.
- [Pronko 1995] P.P. Pronko, S.K. Dutta, J. Squier, J.V. Rudd, D. Du, G. Mourou. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm // *Opt. Comm.* – 1995. – Vol. 114. – P. 106.
- [Raether 1988] H. Raether. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. – Berlin: Springer, 1988.
- [Raguin 1993] D.H. Raguin, G.M. Morris. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region // *Appl. Opt.* – 1993. – Vol. 32. – P. 1154.
- [Rebollar 2012] E. Rebollar, J.R.V. Aldana, J.A. Perez-Hernandez, T.A. Ezquerro, P. Moreno, M. Castillejo. Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 041106.
- [Reif 2002] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S.V. Pandelov. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 197. – P. 891.

- [Rohloff 2011] M. Rohloff, S.K. Das, S. Hohm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Kruger, and J. Bonse. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – P. 014910.
- [Ropers 2007] C. Ropers, D.R. Solli, C.P. Schulz, C. Lienau, T. Elsaesser. Localized multiphoton emission of femtosecond electron pulses from metal nanotips // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 98. – P. 043907.
- [Sakabe 2009] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, K. Okamuro. Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – P. 033409.
- [Sánchez 1998] F. Sánchez, J.L. Morenza, R. Aguiar, J.C. Delgado, M. Varela. Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66. – P. 83.
- [Schaadt 2005] D.M. Schaadt, B. Feng, E.T. Yu. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86 – P. 063106.
- [Shen 2008] M. Shen, J.-. Carey, C.H. Crouch, M. Kandyla, H.A. Stone, and E. Mazur. High-Density Regular Arrays of Nanometer-Scale Rods Formed on Silicon Surfaces via Femtosecond Laser Irradiation in Water // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 2087.
- [Sher 2011] M. Sher, M.T. Winkler, E. Mazur. Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics// *MRS bulletin.* – 2011. – Vol. 36. – P. 439.
- [Sipe 1985] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Van Driel. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 27. – P. 1141.
- [Siwick 2003] B.J. Siwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan, R.J.D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction // *Science.* – 2003. – Vol. 302. – P. 1382.
- [Skolski 2010] J.Z.P. Skolski, G.R.B.E. Romer, J.V. Obona, V. Ocelik, V.S. Mitko, A.J. Huis in't Veld, and J.Th.M. De Hosson. Modeling of Laser-Induced Periodic Surface Structures // *JLMN.* – 2010. – Vol. 5. – P. 263.
- [Skolski 2012] J.Z.P. Skolski, G.R.B.E. Romer, J.V. Obona, V. Ocelik, A.J. Huis in't Veld, and J.Th.M. De Hosson Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 075320.
- [Skripov 1988] V.P. Skripov, E.N. Sinitsyn, P.A. Pavlov, G.V. Ermakov, G.N. Muratov, N.V. Bulanov, V.G. Baidakov. *Thermophysical Properties of Liquids in the Metastable (Superheated) State.* – New York: Gordon and Breach, 1988.

- [Sokolowski-Tinten 1998] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. Von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, S. I. Anisimov. Transient states of matter during short pulse laser ablation // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 224.
- [Sokolowski-Tinten 2000] K. Sokolowski-Tinten, D. Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – P. 2643.
- [Stockman 2004] M.I. Stockman. Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 137404.
- [Takuro 2007] T. Takuro, K. Kinoshita, S. Matsuo, S. Hashimoto. Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 153115.
- [Tan 2006] B. Tan and K. Venkatakrishnan. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon // *J. Micromech. Microeng.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1.
- [Truong 2007] S.L. Truong, G. Levi, F. Bozon-Verduraz, A.V. Petrovskaya, A.V. Simakin, G.A. Shafeev. Generation of Ag nanospikes via laser ablation in liquid environment and their activity in SERS of organic molecules // *Appl. Phys. A.* – 2007. – Vol. 89. – P. 373.
- [Truong 2010] V.K. Truong, R. Lapovok, Y.S. Estrin, S. Rundell, J.Y. Wang, C.J. Fluke, R.J. Crawford, E.P. Ivanova. The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium // *Biomaterials.* – 2010. – Vol. 31. – P. 3674.
- [Tsukamoto 2006] M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, M. Fujita. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate // *Vacuum.* – 2006. – Vol. 80. – P. 1346.
- [Tsukamoto 2007] M. Tsukamoto, T. Kayahara, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, M. Fujita, M. Tanaka, N. Abe. Microstructures formation on titanium plate by femtosecond laser ablation // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – Vol. 59. – P. 666.
- [Valev 2012] V.K. Valev, D. Denkova, X. Zheng, A.I. Kuznetsov, C. Reinhardt, B.N. Chichkov, G. Tsutsumanova. Plasmon-Enhanced Sub-Wavelength Laser Ablation: Plasmonic Nanojets // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 29.
- [Valev 2012] V.K. Valev, D. Denkova, X. Zheng, A.I. Kuznetsov, C. Reinhardt, B.N. Chichkov, G. Tsutsumanova. Plasmon-Enhanced Sub-Wavelength Laser Ablation: Plasmonic Nanojets // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 29.
- [Varlamova 2006] O. Varlamova F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn. Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – P. 4702.
- [Varlamova 2011] O. Varlamova, J. Reif, S. Varlamov, M. Bestehorn. Modeling of the Laser Polarization as Control Parameter in Self-Organized Surface Pattern. *J. Nanosci. and Nanotech.* – 2011. – Vol. 11. – P. 9274.

- [Vorobyev 2007 b] A.Y. Vorobyev, C. Guo. Femtosecond laser structuring of titanium implants // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 7272..
- [Vorobyev 2007] A.Y. Vorobyev, V.S. Makin, C. Guo. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – P. 034903.
- [Vorobyev 2008] A.Y. Vorobyev, C. Guo. Colorizing metals with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 041914.
- [Vorobyev 2009] A.Y. Vorobyev, V.S. Makin, Chunlei Guo. Brighter Light Sources from Black Metal: Significant Increase in Emission Efficiency of Incandescent Light Sources // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 234301.
- [Vorobyev 2011] A.Y. Vorobyev, C. Guo. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – P. 1031.
- [Wagner 1964] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – Vol. 4. – P. 89.
- [Wang 2005] J. Wang, C. Guo. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 251914.
- [Wang 2010] C. Wang, H. Huo, M. Johnson, M. Shen, E. Mazur. The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 075304.
- [Wu 2003] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang. Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – P. 1703.
- [Yao 2011] T.F. Yao, P.H. Wu, T.M. Wu, C.W. Cheng, S.Y. Yang. Fabrication of anti-reflective structures using hot embossing with a stainless steel template irradiated by femtosecond laser // *Microel. Eng.* – 2011. – Vol. 88. – P. 2908.
- [Yao 2012] J.-W. Yao, C.-Y. Zhang, H.-Y. Liu, Q.-F. Dai, L.-J. Wu, S. Lan, A.V. Gopal, V.A. Trofimov, and T.M. Lysak. High spatial frequency periodic structures induced on metal surface by femtosecond laser pulses // *Opt. Express.* – 2012. – Vol. 20. – P. 905.
- [Yasumaru 2003] N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi. Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC // *Appl. Phys. A.* – 2003. – Vol. 76. – P. 983.
- [Yasumaru 2005] N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi. Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN // *Appl. Phys. A.* – 2005. – Vol. 81. – P. 933.
- [Ye 2001] M. Ye and C.P. Grigoropoulos. Time-of-flight and emission spectroscopy study of femtosecond laser ablation of titanium. *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89. – P. 5183.



- [Yin 2004] L. Yin, V.K. Vlasko-Vlasov, A. Rydh, J. Pearson, U. Welp, S-H. Chang, S.K. Gray, G.C. Schatz, D.B. Brown, C.W. Kimball. Surface plasmons at single nanoholes in Au films. – *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 467-469.
- [Yin 2005] L. Yin, V.K. Vlasko-Vlasov, J. Pearson, J.M. Hiller, J. Hua, U. Welp, D.E. Brown, C.W. Kimball. Subwavelength focusing and guiding of surface plasmons // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1399.
- [Yong 1988] J. Yong, M.F. Becker, L.M. Walser. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces // *JOSA B.* – 1988. – Vol. 5. – P. 648.
- [Young 2002] J.F. Young, I.E. Sipe, H.M. van Driel. Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30. – P. 2002.
- [Zhigilei 2009] L.V. Zhigilei, Z. Lin, D.S. Ivanov. Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 11892.
- [Zinck 1988] J.J. Zinck, P.D. Brewer, J. Jensen, G.L. Olson, L.W. Tutt. Excimer laser-assisted metalorganic vapor phase epitaxy of CdTe on GaAs // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – P. 1434.
- [Zorba 2008] V. Zorba, N. Boukos, I. Zergioti, C. Fotakis. Ultraviolet femtosecond, picosecond and nanosecond laser microstructuring of silicon: structural and optical properties // *Appl. Opt.* – 2008. – Vol. 47. – P. 1846.
- [Zuev 2011] D.A. Zuev, O.A. Novodvorsky, E.V. Khaydukov, O.D. Khramova, A.A. Lotin, L.S. Parshina, V.V. Rocheva, V.Y. Panchenko, V.V. Dvorkin, A.Y. Poroykov, G.G. Untila, A.B. Chebotareva, T.N. Kost, M.A. Timofeyev. Fabrication of black multicrystalline silicon surface by nanosecond laser ablation // *Appl. Phys. B.* – 2011. – Vol. 105. – P. 545.
- [Агранат 1999] М. Б. Агранат, С.И. Анисимов, С.И. Ашитков, А.М. Дыхне, П.С. Кондратенко, В.Е. Фортов. Образование периодических поверхностных структур при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов // *ЖЭТФ.* – 1999. – Т. 115. – С. 675.
- [Агранат 2007] М.Б. Агранат, Н.Е. Андреев, С.И. Ашитков, М.Е. Вейсман, П.Р. Левашов, А.В. Овчинников, Д.С. Ситников, В.Е. Фортов, К.В. Хищенко. Определение транспортных и оптических свойств неидеальной плазмы твердотельной плотности при фемтосекундном лазерном воздействии // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 85. – С. 328.
- [Агранат 2010] М.Б. Агранат, С.И. Анисимов, С.И. Ашитков, В.В. Жаховский, Н.А. Иногамов, П.С. Комаров, А.В. Овчинников, В.Е. Фортов, В.А. Хохлов, В. В. Шепелев. Прочностные свойства расплава алюминия в условиях экстремально высоких темпов растяжения при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // *Письма в ЖЭТФ.* – 2010. – Т. 91. – С. 517.

**Список статей автора по теме диссертационной работы**

1) E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Yu.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.R. Sharipov. Near-threshold femtosecond laser fabrication of one-dimensional subwavelength nanogratings on a graphite surface // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 115426.

2) E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Y.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D. V. Sinitsyn. Topological evolution of self-induced silicon nanogratings during prolonged femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2011. – Vol. 104. – P. 701.

3) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Е.В. Голосов, О.А. Голосова, Ю.Р. Колобов, А.Е. Лигачев. Формирование квазипериодических нано-и микроструктур на поверхности кремния под действием ИК и УФ фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. Электр.* – 2011. – Т. 41. – С. 9.

4) Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Ю.Н. Новоселов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Формирование периодических наноструктур на поверхности алюминия под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Росс. Нанотехн.* – 2011. – Т. 6. – С. 82.

5) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия // *Письма в ЖЭТФ.* – 2011. – Т. 94. – С. 289.

6) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, O.A. Golosova, Yu.R. Kolobov, A.E. Ligachev. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 107. – P. 301.

7) М.А. Губко, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн фемтосекундной длительности // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 97. – С. 687.

8) M.A. Gubko, W. Husinsky, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, C.S.R. Nathala, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, and I.V. Treshin. Enhancement of ultrafast electron photoemission from metallic nano antennas excited by a femtosecond laser pulse // *Las. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 11. – P. 065301.

9) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Н.Н. Мельник, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Р.А. Хмельницкий. Усиление локального электромагнитного поля металлическими поверхностными периодическими структурами, сформированными при помощи фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. Электр.* – 2013. – Т. 43. – С. 304.

10) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.E. Ligachev, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov. Sub-100 nanometer transverse gratings written by femtosecond laser pulses on a titanium surface // *Laser Physics Letters*. – 2013. – Vol. 10. – P. 056004.

11) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev. “Heterogeneous” versus “homogeneous” nucleation and growth of microcones on titanium surface under UV femtosecond-laser irradiation // *Appl. Phys. A*. – 2013. - DOI 10.1007/s00339-013-8196-z.

12) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov, A. E. Ligachev. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – P. 634.

13) A.A. Ionin, Y.M. Klimachev, A.Y. Kozlov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.A. Rudenko, R.A. Khmel'nitsky. Direct femtosecond laser fabrication of antireflective layer on GaAs surface // *Appl. Phys. B*. – 2013. – Vol. 111. – P. 419.

### Терминология и используемые сокращения

УКИ	Ультракороткий лазерный импульс
ИК УКИ	Инфракрасный ультракороткий лазерный импульс (используется применительно к длине волны 744 нм)
УФ УКИ	Ультрафиолетовый ультракороткий лазерный импульс (используется применительно к длине волны 248 нм)
ПС	Поверхностные структуры
ППС	Периодические поверхностные структуры
ППНС	Периодические поверхностные наноструктуры
ПЭВ	Поверхностная электромагнитная волна
ЭМ	Электромагнитный
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
АСМ	Атомно-силовой микроскоп
ОМ	Оптический микроскоп
КР	Комбинационное рассеяние
ЭДП	Электрон-дырочная плазма
SPP	Surface Plasmon-Polariton (Поверхностный Плазмон-Поляритон или ПЭВ)
ЭДРС	Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия
FFT	Fast Fourier Transformation (быстрое Фурье-преобразование)

## **Благодарности**

В заключение автор диссертационной работы выражает огромную благодарность Андрею Алексеевичу Ионину и Сергею Ивановичу Кудряшову за предложенную интересную тему исследований, постановку конкретных научных задач, помощь в проведении экспериментов и написании статей. Автор признателен И.В. Трешину за неоценимую помощь в проведении численного моделирования в программе COMSOL. Также автор выражает благодарности тем, кто участвовал в проведении экспериментов: С.В. Селезневу и Д.В. Синицину (за обучение работы на фемтосекундной лазерной установке), Н.Н. Мельнику (за измерения КР спектров), Ю.М. Климачеву и А.Ю. Козлову – за измерения пропускания образцов в ИК диапазоне, А.А. Руденко, Р.А. Хмельницкому, Ю.Р. Колобову, Е.В. Голосову и О.А. Голосовой – за возможность визуализации поверхности образцов при помощи СЭМ, А.Е. Лигачеву – за ценные советы по материаловедению, W. Husinsky и С. Nathala – за плодотворное обсуждение результатов и помощь в проведении экспериментов, А.В. Непомнящему – за визуализацию образцов при помощи АСМ. Также автор благодарен студентам и аспирантам лаборатории Газовых лазеров за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов. Отдельную благодарность автор выражает своим родителям и жене за их ценные советы при подготовке диссертации, понимание и поддержку.