

Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана

Е. В. Голосов, В. И. Емельянов⁺, А. А. Ионин*, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов^{*1)}, А. Е. Лигачев[▽],
Ю. Н. Новоселов*, Л. В. Селезнев*, Д. В. Синицын*

Белгородский государственный университет, 308015 Белгород, Россия

⁺Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

^{*}Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[▽]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 мая 2009 г.

Одномерные квазипериодические структуры с периодом, многократно меньшим длины волны возбуждающего излучения, получены на поверхности титана при многоимпульсном воздействии линейно поляризованного фемтосекундного лазерного излучения с различной поверхностной плотностью энергии. С увеличением плотности энергии излучения наблюдается эволюция одномерного поверхностного нанорельефа, ориентированного перпендикулярно поляризации излучения, от квазипериодических наноразмерных бороздок абляционной природы до регулярных решеток с субволновыми периодами (100–400 нм), причем, в отличие от предшествующих работ для различных металлов, в случае титана отмечается уменьшение периода решеток с ростом плотности энергии. Формирование указанных поверхностных наноструктур объясняется интерференцией электрических полей падающего лазерного излучения и возбуждаемой им поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ), поскольку длина ПЭВ для титана с существенным межзонным поглощением падает по мере роста уровня электронного возбуждения материала.

PACS: 79.20.Ds, 81.07.–b, 81.16.–c

1. В последние годы было обнаружено, что многоимпульсное воздействие фемтосекундного лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазона на поверхности твердых материалов позволяет воспроизводимо получать субволновые (период $\Lambda = 70\text{--}900 \text{ нм} \leq \lambda$, где λ – длина волны возбуждающего лазерного излучения) одномерные квазипериодические наномасштабные структуры (нанорешетки) [1–8]. Такие нанорешетки на поверхностях самых различных материалов интересны тем, что наномасштабная периодичность зачастую придает поверхности необычные физические или физико-химические свойства, непрерывно изменяющиеся в зависимости от Λ [4], а также как источники наночастиц [1, 3, 4–6]. Необходимость регулирования периода нанорешеток Λ в широких пределах с помощью параметров лазерного излучения и выбора материалов для записи инициировала ряд исследований влияния на величину Λ лазерной поляризации (вектор \mathbf{e}), длины волны λ и длительности импульса, поверхностной плотности энергии F , а также числа воздействующих импульсов N [1–8]. В частности, было обнаружено,

что волновой вектор нанорешеток \mathbf{q} всегда коллинеарен \mathbf{e} , а период решеток Λ линейно увеличивается с ростом λ для фемто- и коротких пикосекундных лазерных импульсов в довольно ограниченном диапазоне, охватывающем видимую и ближнюю ИК области [6, 7]. Более широкие, на первый взгляд, возможности варьирования Λ представляют изменение параметров F (в пределах нескольких порядков) [8] и N (в пределах нескольких порядков) [7], однако предшествующие работы показали, что Λ практически не изменяется [3, 4] или монотонно увеличивается с ростом поверхностной плотности энергии F [5, 8], тогда как длительность воздействия излучения на поверхность обычно позволяет лишь развить первоначально зародившуюся на ней наноструктуру [2, 6–7]. Указанный характер взаимосвязи Λ и F затрудняет формирование представляющих интерес для современных нанотехнологий развитых одномерных нанорешеток с минимальными возможными периодами, поскольку наномасштабный транспорт вещества резко уменьшается при меньших плотностях энергии. В этой связи, существует необходимость поиска новых режимов и материалов для фемтосекундной лазерной записи субволновых одномерных нанорешеток, кото-

¹⁾e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

рые позволили бы эффективно создавать одномерные поверхности нанорешетки как самых минимальных, так и максимальных размеров.

В настоящей работе с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с увеличением до $100000\times$ исследованы субволновые одномерные квазипериодические наноструктуры, записанные под действием фемтосекундных лазерных импульсов с различной поверхностной плотностью энергии на полированной поверхности химически чистого титана – одного из основных материалов авиакосмической промышленности и медицины имплантантов.

2. В наших экспериментах использовалась экспериментальная установка, включающая в себя титан-сапфировый лазер (Авеста Проект) с импульсами фундаментального излучения (центральная длина волны – 744 нм, ширина полосы генерации на полуысоте – около 15 нм) длительностью около 80 фс (на полуысоте) и энергией до 8 мДж [9]; поперечное пространственное распределение лазерного поля соответствовало ТЕМ₀₀ моде. Лазерное излучение в нормальном падении подфокусировалось в пятно диаметром 1.2 мм (на уровне $1/e^2$) на поверхности мишени (полупруток, диаметр 8 мм) из химически чистого, многократно отожженного и механически полированного ($\text{rms} \leq 50 \text{ нм}$) титана марки ВТ1-0 со средним размером зерна 0.25 мкм (Центр наноструктурных материалов и технологий БелГУ), расположенной на трехмерной моторизованной подвижке с компьютерным управлением. Энергия лазерных импульсов регулировалась и контролировалась соответственно с помощью отражательного поляризационного ослабителя (Авеста Проект) и калиброванного фотодиода DET-210 (Thorlab), засвечиваемого слабым лазерным бликом через поворотное диэлектрическое зеркало. Запись наноструктур производилась путем сканирования поверхности титановой мишени со скоростью движения 20 мкм/с при небольших энергиях лазерного излучения ($< 0.5 \text{ мДж}$, пиковая мощность $W < 4 \text{ ГВт}$), чтобы избежать заметной деградации распределения плотности энергии на поверхности мишени, связанной с самофокусировкой в воздухе (критическая мощность самофокусировки $W_{\text{cr}} \approx 3 \text{ ГВт}$ [10]) и сопутствующими ей эффектами хроматической эмиссии, филаментации и рассеяния на плазме [10, 11].

3. В ходе записи наноструктур при низких плотностях энергии $F \approx 17 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и числе падающих импульсов $N \approx 500$ на поверхности мишени титана отмечается формирование квазипериодических (средний период $\Lambda \approx 0.4 \text{ мкм}$), хорошо выраженных узких ($\Delta \leq 0.1 \text{ мкм}$) бороздок с волновым вектором

\mathbf{q} ($|\mathbf{q}| = 2\pi/\Lambda$), коллинеарным векторам поляризации излучения \mathbf{e} и направления сканирования \mathbf{v} (рис.1a). Поверхность самой мишени вне бороздок

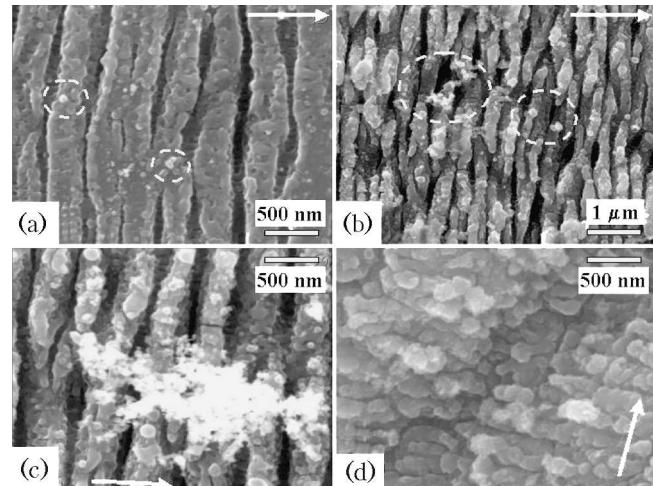


Рис.1. СЭМ снимки наноструктур, записанных на сухой поверхности титана для различных значений плотности энергии F [$\text{мДж}/\text{см}^2$]: 17 (a), 25 (b), 33 (c) и 250 (d). Стрелки показывают на каждом снимке совпадающие направления вектора поляризации лазерного поля \mathbf{e} , волнового вектора наноструктур \mathbf{q} и вектора скорости движения мишени \mathbf{v} , а штриховыми окружностями выделены примеры особенностей нанорельефа – абляционных фрагментов, их хлопьевидных кластеров и наночастиц

не содержит каких-либо следов удаления собственного материала, но загрязнена переосаждением фрагментов продуктов абляции из бороздок. При более высоких значениях $F \approx 25–350 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и том же фиксированном значении N на поверхности формируются хорошо выраженные нанорешетки с $\mathbf{q} \parallel \mathbf{e}, \mathbf{v}$ и субволновыми периодами в диапазоне 0.2–0.4 мкм (рис.1b-d), хотя с ростом F наблюдается постепенная деградация качества штрихов (с их вырождением в линейные последовательности нанопичков при $F \geq 400 \text{ мДж}/\text{см}^2$). Так, уже при промежуточных значениях F решетки содержат хлопьевидные следы переосаждения материала (рис.1b), а во всем диапазоне F на штрихах решеток видны фрагменты (наночастицы) округлой (капельной) формы, указывающей, по-видимому, на сверхкритическую термическую, а не докритическую (откольную) природу абляции [12]. Действительно, в таком случае можно ожидать конденсации паро-капельных продуктов абляции при их газодинамическом разлетном расширении из узких нанодолин рельефа поверхности (рис.1). Однако особый же интерес представляет монотонно убывающая зависимость $\Lambda(F)$ (рис.2), явно противово-

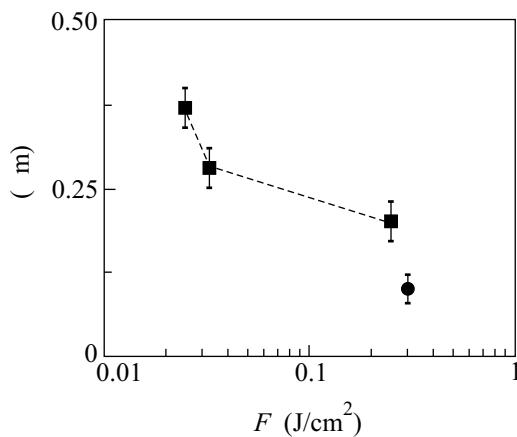


Рис.2. Периоды нанорешеток Λ на сухой (темные квадраты) и влажной (темные круги) поверхности титана в зависимости от плотности энергии F

речащая результатам предыдущих исследований для других металлов [3,8]. Следует отметить, что факт двукратного уменьшения с ростом F периода наноструктур, записанных на поверхности титана с помощью ИК фемтосекундных лазерных импульсов, ранее уже упоминался в литературе [13], но относился к двумерным пичковым структурам реконденсационного типа и связывался в последнем случае (в рамках модели поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ)) с удвоением периода диссипативных поверхностныхnanoструктур.

В нашем случае выраженная ориентация полученных поверхностных nanoструктур перпендикулярно поляризации лазерного излучения, квазипериодичность начальных нанобороздок (рис.1а) и высокоэнергетический характер локальной абляции в области нанобороздок в отсутствие видимой абляции самой поверхности материала явно указывают на локальное усиление электрического поля фемтосекундного лазерного излучения на поверхности, что наиболее вероятно в случае возбуждения ПЭВ [1,3,5–7,13–14]. При генерации ПЭВ, интерферирующей с падающей на поверхность световой волной с длиной волны λ , нарастает компонента шероховатости с волновым вектором $\mathbf{q} \parallel \mathbf{e}$ и периодом [14]

$$\Lambda = \lambda \left(\sqrt{\frac{|\varepsilon_1|}{|\varepsilon_1| - 1}} \pm \sin \theta_{\text{inc}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где $|\varepsilon_1|$ – модуль действительной части диэлектрической проницаемости материала на длине волны лазерного излучения и θ_{inc} – угол падения излучения на поверхность (в настоящей работе $\theta_{\text{inc}} \approx 0^\circ$).

Однако следует отметить, что в настоящей работе при фемтосекундном лазерном воздействии предпо-

лагаемые субволновые периоды модуляции электромагнитного поля на поверхности титана в диапазоне 0.2–0.4 мкм будут соответствовать значениям $\varepsilon_1 \approx -(1.1–1.5)$, значительно отличающимся от величины $\varepsilon_1^0 \approx -3.5$ для невозбужденного материала при $\lambda \approx 744 \text{ нм}$ [15] (рис.3) с действительной и мнимой

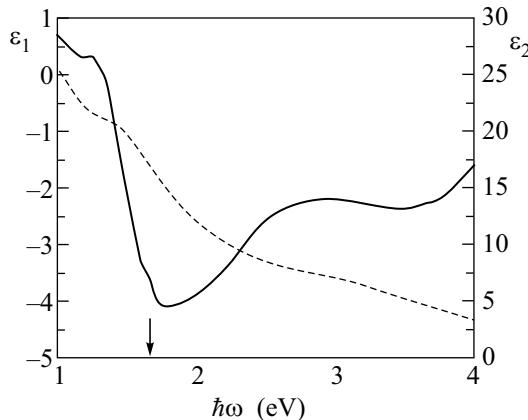


Рис.3. Спектральная зависимость реальной (ε_1 , сплошная кривая) и мнимой (ε_2 , штриховая кривая) частей диэлектрической проницаемости для невозбужденного титана (по данным работы [15]). Стрелка показывает положение кванта энергии фемтосекундного лазерного импульса ($\lambda \approx 744 \text{ нм}$)

частями показателя преломления $n = 2.65$ и $k = 3.24$, соответственно. Ранее такое несоответствие отмечалось в работах [3, 7] и объяснялось, соответственно, неприменимостью табулированных оптических постоянных для плоской поверхности в применении к шероховатой (nanostructured) или электронным возбуждением материала. Аналогично [7], мы считаем, что в процессе nanoструктурирования титана компонента ε_1 диэлектрической проницаемости его поверхности, возбужденной фемтосекундными лазерными импульсами, включающая вклады свободных и квазисвязанных электронов вида [7]

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1,\text{inter}} - \frac{\omega_p^2 T_e^2}{1 + \omega^2 \tau_e^2}, \quad (2)$$

может изменяться, благодаря: 1) уменьшению времени релаксации импульса электронов $\tau_e \propto 1/T_e^2$ вследствие нагревания электронной подсистемы до температуры T_e [16] (плазменная частота ω_p при этом может расти вследствие термической ионизации d -зон [17]); 2) характерному уменьшению слагаемого $\varepsilon_{1,\text{inter}}$, определяемому переходами между лежащими вблизи уровня Ферми узкими d -зонами с высокой плотностью состояний, при возбуждении фотонами с энергией больше энергии максимума межзонного перехода, вызванному тепловым размытием

распределения электронов вблизи уровня Ферми [18]. Однако детальное моделирование изменения диэлектрической проницаемости титана в течение его фемтосекундного лазерного возбуждения затруднительно по причине сложности структуры его зонного спектра [17], и поэтому целесообразны непосредственные экспериментальные исследования сверхбыстрой динамики его оптических постоянных.

В качестве иллюстрации поверхностного характера локального усиления электромагнитного поля при фемтосекундной лазерной записи субволновых решеток на поверхности титана были проведены аналогичные эксперименты по ееnanoструктурированию при высоких плотностях энергии $F \approx 0.3\text{--}0.4 \text{Дж}/\text{см}^2$ и числе падающих импульсов $N \approx 500$ под тонким ($\approx 1 \text{мм}$, во избежание самофокусировки) слоем дистиллированной воды двойной очистки. В данном случае обнаружены нанорешетки со значительно меньшим периодом $\Lambda \approx 0.1 \text{ мкм}$ (рис.2, 4), что предварительно связывается нами с дополнительным

ной структурой (лантаниды, актиниды) могут, по-видимому, демонстрировать такие же зависимости, определяемые соотношением энергий кванта лазерного излучения и максимума межзонного перехода. В результате, манипулирование длиной волны, углом падения и плотностью энергии фемтосекундного лазерного излучения открывает возможности для записи на поверхности таких металлов одномерных нанорешеток с периодами, варьируемыми от минимально возможных субволновых ($\Lambda \ll \lambda$) до сверхволновых ($\Lambda > \lambda$).

4. Таким образом, в настоящей работе с помощью фемтосекундных лазерных импульсов на сухой и влажной поверхности титана были записаны наборы ориентированных квазипериодических nanoструктур (одномерных нанорешеток), субволновые периоды которых, лежащие в диапазоне $0.1\text{--}0.4 \text{ мкм}$, не увеличиваются, как для других металлов, а уменьшаются с ростом поверхностной плотности энергии. Такое аномальное поведение объясняется особенностями электронного спектра этого металла (наличием межзонных переходов), проявляющимися при записи нанорешеток фемтосекундными лазерными импульсами видимого и ближнего ИК диапазонов.

Авторы принатательны Г.А. Шафееву (ИОФ РАН) за полезные советы и рекомендации.

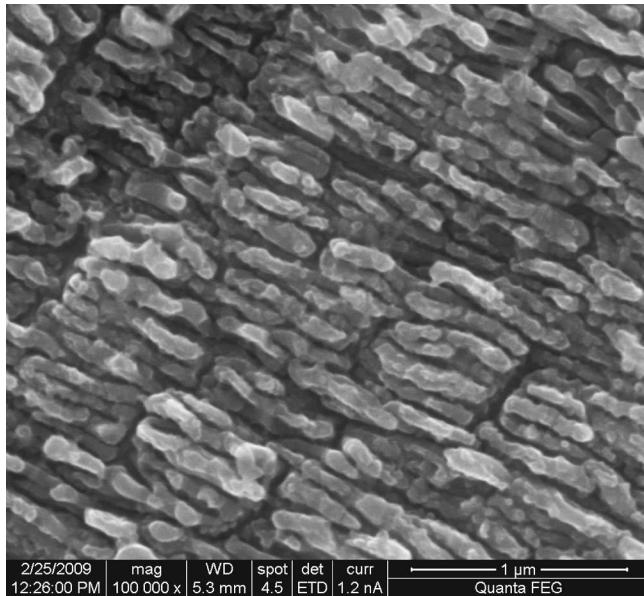


Рис.4. СЭМ снимок нанорешетки с периодом $\Lambda \approx \approx 100 \text{ нм}$, записанной на влажной поверхности титана при $F \approx 300 \text{ мДж}/\text{см}^2$

уменьшением эффективного значения n для титана в водной среде, способствующим, согласно выражению (1), формированию мелкомасштабных нанорешеток.

Обнаруженная в настоящей работе для титана необычная зависимость периода Λ одномерных нанорешеток от поверхностной плотности энергии F фемтосекундного лазерного излучения предполагает, что не только титан, но и многие переходные металлы, а также другие металлы со сложной электрон-

1. С. В. Заботнов, Л. А. Головань, И. А. Остапенко и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 76 (2006).
2. R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, and E.W. Kreutz, Appl. Surf. Sci. **252**, 8576 (2006).
3. A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, J. Appl. Phys. **101**, 034903 (2007).
4. Y. Yang, J. Yang, C. Liang, and H. Wang, Opt. Exp. **16**, 11259 (2008).
5. G. Miyaji and K. Miyazaki, Opt. Exp. **16**, 16265 (2008).
6. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng et al., Opt. Exp. **16**, 19354 (2008).
7. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng et al., Phys. Rev. B **79**, 125436 (2009).
8. S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita et al., Phys. Rev. B **79**, 033409 (2009).
9. В. Д. Зворыкин, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 10 (2008).
10. A. Couairon and A. Mysyrowicz, Phys. Rep. **441**, 47 (2007).
11. С. М. Климентов, Т. В. Кононенко, П. А. Пивоваров и др., Квант. электрон. **32**, 433 (2002).
12. С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук, УФН **172**, 301 (2002).
13. В. С. Макин, Р. С. Макин, А. Я. Воробьев, Ч. Гуо, Письма в ЖТФ **34**, 55 (2008).

14. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, УФН **147**, 675 (1985).
15. *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. E.D. Palik, Academic Press, Orlando, 1998.
16. F. Ladstädter, U. Hohenester, P. Puschnig, and C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B **70**, 235125 (2004).
17. Z. Lin and L. V. Zhigilei, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
18. C.-K. Sun, F. Vallee, L.H. Acioli et al., Phys. Rev. B **50**, 15337 (1994).