

Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты

Е.В.Бармина, Э.Стратакис, К.Фотакис, Г.А.Шафеев

Впервые экспериментально исследован процесс образования наноструктур на поверхностях титана, никеля, молибдена и вольфрама при их абляции в жидкости пико- и фемтосекундными лазерными импульсами. Морфология и свойства полученных структур исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией, а также методами оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Размер наноструктур зависит от длительности импульса, плотности энергии лазерного излучения и материала мишени. Распределение структур по размерам, как правило, является бимодальным. Обсуждаются потенциальные применения таких наноструктурированных подложек.

Ключевые слова: лазерная абляция, наноструктуры, жидкость.

1. Введение

Взаимодействие лазерного излучения с веществом исследуется с середины 60-х годов прошлого века. Одним из направлений этих исследований является изучение лазерной абляции твердых тел. Взаимодействие мощного лазерного излучения с веществом сопровождается изменением морфологии облученной мишени. Как было показано в [1], характерными структурными элементами поверхности после лазерного воздействия являются мелко- и крупномасштабные структуры.

Другой тип структур был обнаружен при лазерной абляции твердых тел в жидкостях коротким лазерными импульсами. Лазерная абляция твердых тел в жидкости является одним из методов синтеза наночастиц [2]: удаляемый материал остается в окружающей мишень жидкости в виде наночастиц. Генерация наночастиц возможна при использовании лазерных импульсов различной длительности. При длительности импульса менее 1 нс образование наночастиц сопровождается возникновением самоорганизующихся наноструктур на поверхности мишени. Их средний поперечный размер намного меньше диаметра пятна лазерного излучения на образце. Вследствие малого размера наноструктур поверхностное натяжение расплава мишени стремится сгладить их, поэтому для образования наноструктур необходимы малая длительность импульса и плотность энергии, близкая к порогу плавления материала образца.

Образование наноструктур сопровождается изменением спектра поглощения мишени: возникают дополнительные полосы поглощения вблизи плазмонных резонансов электронов в наноструктурах соответствующих металлов, происходит изменение смачиваемости поверхности. Кроме того, наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния (КР) молекул, адсорбированных на наноструктурированных металлах.

Впервые такого рода самоорганизующиеся наноструктуры были обнаружены на серебре [3] при воздействии на него в воде лазерных импульсов длительностью 350 пс. При этом сама мишень оказалась окрашенной, а ее поверхность оставалась визуально гладкой. Участки мишени, подвергнутые воздействию лазерного излучения, приобретали ярко выраженную желтую окраску. В спектре поглощения облученной области появлялся дополнительный максимум (на $\lambda \approx 370$ нм), который отсутствовал в спектре поглощения исходной поверхности. Появление этого пика свидетельствует об образовании на поверхности мишени нанометровых структур, т. к. плазмонные колебания электронов в таких структурах на серебре соответствуют именно указанной длине волны [4].

Также были обнаружены наноструктуры и на золоте [5, 6] при его абляции в воде лазерными импульсами пикосекундной длительности. В ходе дальнейших исследований было установлено, что на наноструктурированных подложках из серебра и золота наблюдается эффект гигантского КР и коэффициенты усиления составляют 10^5 и 10^4 соответственно. Позже было установлено, что гигантское КР происходит на наноструктурированной подложке из никеля, декорированной золотом, и коэффициент усиления равен 10^8 [7].

Аналогичные наноструктуры были реализованы на алюминии при его абляции на воздухе и в жидкости (вода, этанол) фемтосекундными лазерными импульсами [8, 9] и на тантале [10].

Наноструктурированные подложки, несомненно, представляют большой практический интерес. Для возможных технологических применений необходимы монодисперсность наноструктур и большая скорость их генера-

Е.В.Бармина, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

Е.Стратакис. Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas, P.O. Box 1527, Heraklion 711 10, Greece; Materials Science and Technology Department, University of Crete, Heraklion 710 03, Greece

С.Фотакис. Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas, P.O. Box 1527, Heraklion 711 10, Greece; Physics Department, University of Crete, Heraklion 714 09, Greece

Поступила в редакцию 19 августа 2010 г., после доработки – 23 сентября 2010 г.

ции; эти параметры процесса зависят от материала мишени. Общие особенности наноструктур, возникающих при лазерной абляции металлов в жидкостях, были исследованы в работах [3, 5–10]. Однако каждый металл характеризуется своими физико-химическими свойствами, что вносит свои особенности в процесс его лазерного наноструктурирования.

В настоящей работе представлены новые результаты по наноструктурированию металлов при их абляции в жидкостях короткими лазерными импульсами.

2. Техника эксперимента

В качестве мишеней были выбраны пластинки молибдена, никеля, вольфрама и титана толщиной 100 мкм. Перед облучением поверхность образца полировалась. Мишень помещалась на дно стеклянной кюветы, которая заполнялась жидкостью. В работе использовались четыре источника лазерного излучения:

1. Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм, длительностью импульса 350 пс и частотой повторения импульсов 300 Гц.

2. КгF-лазер с длиной волны излучения 248 нм, длительностью импульса 5 пс и частотой повторения 10 Гц.

3. Ti:сапфировый лазер с длиной волны излучения 800 нм, длительностью импульса 180 фс и частотой повторения 1 кГц.

4. Третья гармоника излучения Nd:YAG-лазера с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 150 пс и частотой повторения 10 Гц.

В первом случае кювета располагалась на управляемом компьютере столе для ее перемещения с заданной скоростью перпендикулярно оси лазерного пучка, во всех остальных случаях облучение проводилось в стационарном режиме. Излучение лазера фокусировалось на мишень сквозь слой жидкости толщиной несколько миллиметров. Площадь сечения пучка в плоскости мишени определялась по размерам модифицированной области. Излучения всех лазерных источников были линейно поляризованными.

Для исследования морфологии поверхности облученных мишеней применялся сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией (СЭМПЭ). В качестве жидкостей использовались вода, полученная с помощью фильтра, работающего по принципу обратного осмоса, и этанол (95 %-ный раствор). Спектры поглощения наноструктурированных мишеней до и после воздействия лазерных импульсов регистрировались в области 250–2500 нм спектрометром Perkin-Elmer Lambda-950 с интегрирующей сферой с эталонным диффузным тефлоновым покрытием. Измерялся коэффициент отражения R , а поглощение рассчитывалось как $1 - R$. При этом учитывалось диффузное рассеяние на поверхности образца. Спектры КР на поверхности титана до и после облучения были получены с помощью спектрометра Nicolet Alpha XR, в этом случае использовалось лазерное излучение с длиной волны 473 нм.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Наноструктурирование никеля

Никель достаточно активно взаимодействует с водой, поэтому в качестве окружающей жидкости в основном

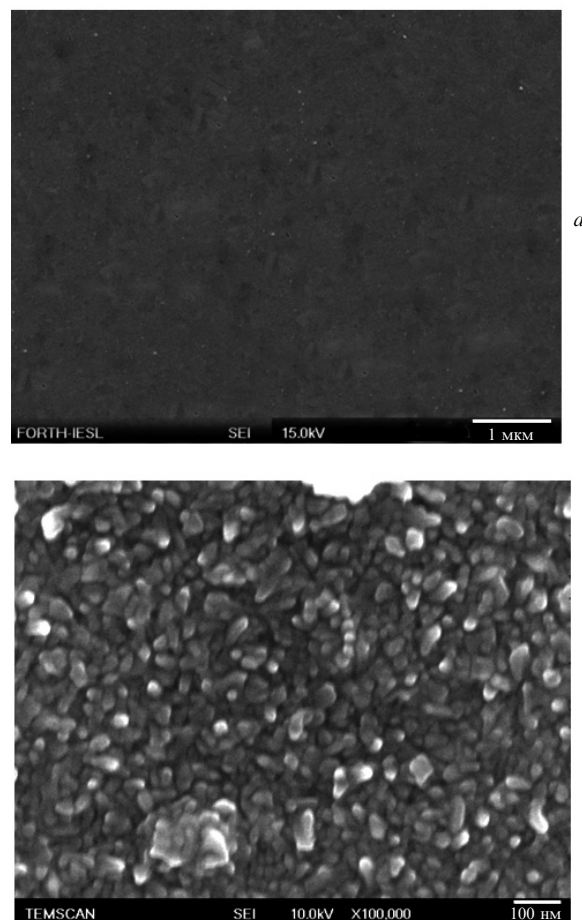


Рис.1. Вид поверхности никеля до (а) и после (б) воздействия на нее в этаноле излучения Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс.

использовался этанол. Морфология поверхности никеля до и после абляции под слоем этанола излучением Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс показана на рис.1.

Видно, что на изначально плоской поверхности в результате лазерного облучения образуются наноструктуры, средний поперечный размер которых составляет 30–50 нм. Известно, что характер образования структур зависит от состояния исходной поверхности [3]. В связи с этим была исследована зависимость условий формирования наноструктур на поверхности никеля от начального рельефа. Для этого на чистую поверхность наносился фоторезист, после чего он экспонировался сфокусированным электронным пучком, а затем проявлялся. На вскрытые участки фоторезиста электрохимическим способом осаждался никель, а неэкспонированный слой фоторезиста удалялся. Морфология такой подложки показана на рис.2. Морфология поверхности после абляции лазерными импульсами длительностью 350 пс представлена на рис.3.

Видно, что после лазерного воздействия в углублениях начального рельефа образовались структуры с поперечным размером ~ 150 нм, причем при определенной плотности энергии образование структур происходило только в области начальной заправки, а на гладкой поверхности изменение рельефа не наблюдалось (см. вставку на рис.3).

При использовании излучения КгF-лазера с длительностью импульса 5 пс средний поперечный размер струк-

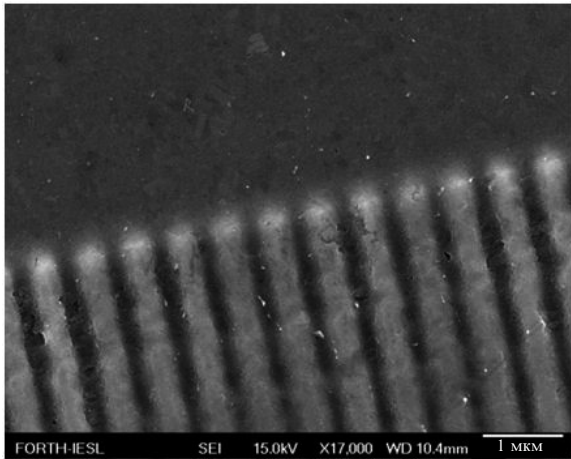


Рис.2. Вид поверхности никеля с первоначальным рельефом, сформированным с помощью электронно-лучевой литографии.

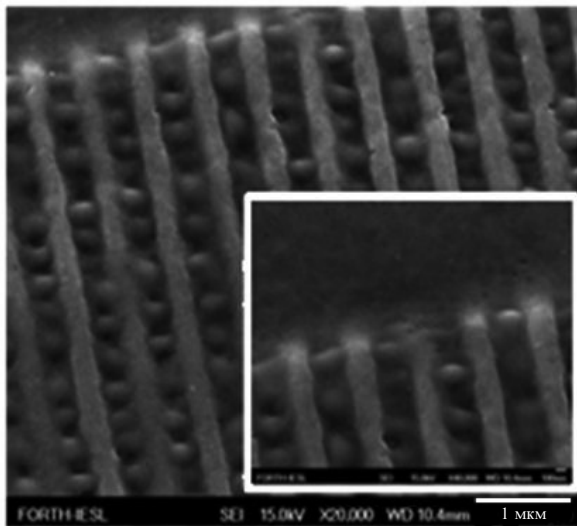


Рис.3. Вид поверхности никеля (рис.2), подвергнутой воздействию в этаноле излучения Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс. На вставке показана граница между структурированной и исходной поверхностями.

тур уменьшился, и их распределение по размерам оказалось бимодальным (рис.4). Видно, что один из пиков распределения лежит вблизи 210 нм. Образование структур такого размера может быть обусловлено интерференцией лазерного излучения с поверхностной электромагнитной волной (ПЭВ), возбуждаемой им на поверхности мишени, т. к. размер этих структур (210 нм) близок к длине волны воздействующего излучения (248 нм). Такое бимодальное распределение является типичным для процесса развития структур при воздействии лазерного излучения на поверхность [11].

Из рис.4 видно, что каждая структура окружена углублениями, образование которых можно интерпретировать как результат работы сил давления пара окружающей жидкости на слой расплава на поверхности мишени. Оценим это давление.

Работа по образованию структуры радиусом r совершается против сил поверхностного натяжения расплава. Элементарная работа dA , необходимая для увеличения длины $2\pi r$ круговой границы раздела толщиной dr , может быть описана выражением

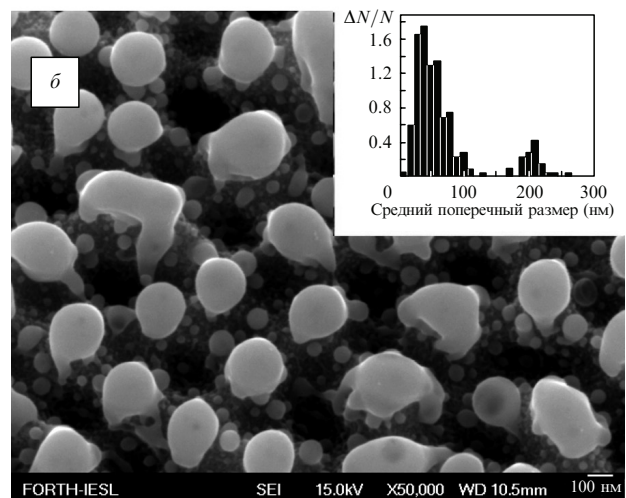
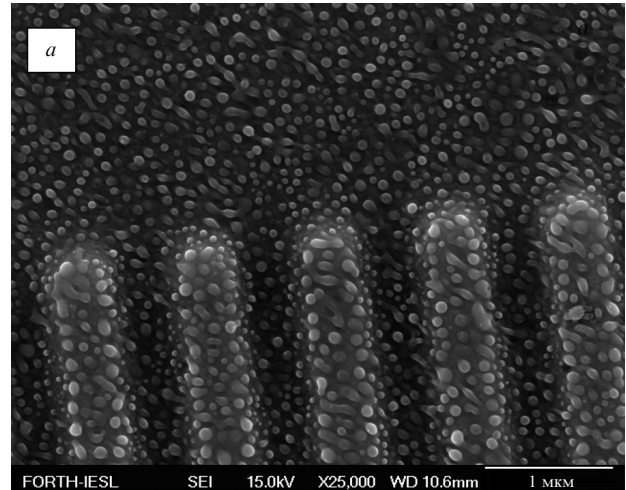


Рис.4. Общий вид (а) и вид сбоку (б) поверхности никеля после воздействия на нее в этаноле излучения КГФ-лазера с длительностью импульса 5 пс. Исходная поверхность являлась гладкой. На вставке показано распределение структур по размерам ($\Delta N/N$ – отношение числа структур заданного размера к общему числу структур).

$$dA = \sigma 2\pi r dr,$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения расплавленного металла. Полная работа, затраченная на образование структуры радиусом r ,

$$A = 2 \int_0^r \sigma 2\pi r dr = 2\pi\sigma r^2, \quad (1)$$

С другой стороны, эта работа совершается силой давления $F = S\Delta p$, где S – площадь поверхности наноструктуры, а Δp – разность давлений между экстремумами рельефа. Сила действует на расстоянии $l = 2r$, следовательно работа

$$A = Fl = \pi r^2 \Delta p 2r. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что $\Delta p = \sigma/r$. Для образования наноструктуры радиусом 50 нм, необходимо чтобы разность давлений, приводящая к ее формированию, была равна 80 МПа [12].

В случае фемтосекундного лазерного воздействия морфология поверхности несколько иная (рис.5). Типич-

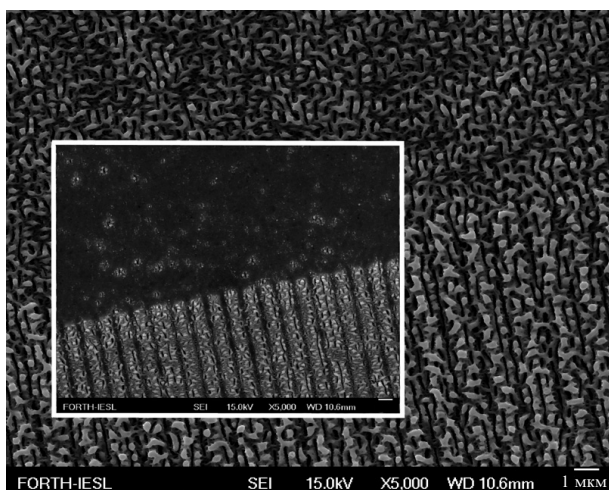


Рис.5. Вид поверхности никеля с фотолитографическим начальным рельефом после воздействия на нее в этаноле фемтосекундных лазерных импульсов. На вставке показана поверхность никеля после воздействия лазерных импульсов с более низкой плотностью энергии.

ные сферические структуры в исследуемом диапазоне плотности энергии не наблюдаются. По-видимому, это связано с малой толщиной слоя расплава. Видно также, что наличие начального рельефа действительно способствует формированию наноструктур, как и отмечалось в случае лазерного наноструктурирования серебра [3].

3.2. Наноструктурирование титана

В следующей серии экспериментов был исследован процесс образования наноструктур на поверхности титана при его лазерной абляции короткими импульсами. Участки поверхности титана, подвергнутые воздействию лазерного излучения в жидкостях, приобретают видимую глазом окраску, интенсивность и цвет которой зависят от числа лазерных импульсов и выбранной жидкости. Окраска не зависит от угла падения излучения и, следовательно, не связана с интерференцией. При воздействии малого числа импульсов поверхность приобретает желтый цвет, который с ростом числа импульсов переходит в синий, а затем в фиолетовый. Спектры поглощения мишеней, облученных в воде и этаноле, представлены на рис.6.

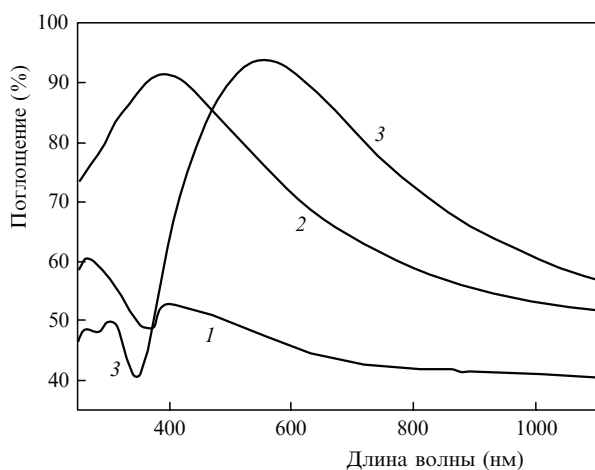


Рис.6. Спектры поглощения исходной поверхности титана (1), а также после воздействия на нее в этаноле (2) и в воде (3) лазерных импульсов длительностью 5 пс.

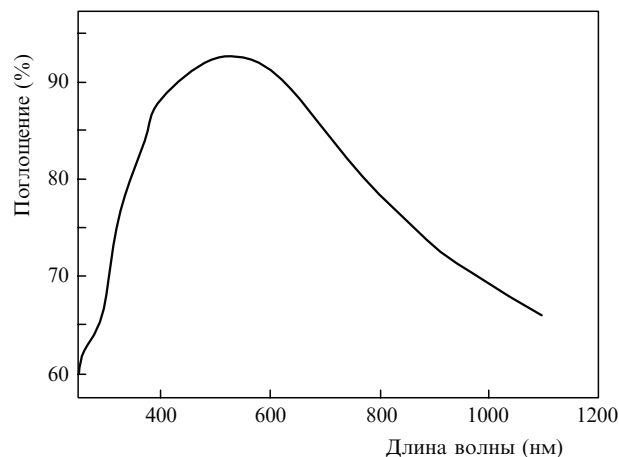


Рис.7. Спектр поглощения поверхности титана после воздействия на нее в воде лазерного излучения с длиной волны 355 нм и длительностью импульсов 150 пс.

Образец титана, который после воздействия лазерного излучения приобрел пурпурный цвет, поглощает более 90 % света в зеленой области спектра. Подобный цвет образца наблюдался и при воздействии на него в воде лазерных импульсов длительностью 150 пс. Спектр поглощения такой поверхности приведен на рис.7. Максимум поглощения в данном случае находится вблизи 530 нм, и это его положение соответствует малому числу воздействующих лазерных импульсов. С увеличением их числа интенсивность окраски растет, и максимум смещается в красную область.

Морфология поверхности титана, облученного пикосекундными лазерными импульсами в жидкой среде, исследовалась с помощью СЭМПЭ. На рис.8 представлены типичные изображения титановой поверхности после облучения в этаноле и в воде. Видно, что наноструктуры, полученные в воде, имеют коническую форму и высота таких структур составляет ~ 100 нм. Следует отметить, что время облучения, необходимое для появления видимой окраски титана в этаноле, несколько больше, чем при облучении в воде, т. к. длина волны используемого лазерного излучения (248 нм) лежит у края полосы электронного поглощения молекулы этанола.

На рис.9 приведены изображения поверхностей титана после воздействия на них в воде различного числа лазерных импульсов при одинаковой плотности энергии в импульсе. При малом числе импульсов структуры представляют собой продольные плоские вертикальные перегородки различной длины. Трехмерные структуры образуются при большем числе импульсов и в данном случае выглядят как симбиоз плоских продольных стен с наноструктурами наверху этих стен. Максимальная высота таких структур составляет 400–500 нм, а их поперечный размер равен ~ 100 нм. Ширина стен также равна ~ 100 нм, а их длина может достигать 1 мкм.

Зависимости поверхностной плотности наноструктур от числа импульсов для разных плотностей энергии в импульсе показаны на рис.10. Видно, что даже 100 импульсов достаточно для того, чтобы сформировался плотный массив структур, а их конечная плотность зависит от плотности энергии. При высокой плотности энергии эта зависимость очень быстро выходит на насыщение, а при самой низкой плотности энергии она не достигает насыщения. Этот факт может быть следствием того, что столь

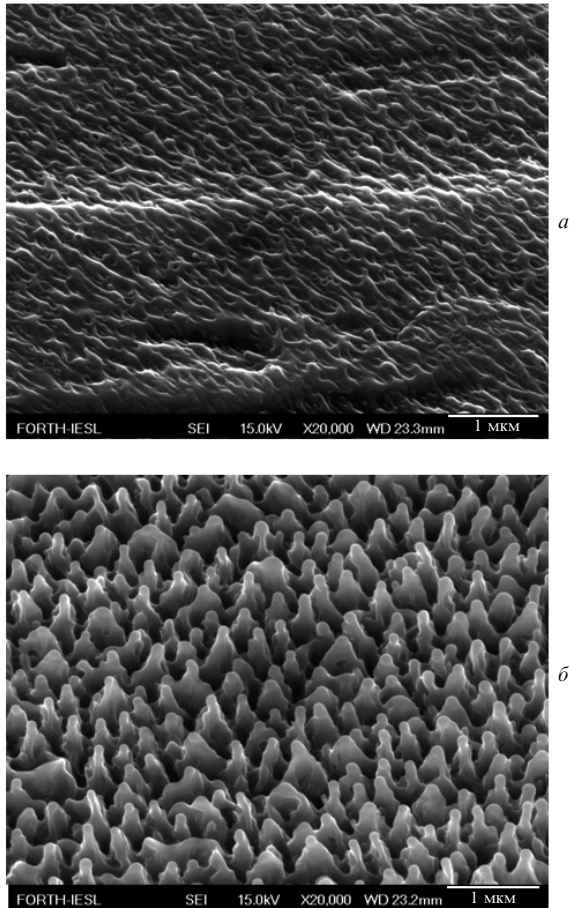


Рис.8. Морфология поверхности титана, подвергнутой воздействию лазерного излучения с длительностью импульса 5 пс в этаноле (1200 лазерных импульсов, плотность энергии 1 Дж/см²) (а) и в воде (600 импульсов, плотность энергии 0.4 Дж/см²) (б).

высокая плотность энергии лазерного излучения намного превышает порог абляции титана, из-за чего образование наночастиц в окружающей жидкости происходит с большой скоростью.

Происхождение окраски образцов до конца не ясно. Окраска облученных областей может быть связана с рядом причин: окраска наноструктурированного серебра и алюминия [3, 8, 9] обусловлена плазмонным резонансом в наноструктурах, но, с другой стороны, она может быть связана с образованием оксида на поверхности титана. С целью выяснения химического состава облученной поверхности были получены спектры КР на исходной и облученных поверхностях титана различной окраски. Эти спектры представлены на рис.11.

Видно, что спектр для исходной поверхности не имеет ярко выраженных пиков, а спектр для облученной поверхности подобен спектру оксида титана – рутила TiO₂. Однако толщина слоя оксида мала, т. к. толстый слой не позволил бы наблюдать наноструктуры титана с помощью СЭМПЭ вследствие их заряда в процессе наблюдения. Кроме того, в видимой области рутил является прозрачным и поэтому не может быть причиной окраски модифицированной области.

Различные спектры поглощения аблированных лазерным излучением областей титана соответствуют различной морфологии наноструктур на облученной поверхности. После абляции мишени в этаноле образец приобре-

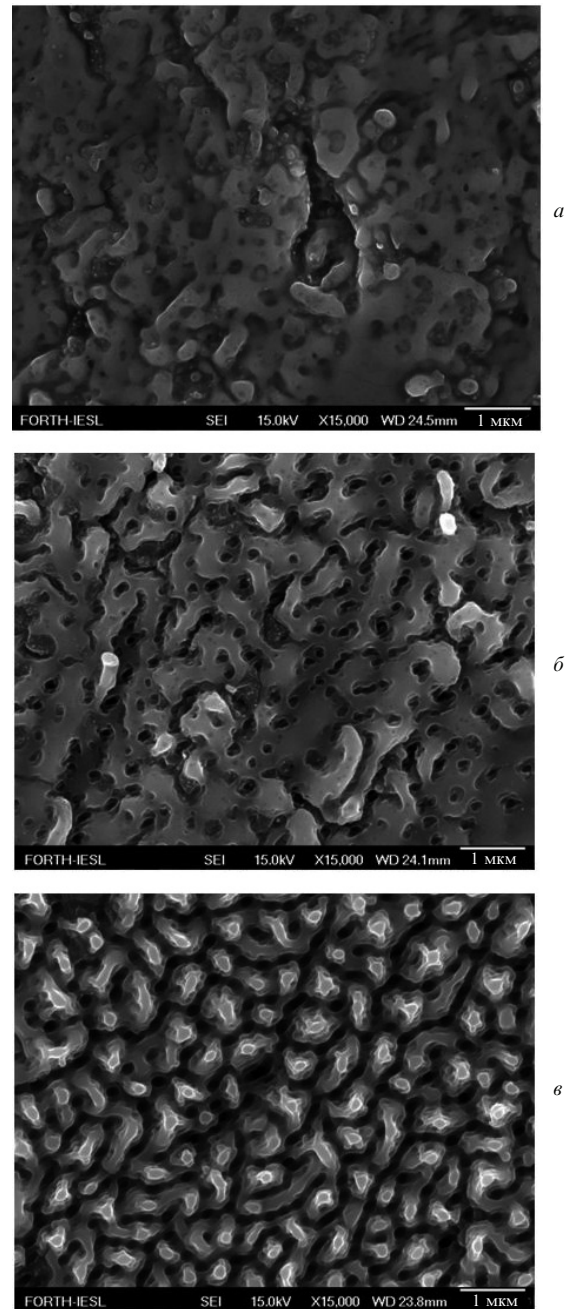


Рис.9. Эволюция структур на поверхности титана с увеличением числа лазерных импульсов от 10 (а) до 100 (б) и 600 (в) при абляции в воде, плотности энергии в импульсе 0.15 Дж/см² и длительности импульса 5 пс.

тает желтый цвет и на его поверхности образуются наностены небольшой длины, в то время как при синей окраске мишени наблюдаются продольные наноструктуры с соотношением длин и ширин 1:4–1:5. Как известно, удлиненные наночастицы характеризуются двумя пиками поглощения, один из которых соответствует поперечному плазмонному резонансу, а второй – продольному. Положение последнего зависит от отношения длины наночастицы к ее диаметру (геометрического соотношения), и чем выше это отношение, тем больше смещение пика поглощения в красную область. Это справедливо и для продольных наноструктур (наностенок, смежных с поверхностью мишени). Один из пиков плазмонного резонанса соответствует поперечным осцилляциям элек-

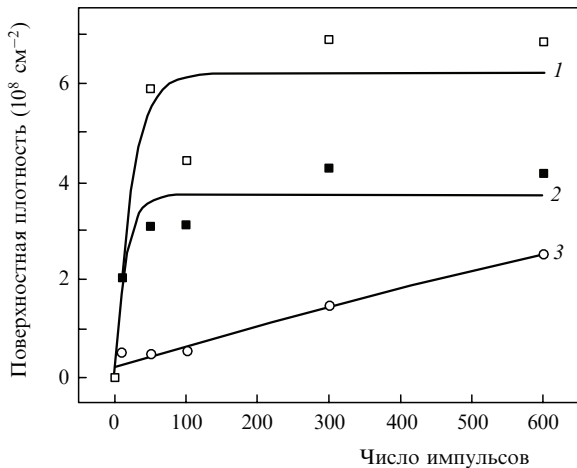


Рис. 10. Поверхностная плотность наноструктур как функция числа лазерных импульсов для плотностей энергии в импульсе 1.32 (1), 0.75 (2) и 0.6 Дж/см² (3) при абляции в воде, длине волны излучения 248 нм и длительности импульса 5 пс.

тронов в стенке, а другой – продольным. Так, в спектр поглощения мишени после ее абляции в воде, представленный на рис.6, дают вклад как поперечный, так и продольный резонанс и в стенках, и в наноструктурах.

Если окраска титана обусловлена образованием наноструктур, то наночастицы титана, по размерам близкие к размеру структур, должны иметь полосы поглощения в видимой области. Пик плазмонного резонанса титановых сферических частиц размером 10 нм лежит в УФ области спектра и смещается в видимую область при увеличении диаметра частиц до 50–100 нм [4]. На рис.12 представлены нормированные расчетный спектр поглощения сферических наночастиц титана размером 100 нм и экспериментальный спектр поглощения поверхности титана после воздействия на нее в воде лазерных импульсов. Положение расчетного максимума поглощения лучше всего совпадает с положением экспериментального, если в расчете использовался показатель преломления окружающей наночастицу среды, равный 1.42 (именно этот случай представлен на рис.12). Следует отметить, что средний поперечный размер наноструктур на поверхности титана составляет ~ 100 нм (рис.8,б). Из спектра КР видно, что поверхность наноструктур покрыта рутилом TiO_2 , показатель преломления которого в видимой

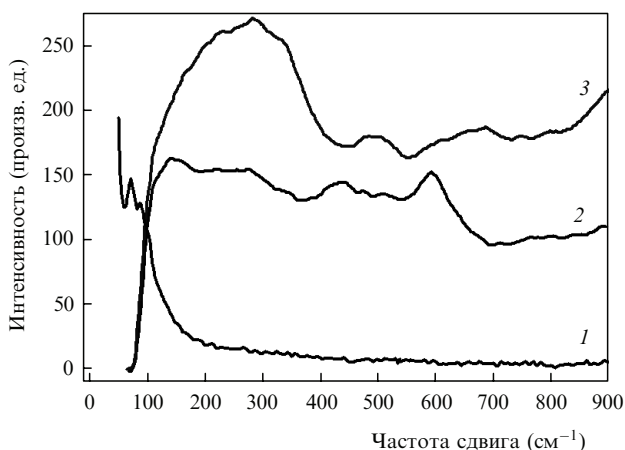


Рис. 11. Спектры КР на исходной поверхности титана (1), а также на поверхностях, облученных в воде (2) и в этаноле (3).

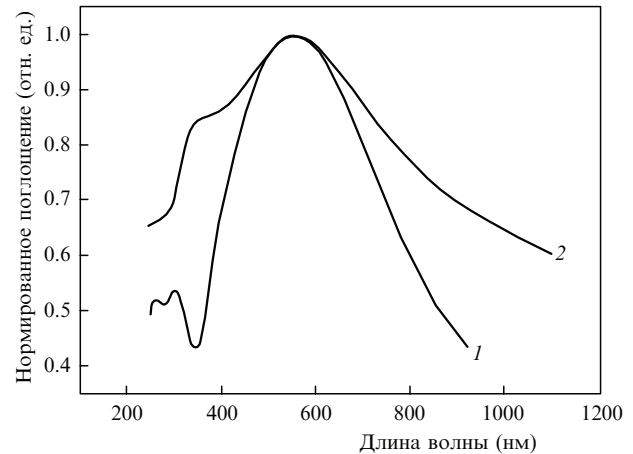


Рис. 12. Нормированные расчетный спектр поглощения наночастиц титана диаметром 100 нм (1) и экспериментальный спектр поглощения наноструктурированной подложки титана после воздействия на нее в воде лазерных импульсов длительностью 5 пс (2).

области составляет 2.6, а не ожидаемое в соответствии с расчетом значение 1.42. Это отличие связано, по-видимому, с тем, что на модифицированной поверхности находится лишь тонкий слой рутила, и его эффективный показатель преломления лежит в диапазоне 1–2.6. Расхождение теоретической и экспериментальной кривых на рис.12 в красной области объясняется неидеальной сферической формой наноструктур. Как отмечалось выше, спектр поглощения наноструктурированного титана имеет два различных плазмонных пика, один из которых отвечает за поперечный резонанс, а другой – за продольные осцилляции электронов. Продольный плазмонный пик должен быть смещен в красную область по сравнению с поперечным, что вполне согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис.12.

Очень похоже, что при облучении мишени титана лазерным излучением с длительностью импульса 300 нс [13] на ее поверхности образовались наноструктуры, которые внесли свой вклад в окраску модифицированной области. Титан легко испаряется в случае лазерного нагрева при плотности энергии 300 Дж/см², которая использовалась в [13], и давление паров отдачи может быть ответственным за формирование наноструктур. Пространственное разрешение представленных в работе [13] изображений облученной поверхности не позволяет сделать вывод о наличии таких структур. Следует отметить, что в случае использования лазерных импульсов длительностью 300 нс толщина образовавшегося слоя оксида достаточно велика для того, чтобы наблюдать его хорошо различимые рентгеновские дифракционные пики. С другой стороны, воздействие на поверхность титана пикосекундных лазерных импульсов в жидкости ведет к формированию более тонкого слоя оксида. Это связано как с меньшим парциальным давлением кислорода в жидкости (не превышающим предела растворимости кислорода воздуха в воде), так и с меньшим временем существования расплава. Поэтому цвет модифицированной области должен быть обусловлен скорее образованием наноструктур, чем наличием слоя оксида или интерференцией в нем.

Интересно отметить, что окрашивание поверхности титана, соответствующее рис.12, можно наблюдать в совершенно иных экспериментальных условиях, например

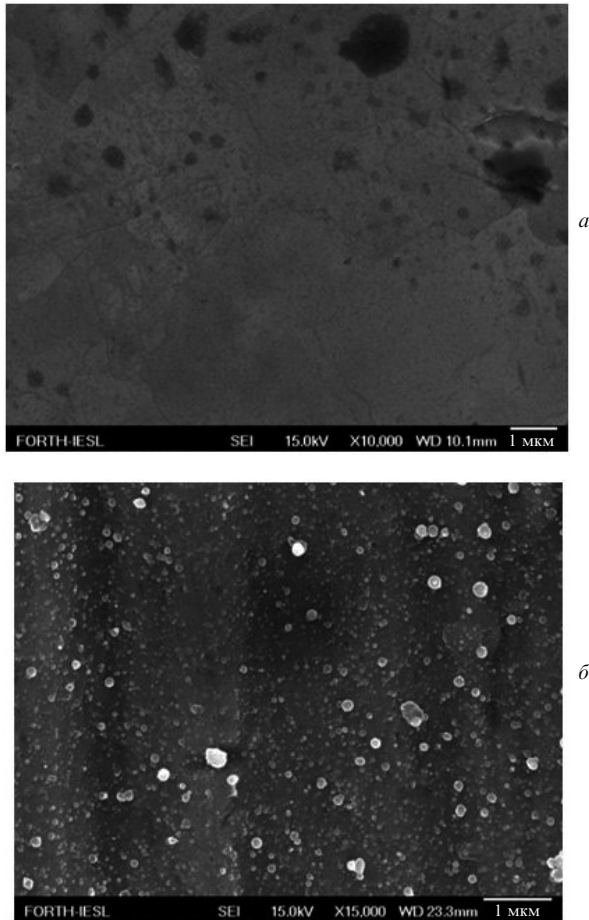


Рис.13. Морфология поверхности титановой мишени до облучения (а) и после воздействия на нее в вакууме фемтосекундных лазерных импульсов (б). На рис.13,б виден распыленный материал мишени, осажденный вне области воздействия.

при облучении титановой мишени в вакууме фемтосекундными лазерными импульсами при достаточно высокой плотности энергии. Морфология поверхности такой мишени до и после облучения представлена на рис.13. Видно, что исходная поверхность является гладкой и не содержит каких-либо вкраплений или частиц. При воздействии лазерного излучения материал титановой мишени испаряется, что приводит к тому, что подложка вокруг облученной области покрывается распыленными частицами – нанокластерами диаметром 30–50 нм (рис.13,б). В этой области наблюдаются все градации цвета, которые присутствуют на подложках титана при его абляции пикосекундными лазерными импульсами в жидкостях: от желтого вдали от облученной области до темно-фиолетового вблизи нее. Спектр поглощения такой подложки приведен на рис.14.

Видно, что спектр поглощения поверхности титана с осажденными кластерами подобен тем, которые наблюдались при абляции титана в воде, а положение максимума спектра указывает лишь на средний размер кластеров титана на поверхности подложки. Таким образом, присутствие нанокластеров дает свой вклад в окраску подложки, а цвет зависит от размера этих кластеров.

Облученная область мишени титана после воздействия фемтосекундных лазерных импульсов в вакууме приобретает черный цвет. Это обусловлено формированием на поверхности микроконусов. Морфология поверхно-

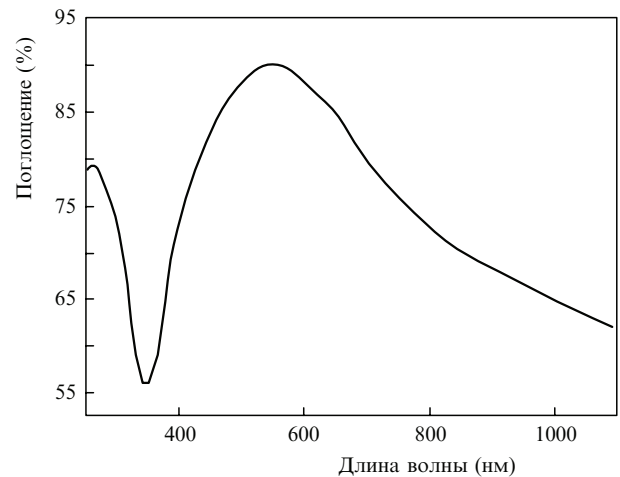


Рис.14. Спектр поглощения поверхности титана после ее облучения фемтосекундными лазерными импульсами.

сти представлена на рис.15. Видно, что она покрыта периодическими микроконусами, поверхности которых модулированы мелкомасштабными периодическими структурами. Такие микроструктуры на поверхности титана наблюдались и ранее после воздействия на нее наносекундных лазерных импульсов [14].

Спектр КР титана, распыленного при его облучении фемтосекундными лазерными импульсами в вакууме, подобен спектрам КР титана после воздействия на него в воде лазерного излучения. На рис.16 приведены спектры КР для двух областей с разной видимой окраской (красной и синей). Общие пики на частотах 140 и 620 см^{-1} соответствуют пикам КР рутила. Окисление кластеров в процессе лазерного облучения в вакууме маловероятно, по-видимому, они окислились после извлечения мишени из вакуумной камеры. В этом случае толщина оксидного слоя на них не превышает естественной толщины оксида на титане и составляет несколько нанометров.

Из рис.16 видно, что спектры КР, регистрируемые на поверхности титана, декорированного наноструктурами, принадлежат оксидам различного состава. Суммарная толщина оксидного слоя должна быть близка к толщине слоя естественного оксида на исходной поверхности титана, т. к. мишень подвергается воздействию ко-

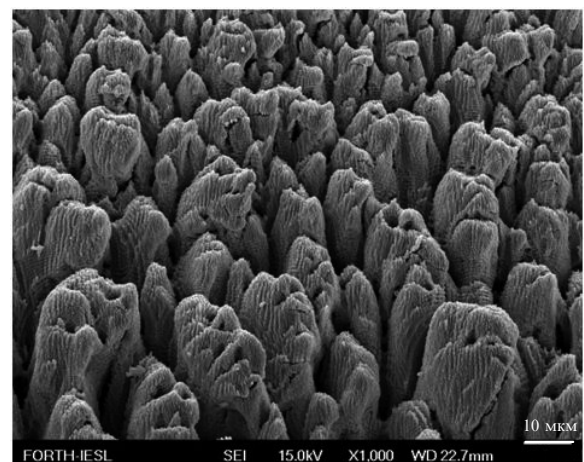


Рис.15. Вид поверхности титана после ее абляции фемтосекундными лазерными импульсами в вакууме.

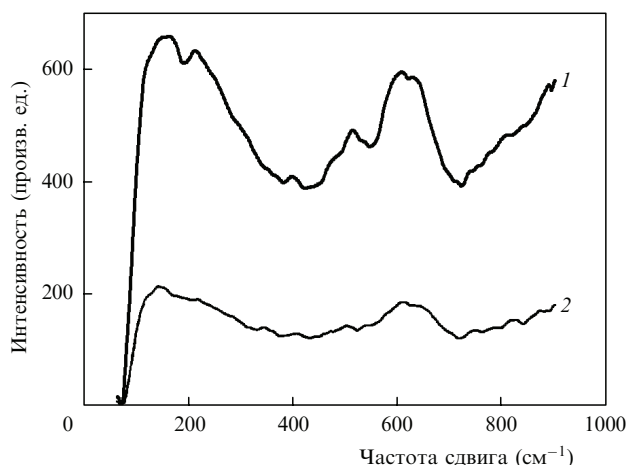


Рис.16. Спектры КР титана, распыленного при его облучении фемтосекундными лазерными импульсами в вакууме, с синей (1) и красной (2) окраской.

ротких импульсов при высокой температуре, и окисление происходит за малое время. Как говорилось выше, толстый слой оксида не позволил бы наблюдать наноструктуры титана с помощью СЭМПЭ из-за их зарядки в процессе наблюдения. Заметим также, что пики КР на исходной поверхности отсутствуют (рис.11). Большая интенсивность пиков оксидов в спектрах КР (по сравнению с интенсивностью пика в спектре КР на исходной поверхности титана, которая также окислена) может быть обусловлена усилением поля вблизи наноструктур, лежащих под слоем оксида титана. Таким образом, возможность наблюдать интенсивные пики оксидов в спектрах КР связана, во-первых, с большей по сравнению с исходной поверхностью площадью поверхности наноструктурированного титана и, во-вторых, с возможностью усиления сигнала КР на наноструктурах металлического титана. В данном случае происходит усиление сигнала КР на оксиде титана, находящегося в непосредственной близости от металлических наноструктур.

3.3. Наноструктурирование молибдена

На рис.17 представлена морфология поверхности молибдена после воздействия на нее в воде лазерных импульсов длительностью 5 пс. Видно, что структуры пред-

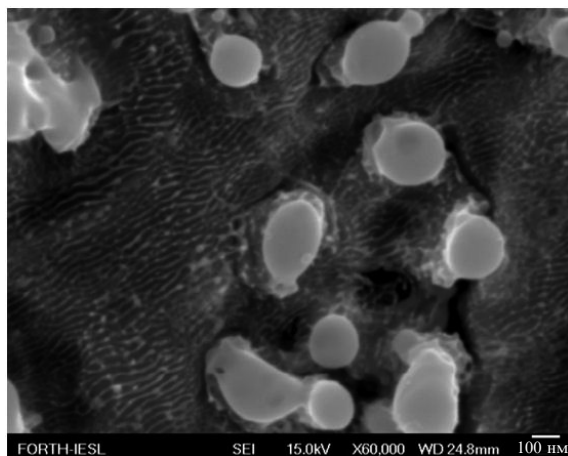


Рис.17. Вид поверхности молибдена после воздействия на нее в воде лазерного излучения с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 5 пс.

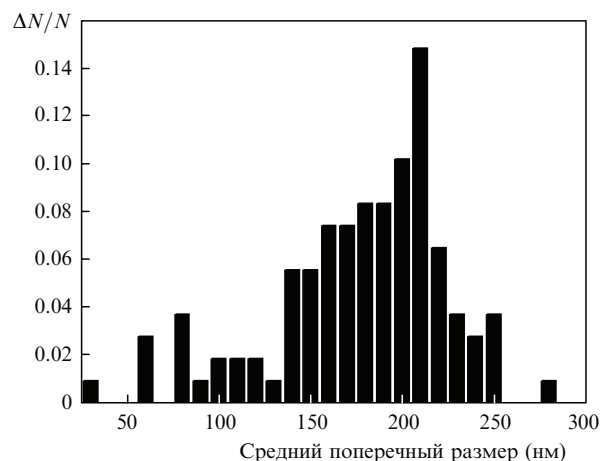


Рис.18. Нормированное распределение по размерам структур на поверхности молибдена, подвергнутой воздействию в воде лазерного излучения с длительностью импульса 5 пс.

ставляют собой квазипериодические наносферы, средний поперечный размер которых равен ~ 200 нм. Поверхностная плотность структур составляет 3×10^{12} см^{-2} , что заметно выше плотности наноструктур на других металлах (кроме золота и серебра). С помощью электроосаждения никеля на наноструктурированную поверхность молибдена можно получить ферромагнитную подложку с плотным массивом структур. Если на каждую наноструктуру записать 1 бит информации, то плотность записи составит 1 Тбит/ см^2 , что намного превышает плотность записи существующих устройств.

Распределение наноструктур молибдена по размерам показано на рис.18. В данном случае имеется лишь один пик вблизи 210 нм. Отметим отсутствие структур с размером порядка длины волны падающего лазерного излучения. Возможно, это связано с большим коэффициентом затухания ПЭВ в этом металле. Как правило, интерференция лазерной волны с ПЭВ приводит к возникновению второго максимума в функции распределения структур по размерам. Морфология наноструктур на поверхности молибдена отличается от морфологии наноструктур, наблюдавшихся на других металлах. На рис.17 следует обратить внимание на образование мелкомасштабных полос с периодом 25 нм.

3.4. Наноструктурирование вольфрама

Интерес к наноструктурированию вольфрама связан с его широким применением в качестве эмиттеров электронов, в частности полевых эмиттеров. Формирование нановыступов приводит к локальному увеличению электрического поля вблизи них, что позволяет улучшить характеристики выпускаемых катодов.

На рис.19 представлена морфология поверхности вольфрама, погруженного в воду, после воздействия на нее лазерных импульсов с длительностью 180 фс и длиной волны излучения 800 нм. Морфология поверхности вольфрама типична для металлов после воздействия на них фемтосекундных лазерных импульсов [10]. Плотный массив структур округлой формы не образуется, наблюдаются лишь мелкомасштабные периодические структуры, формирование которых может быть обусловлено интерференцией лазерного излучения с ПЭВ, возбуждаемой им на поверхности мишени. Период таких структур составляет ~ 350 нм. На рис.19,б в углублениях между

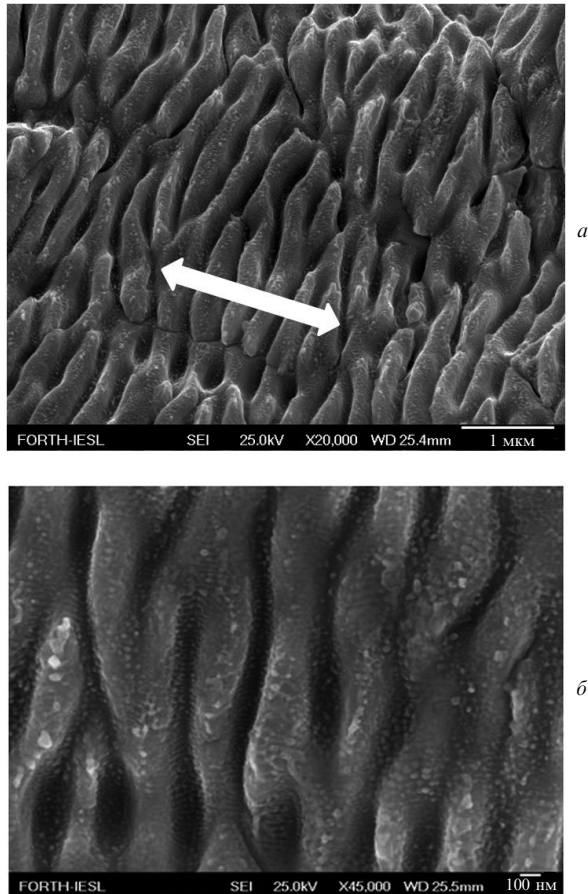


Рис.19. Вид поверхности вольфрама после ее облучения в воде фемтосекундными лазерными импульсами (а) и участок этой поверхности в увеличенном масштабе (б). Стрелка указывает направление поляризации лазерного излучения.

продольными структурами можно заметить перпендикулярные им периодические структуры с периодом ~ 25 нм. Спектр поглощения модифицированной области вольфрама показан на рис.20. Видно, что образование наноструктур приводит к смещению максимума поглощения из УФ области спектра в область больших длин волн, что отражается в появлении желтой окраски образца [3, 8, 9] и увеличении его поглощательной способности на 30 %.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально реализованы наноструктуры на титане, вольфраме, молибдене и никеле при их абляции в жидкостях пико- и фемтосекундными лазерными импульсами. Средний поперечный размер структур составляет 50–200 нм в зависимости от материала подложки. Морфология и плотность структур зависят от числа и длительности лазерных импульсов, а также от плотности энергии излучения на мишени. Установлено, что в случае облучения титана в жидкостях цвет модифицированной области обусло-

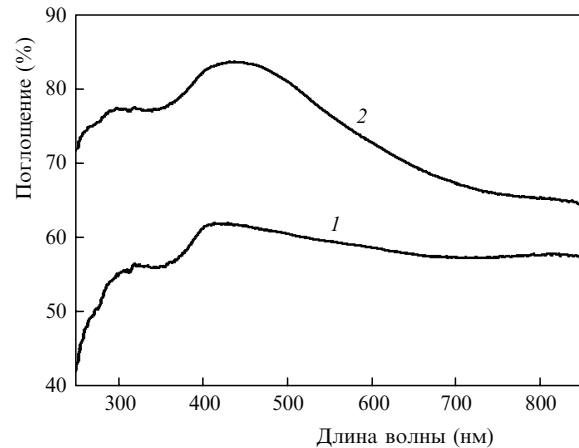


Рис.20. Спектры поглощения исходной поверхности вольфрама (1) и участка поверхности, подвергнутого воздействию в воде лазерных импульсов длительностью 180 фс (2).

влен плазмонными колебаниями электронов в наноструктурах. Высокая плотность структур позволяет использовать такие подложки в качестве среды для магнитной записи информации и в качестве полевых эмиттеров электронов.

Авторы выражают благодарность А.В.Симакину, П.Г.Кузьмину и М.Барбероглу (M.Barberoglou) за помощь в экспериментах и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 10-02-90044.

1. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. *УФН*, **147**, 675 (1985).
2. Shafeev G.A., in *Encyclopedia of Nanotechnology* (New York, 2010, pp 991–1026).
3. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **36** (10), 978 (2006).
4. Creighton A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
5. Truong S.Lau, Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **89** (2), 373 (2007).
6. Truong S.Lau, Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1236 (2007).
7. Бармина Е.В., Труонг С.Лау, Бозон-Вердюра Ф., Леви Ж., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40** (4), 346 (2010).
8. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5346 (2009).
9. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Nanotechnology*, **20**, 105303 (2009).
10. Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **39** (1), 89 (2009).
11. Emel'yanov V.I., in *Phase Transitions Induced by Short Laser Pulses* (New York: Novapublishers Inc., 2009, pp 181–226).
12. Barmina E.V., Barberoglou M., Zorba V., Simakin A.V., Stratakis E., Fotakis C., Shafeev G.A. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **12** (3), 496 (2010).
13. Del Pino P., Serra R., Morenza J.L. *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 887 (2002).
14. Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **73**, 177 (2001).