

Сферические наночастицы золота и микрочастицы Au/SiO₂ (оболочка/ядро) в условиях интенсивного фемтосекундного лазерного возбуждения: динамика релаксации наночастиц золота и наноструктурирование боросиликатного стекла с помощью микрочастиц Au/SiO₂

А.М.Шахов, А.А.Астафьев, Н.Н.Денисов, Ф.Е.Гостев, И.В.Шелаев, А.Н.Титов, В.А.Надточенко

Сообщается об эффекте наноструктурирования поверхности боросиликатного стекла, покрытого слоем воды, и формировании лунок с диаметром ~ 150 нм с помощью микрочастиц Au/SiO₂ (оболочка/ядро) при возбуждении импульсами длительностью 50 фс ($\lambda = 780$ нм) в оптической схеме инвертированного микроскопа с объективом 100 \times , NA = 1.4. Дано сравнение порогов образования отверстий в стекле при использовании Au/SiO₂ и непокрытых SiO₂-микрочастиц. Порог с использованием Au/SiO₂ составил 0.7 Дж/см², а для микрочастиц SiO₂ порог был равен 2.9 Дж/см², что совпадает со значением порога наноструктурирования сфокусированным фемтосекундным импульсом без микрочастиц – 3 Дж/см². Методом фемтосекундной спектроскопии возбуждение – зондирование выявлена динамика релаксации поглощенной Au-наночастицей энергии лазерного импульса и диссипации энергии в окружающую среду. Порог образования кавитационного пузыря в воде с Au/SiO₂ составил 0.06 МДж/см², что в 30 раз ниже порога образования пузыря с непокрытыми микрочастицами SiO₂.

Ключевые слова: фемтосекундное лазерное наноструктурирование, плазмонный резонанс, золотые наночастицы, метод фемтосекундной лазерной спектроскопии возбуждение – зондирование.

1. Введение

Микромеханическая обработка твердых материалов, формирование 3D-структур в объеме прозрачных материалов, микролитография, микрохирургия клеток и тканей с использованием фемтосекундных лазерных импульсов являются быстро развивающимися направлениями научно-технических исследований. Повышение пространственного разрешения объемных структур, создаваемых лазерным полем, преодоление дифракционного предела оптического микроскопа (ограничение Аббе) – важная фундаментальная задача этого направления. Перспективный подход к ее решению – использование эффектов ближнего поля вблизи оптических зондов или микро- и наночастиц [1, 2]. При исследовании эффектов ближнего поля в центре внимания обычно находится вопрос об усилении

электромагнитного (ЭМ) поля в ближнепольных модах. Усиленное ЭМ поле инициирует многофотонные фотохимические и фотофизические процессы, сопровождающиеся абляцией или изменением структуры вещества. Например, использование SiO₂- или полимерных микрошариков диаметром от десятых долей до двух микрон в качестве микролинз позволяет достичь наноструктурирования полимеров с субдифракционным разрешением [3–5]. При использовании наночастиц золота (Au-НЧ), например, высаженных тонким слоем на поверхности шарика SiO₂ в виде структуры оболочка/ядро, достигается в несколько раз более высокое в сравнении с диэлектрическими частицами усиление ЭМ поля. Плазмонные Au-НЧ имеют большие сечения поглощения, что в условиях высокой плотности возбуждения электромагнитным полем фемтосекундных импульсов должно приводить к скачку температуры и давления в них и в тонком прилегающем слое диэлектрика, формированию акустической или ударной волны [6], что также оказывает влияние на морфологию поверхностных наноструктур. Динамика релаксации энергии, поглощенной Au-НЧ в полосе плазмонного резонанса, существенно влияет на разогрев среды и формирование ударных волн в прилегающем диэлектрике.

Цель настоящей работы – исследование наноструктурирования боросиликатного стекла, покрытого каплей воды, с помощью Au/SiO₂-шариков диаметром ~ 0.5 мкм (шарики представляют собой ядро из SiO₂, покрытое оболочкой из Au) под действием фемтосекундных лазерных импульсов в оптической схеме инвертированного оптического микроскопа. Эти частицы имеют резонансное поглощение в красной и ближней ИК областях спектра, что позволяет возбуждать плазмонный резонанс основной гармоникой титан-сапфирового фемтосекундного лазера.

А.М.Шахов. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: physics2007@yandex.ru

А.А.Астафьев, Ф.Е.Гостев, И.В.Шелаев, А.Н.Титов. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: astaviev.artuom@gmail.com

Н.Н.Денисов. Институт проблем химической физики РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1; e-mail: ndenisov@gmail.com

В.А.Надточенко. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; Институт проблем химической физики РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1; e-mail: nadtochenko@gmail.com

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г., после доработки – 20 марта 2014 г.

В работе дается сравнение результатов наноструктурирования стекла при использовании Au/SiO₂-шариков и шариков SiO₂ без золотого покрытия, которые являются ядром структур Au/SiO₂. Для исследования динамики релаксации энергии возбуждения в золотом нанослое и диссипации энергии в окружающую среду использовался метод фемтосекундной лазерной спектроскопии возбуждение–зондирование в широком диапазоне энергий возбуждения.

2. Эксперимент

Схема эксперимента по лазерному наноструктурированию покровного стекла и регистрации кавитации на базе инвертированного микроскопа Olympus IX 71 показана на рис.1. Водную суспензию микрочастиц SiO₂ или частиц Au/SiO₂ диспергировали в ультразвуковой ванне «Сапфир» (35 кГц, 150 Вт), затем микрокаплю суспензии наносили на поверхность покровного стекла. Для возбуждения образца использовали одиночные фемтосекундные импульсы излучения с длиной волны 780 нм, длительностью ~50 фс и энергией 120 нДж, которые фокусировали на объект масляно-иммерсионным объективом Olympus с увеличением 100[×] и числовой апертурой 1.4. Энергию импульса регулировали с помощью вращающейся полуволновой пластинки и поляризатора. Для генерации импульсов использовался задающий титан-сапфировый генератор Tsunami (Spectra-Physics) с длиной волны излучения 780 нм, длительностью импульсов 50 фс и частотой следования 62 МГц. Цуг импульсов от задающего генератора прореживался выделителем импульсов и усиливался в двухпроходном усилителе. Дисперсию всей оптической схемы компенсировали призмным компрессором так, чтобы длительность лазерных импульсов, измеряемая в фокальной области объектива, была минимальной. Влияние покровного боросиликатного стекла толщиной 150 мкм на длительность фемтосекундных импульсов считалось пренебрежимо малым. Динамику формирования и схлопывания кавитационных пузырей определяли по сигналу рассеянного света от излучения лазерного диода (ЛД) на длине волны 445 нм. Излучение ЛД заводилось в поле микроскопа через объектив соосно с излучением фемтосекундного лазера. Обратное рассеянный свет ЛД собирался объективом и поступал в систему регистрации – спектрометр Acton SP300i с фотоэлектрическим умножителем, подключенным к цифровому осциллографу LeCroy с полосой пропускания 500 МГц. Статистику образова-

ния кавитационного пузыря накапливали по результатам 15–20 одиночных измерений для случайно выбранных микрочастиц при одинаковом значении энергии возбуждения. Изображения поверхности стекла после действия фемтосекундного импульса регистрировались установленной на микроскопе видеокамерой Sony ExwaveHAD. Топографию и размер структур, образовавшихся после действия фемтосекундного импульса, измеряли методом атомно-силовой сканирующей микроскопии с использованием сканирующей АСМ-головки NT MDT.

Временная эволюция дифференциальных спектров поглощения водного коллоида Au-НЧ была изучена на экспериментальной установке, описанной ранее [7]. Выполнить подобные измерения с частицами ядро/оболочка в коллоидном растворе практически невозможно, поскольку такие частицы быстро выпадают в осадок. Для исследования временной эволюции спектров требуется длительное сканирование образца в проточной кювете. Поэтому для выявления основных особенностей динамики релаксации и диссипации энергии в золотом слое после импульса возбуждения опыты проводились с коллоидом сферических Au-НЧ диаметром 34 нм, который близок по величине к толщине слоя золота в частицах ядро/оболочка, равной 44 нм.

Фемтосекундные импульсы генерировались титан-сапфировым лазером Tsunami, накачиваемым излучением непрерывного твердотельного лазера с диодной накачкой Millenia-V (Spectra-Physics) (мощность 5 Вт, $\lambda = 530$ нм), вырабатывающим импульсы длительностью 80 фс с частотой следования 80 МГц и энергией 10 нДж (несущая длина волны 802 нм). Эти фемтосекундные импульсы направлялись в регенеративный усилитель Spitfire (Spectra-Physics), накачиваемый излучением импульсного лазера Evolution X (Spectra-Physics). После усиления фемтосекундные импульсы имели длительность 90 фс, энергию ~1200 мкДж при частоте следования 0–1 кГц и несущей длине волны 805 нм.

Часть усиленного пучка с энергией 300 мкДж в импульсе направлялась в параметрический усилитель NOPA (Clark-MXR), где формировался импульс накачки с несущей длиной волны 590 нм, длительностью 23 фс и энергией 1 мкДж. В качестве пробного импульса мы использовали импульс белого континуума (диапазон 380–900 нм), который генерировали сфокусированным импульсом излучения с $\lambda = 802$ нм и энергией 0.5 мкДж в кювете с водой. Задержка зондирующего импульса относительно возбуждающего осуществлялась с помощью оптической линии задержки, управляемой шаговым двигателем, в диапазоне до 500 пс с минимальным шагом 3.33 фс. Для измерения дифференциальных спектров поглощения использовалась двухлучевая схема. Спектры регистрировали с помощью полихроматора ACTON SP-300 с CCD-камерой Roper Scientific SPEC-10. Для каждого времени задержки проводилось усреднение 50 спектров. Предельная чувствительность по оптической плотности составила 2×10^{-4} . Коррекция нулевой задержки времени для спектральных компонент суперконтинуума осуществлялась по положению когерентного артефакта в воде в момент перекрытия импульсов накачки и зондирования [8, 9].

В работе использовались следующие реактивы: 25%-ный водный раствор аммиака (о.с.ч., «Борис»), тетрапропoxисилан (C₃H₇O)₄Si, (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES), цитрат натрия Na₃Cit (Aldrich), золотохлористоводородная кислота HAuCl₄ (99.999%, Aldrich), тетрагидроксиме-

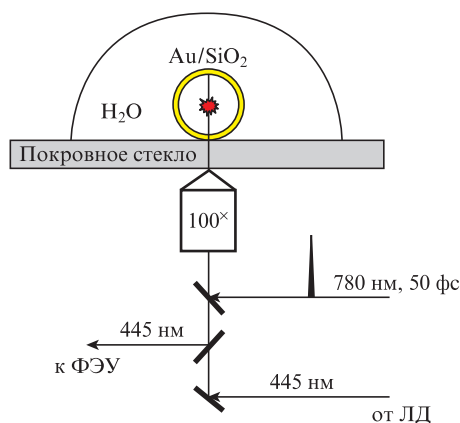


Рис.1. Схема эксперимента по наноструктурированию стекла и регистрации лазерной кавитации вблизи микрочастиц Au/SiO₂.

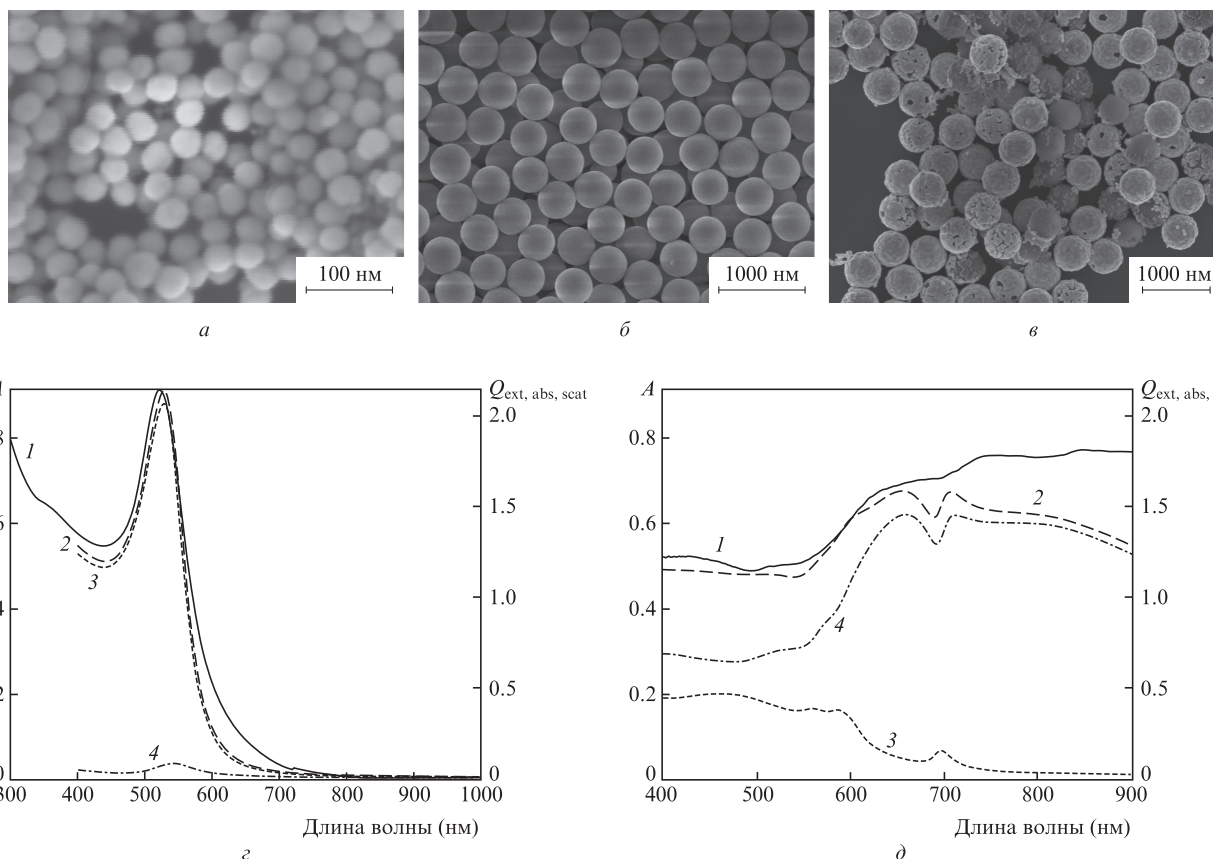


Рис.2. СЭМ-изображения Au-НЧ (а), микрочастиц SiO₂ (б) и Au/SiO₂ (в). Спектры Au-НЧ (д): экстинкции A наночастиц Au в виде водного коллоида (1), сечений экстинкции Q_{ext} (2), поглощения Q_{abs} (3) и рассеяния Q_{scat} (4), рассчитанные по теории Ми. Спектры Au/SiO₂ (е): экстинкции A микрочастиц Au/SiO₂ в виде водной суспензии (1), сечений экстинкции Q_{ext} (2), поглощения Q_{abs} (3) и рассеяния Q_{scat} (4), рассчитанные по теории Ми.

тилфосфония хлорид (ТНРС) (Acros), 37%-ный водный раствор формальдегида (Lancaster), этанол и изопропанол (х.ч., «Химмед»), боросиликатное покровное стекло (Menzel-Grettel), дистиллированная вода.

Синтез Au-НЧ выполнен по модифицированной методике Туркевича [10]. На рис.2,а представлено СЭМ-изображение Au-НЧ. Их средний диаметр составил 34 ± 3 нм. Синтез микрочастиц Au/SiO₂ осуществлялся в несколько стадий [11, 12]: получение сферических частиц SiO₂ с узким распределением по диаметрам; химическая модификация аминогруппами поверхности частиц SiO₂ первичной стадии; синтез затравочных Au-НЧ; «пришивка» затравочных Au-НЧ к поверхности частиц SiO₂ через аминогруппы; наращивание сплошной золотой оболочки на поверхности частиц. Результат синтеза контролировался посредством сканирующей электронной микроскопии: диаметр частиц Au/SiO₂ составил 553 ± 22 нм, толщина металлического покрытия на силикатных сферах была ~ 44 нм. СЭМ-изображения частиц SiO₂ и Au/SiO₂ представлены на рис.2,б и в.

Расчет сечений экстинкции, поглощения, рассеяния и распределения электромагнитного поля вблизи микрочастиц Au/SiO₂ выполнен как решение задачи Ми. Использован программный код для среды программирования MatLab SPlac v1.0 2008 Eric Le Ru and Pablo Etchegoin [13, 14]. При расчетах полагали фронт падающей волны плоским, ее поляризацию линейной, длину волны равной 780 нм, а диэлектрическую проницаемость водной среды равной 1.77.

3. Результаты

Излучение с длиной волны 590 нм позволяет возбуждать плазмонные колебания в Au-НЧ на длинноволновом краю плазмонного пика поглощения, не возбуждая при этом межзонный $5d-6sp$ -переход в золоте, которому соответствует энергия 2.4 эВ и длина волны 520 нм [15, 16], и одновременно с этим избегая засветки в дифференциальном спектре на пике плазмонной полосы поглощения с $\lambda = 530$ нм. Дифференциальные спектры поглощения получены при плотности энергии возбуждения от 0.071 до 5 мДж/см². При плотностях энергии, превышающих 5 мДж/см², в кювете под действием импульса возбуждения происходит генерация белого континуума, что ограничивает возможности эксперимента. На рис.3 представлены дифференциальные спектры поглощения Au-НЧ, полученные при плотностях энергии возбуждения 0.14 и 4.6 мДж/см². При малой энергии возбуждения наблюдается типичный для низкого уровня возбуждения дифференциальный спектр Au-НЧ, обусловленный уширением и сдвигом полосы плазмонного резонанса из-за разогрева электронного газа, изменения заселенности вблизи уровня Ферми, что приводит к увеличению вероятности перехода $5d-6sp$ в золоте. Кроме этого, полоса плазмонного резонанса изменяется из-за разогрева решетки наночастицы и прилегающего к ней слоя воды. В основе теории дифференциальных спектров возбужденной Au-НЧ в условиях слабого возбуждения лежит идея температурной зависимости диэлектрической проницаемости металличе-

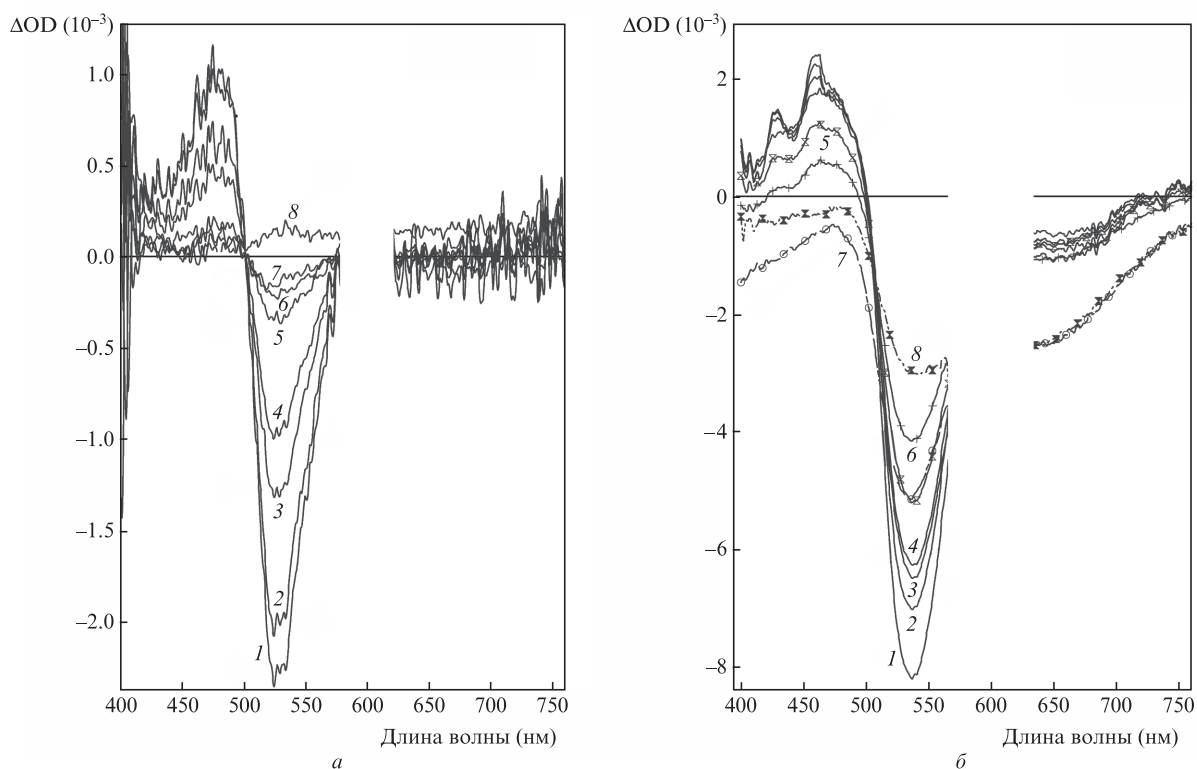


Рис.3. Дифференциальные спектры поглощения Au-НЧ после их возбуждения фемтосекундным импульсом с плотностью энергии 0.14 (а) и 4.6 мДж/см² (б). Спектры зарегистрированы с временными задержками относительно возбуждающего импульса: 0.3 (1), 0.9 (2), 2.1 (3), 3 (4), 6 (5), 9 (6), 50 (7) и 500 пс (8).

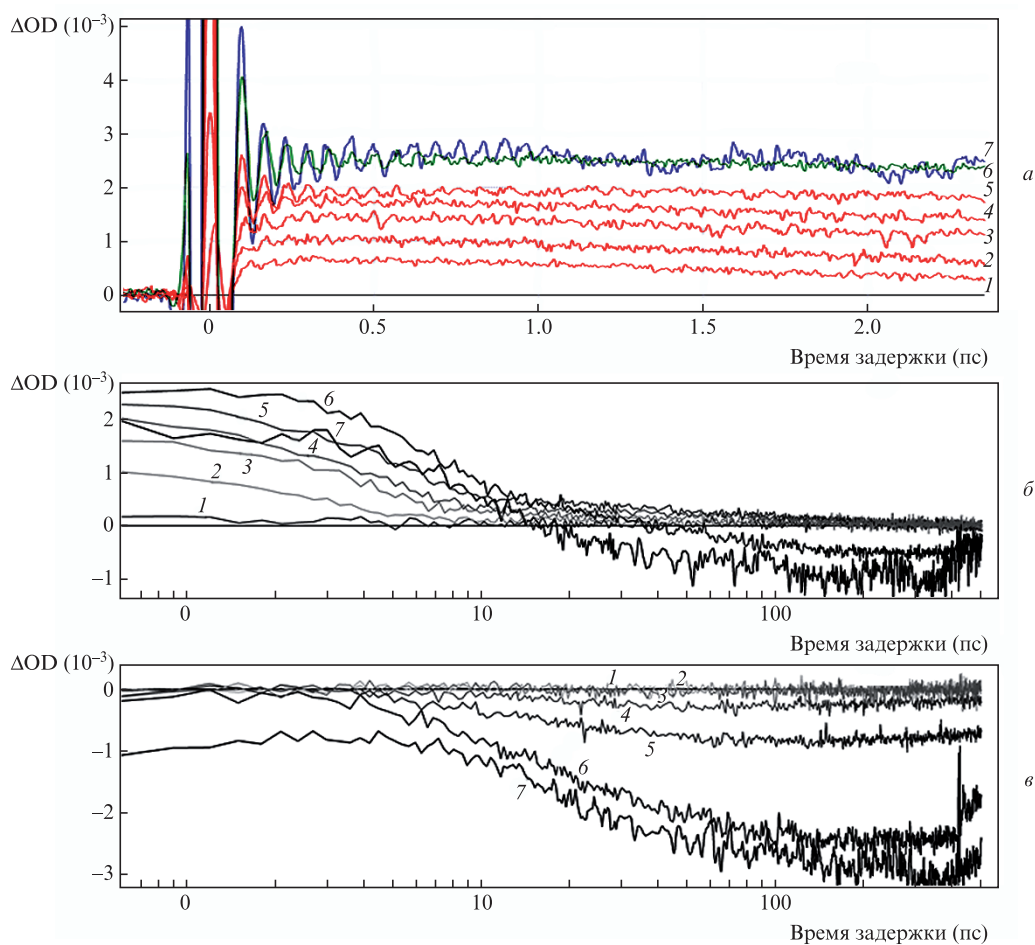


Рис.4. Кинетика дифференциального поглощения на длинах волн 475 (а, б) и 650 нм (в) при плотности энергии возбуждения 0.071 (1), 0.14 (2), 0.28 (3), 0.58 (4), 1.16 (5), 2.3 (6) и 4.6 мДж/см² (7).

ской наночастицы от температуры. Диэлектрическая проницаемость окружающей среды считается постоянной ($\epsilon_d > 0$). Рис.3,а демонстрирует спектральные особенности при низком уровне возбуждения – полосу выцветания плазмонного пика вблизи $\lambda = 525$ нм и пик межзонного перехода вблизи $\lambda = 475$ нм. К моменту времени 500 пс (от прохождения импульса накачки) дифференциальный сигнал практически полностью исчезает. При высоком уровне возбуждения (4.6 мДж/см²) спектры на рис.3,б существенно отличаются от спектров на рис.3,а: дифференциальное поглощение не исчезает даже при задержках, равных 500 пс; наблюдается достаточно сильное выцветание вблизи $\lambda = 475$ нм и сильное выцветание для длин волн, превышающих 600 нм. Рис.4 демонстрирует кинетику дифференциального поглощения на длинах волн 475 и 650 нм. На кинетических кривых (рис.4,а) наблюдаются осцилляции, связанные с возбуждением когерентного колебательного пакета [17, 18]. Этот вопрос находится за рамками обсуждаемых в настоящей работе вопросов. Форма кинетических кривых, представленных на рис.4, существенно зависит от плотности энергии возбуждения. При высоких плотностях выцветание на длине волны 475 нм происходит при временных задержках около 10–20 пс.

Фемтосекундный лазерный импульс на границе раздела боросиликатное стекло–вода в зависимости от энергии возбуждения приводил к образованию на поверхности стекла кавитационного пузыря или кавитационного пузыря и наноструктуры. Вероятность появления пузыря и образования структуры зависела от плотности энергии и от наличия в области перетяжки лазера микрочастиц

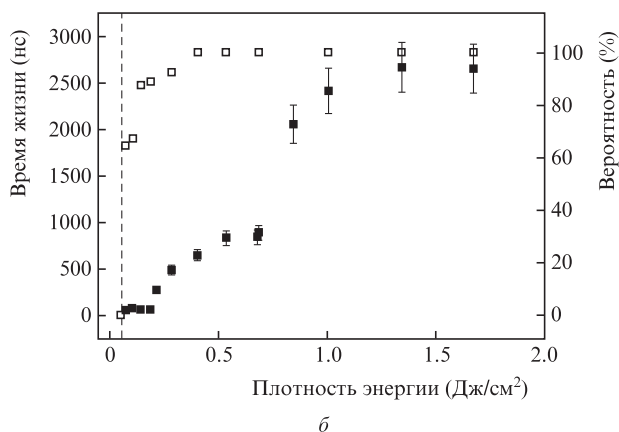
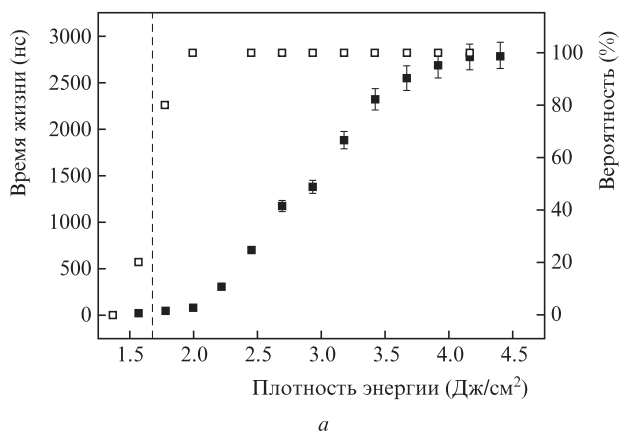


Рис.5. Времена жизни (■) и вероятности образования (□) кавитационного пузыря при облучении через микрочастицы SiO₂ (а) и Au/SiO₂ (б), лежащие на поверхности стекла.

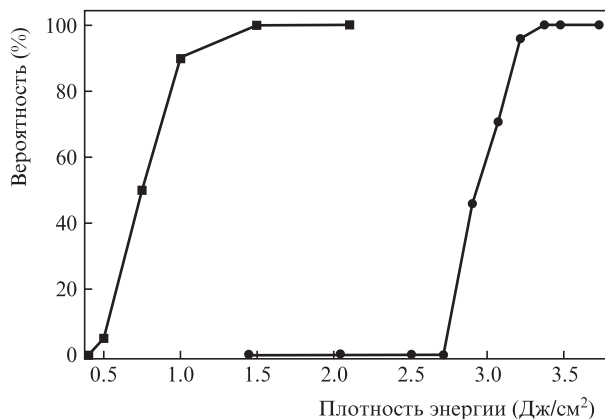


Рис.6. Зависимости от плотности энергии возбуждения вероятности образования отверстий на поверхности стекла при ее облучении через микрочастицы Au/SiO₂ (■) и SiO₂ (●).

Au/SiO₂. Наличие микрочастиц SiO₂ в фокальной области практически не влияло на вероятность образования пузыря. На рис.5 показаны зависимости вероятности образования пузыря от плотности энергии возбуждения. В качестве количественной характеристики приводится время жизни пузыря – время коллапса Рэлея T_c . Время жизни пузыря и вероятность его образования монотонно уменьшаются с уменьшением плотности энергии. Максимальный радиус пузыря R_{max} в рамках модели Рэлея связан с временем T_c соотношением

$$T_c = 0.915 R_{max} \sqrt{\frac{\rho}{p_{stat} - p_v}},$$

где $p_v = 2.33$ кПа – давление водяного пара при 20 °С; $p_{stat} = 100$ кПа – атмосферное давление; ρ – плотность воды. Порог образования пузыря существенно ниже при облучении через частицы Au/SiO₂ (рис.5,б), чем через частицы SiO₂ (рис.5,а). За порог образования пузыря принята плотность энергии, при которой вероятность образования пузыря равна 50%. Для частиц SiO₂ порог образования пузыря составил 1.7 Дж/см², а для частиц Au/SiO₂ – 0.06 Дж/см². Зависимости вероятности образования отверстия от плотности энергии возбуждения представлены на рис.6. Микрочастицы Au/SiO₂ понижают порог образования лунок на стекле, который достигается при плотности энергии 0.75 Дж/см², тогда как порог при наличии шариков SiO₂, равный 2.95 Дж/см², совпадает с порогом в отсутствие шариков (3 Дж/см²). Изображения отверстий, полученных на поверхности стекла, приведены на рис.7. Показаны отверстия с близкой глубиной лунки. Видно, что структурирование с использованием частиц Au/SiO₂ обеспечило меньшие поперечные размеры лунки и лучшее отношение глубины к ширине (z/y).

4. Обсуждение результатов

Наличие микрочастиц Au/SiO₂ в фокальной области объектива понижало порог образования кавитационного пузыря приблизительно в 30 раз, а порог структурирования стекла приблизительно в четыре раза. В то же время непокрытые золотом микрошарики SiO₂ практически не влияли на величину порога кавитации и структурирования поверхности. Расчеты с использованием теории Ми предсказывают усиление интенсивности ЭМ поля у поверхности микрошарика SiO₂ диаметром 0.5 мкм в четы-

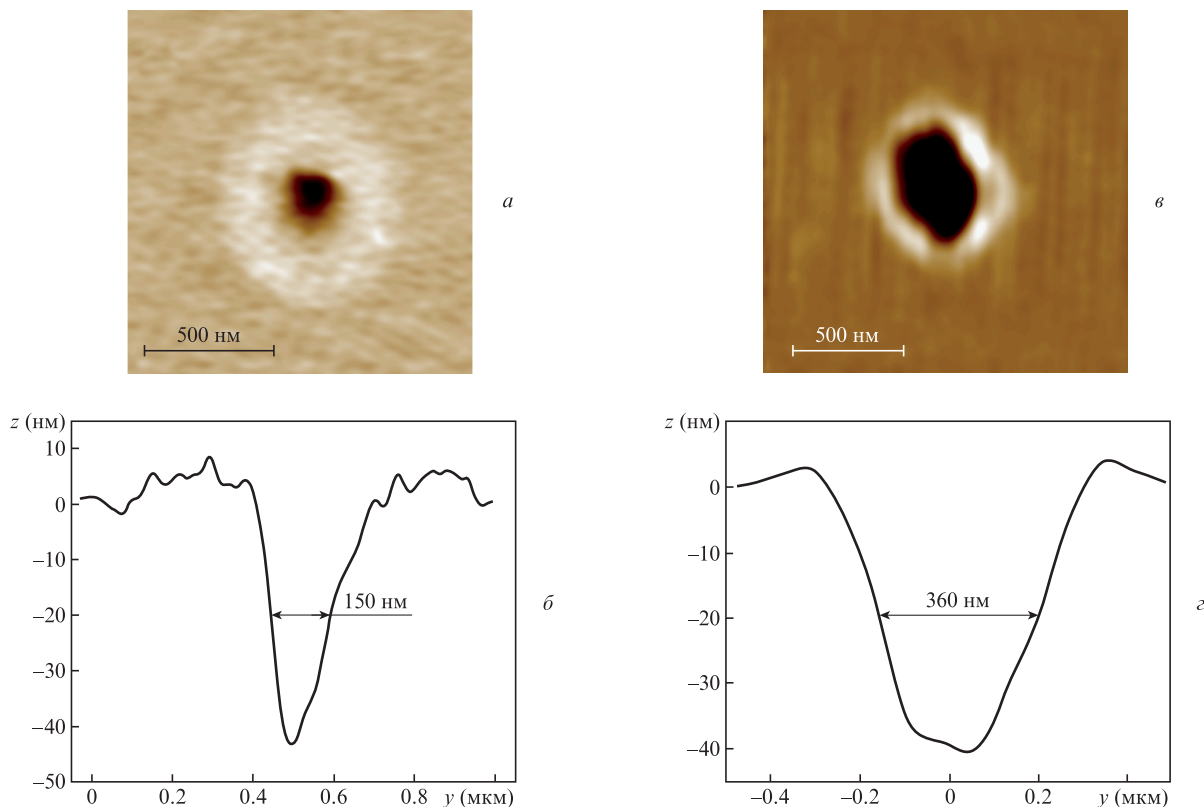


Рис.7. АСМ-изображения и сканированные профили отверстий на поверхности стекла, полученных с использованием микрошариков Au/SiO₂ при плотности энергии возбуждения 1.5 Дж/см² (а, б) и с использованием микрошариков SiO₂ при плотности энергии 3.8 Дж/см² (в, г).

ре раза для плоской волны и в 1.25 раза для волны, сфокусированной объективом микроскопа с углом сходимости, соответствующим числовой апертуре объектива 1.4. Кроме того, в схеме инвертированного микроскопа зона локального усиления интенсивности находится со стороны, противоположной контакту микрошарика SiO₂ со стеклом. Этим объясняется отсутствие влияния микрошарика на структурирование стекла. Порог структурирования поверхности в отсутствие шариков равен 3 Дж/см², а с микрошариками SiO₂ при возбуждении импульсом длительностью 50 фс соответствует интенсивности 5.8×10^{13} Вт/см². Если предположить, что структурирование связано с образованием плазмы, то давление обусловленное пробоем, можно оценить как

$$P = 0.1 \sqrt{\frac{\alpha}{2\alpha + 3}} ZI.$$

Здесь давление P выражено в кбар, $\alpha \sim 10^{-3}$ для импульса излучения длительностью 50 фс с длиной волны 780 нм, $Z = 2.6 \times 10^5$ г/см² для границы раздела вода–стекло, интенсивность I выражена в ГВт/см² [19, 20]. Давление P , равное 22 ГПа, превышает значение твердости стекла по Бринеллю – 600 кг/мм² (5.9 ГПа).

Для микросфер Au/SiO₂ теория Ми предсказывает 12-кратное усиление ЭМ поля по интенсивности, при этом область усиления поля также локализована со стороны, противоположной точке касания стекла с микрочастицей. В зоне контакта усиления поля практически не происходит. Однако, как показано выше, микрочастицы Au/SiO₂ существенно понижают порог структурирования стекла. Этот факт, по-видимому, связан скорее с эффектом импульсного разогрева нанослоя золота, скачками давления

и температуры, чем с усилением поля. Плазменная наночастица в данном случае выступает в качестве точечного абсорбера энергии с высоким сечением поглощения энергии.

Сечения экстинкции σ_{ext} , поглощения σ_{abs} , рассеяния σ_{scat} плазменной наночастицы можно представить через безразмерные сечения Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{scat} как $\sigma_{\text{ext}} = Q_{\text{ext}} \pi R^2$, $\sigma_{\text{abs}} = Q_{\text{abs}} \pi R^2$, $\sigma_{\text{scat}} = Q_{\text{scat}} \pi R^2$, где πR^2 – сечение плазменной наночастицы. Динамика релаксационных процессов в золотых наночастицах прослеживается по данным фемтосекундной спектроскопии коллоида (рис.3, 4). При низких плотностях энергии возбуждения 0.071 и 0.14 мДж/см² в рамках двухтемпературной модели [21] кинетические кривые 1 и 2 на рис.4,а интерпретируются как быстрый распад плазмонов с образованием неравновесных электронов в bsp-зоне проводимости с характерным временем не более длительности когерентного артефакта (термализация неравновесного электрона, изменение заселенности вблизи уровня Ферми, усиление перехода 5d–6sp и связанная с этим фаза роста поглощения вблизи $\lambda = 475$ нм с характерным временем около 100–200 фс). Далее происходит спад поглощения вблизи $\lambda = 475$ нм с характерным временем 4–7 пс при малой плотности возбуждения, который объясняется электрон-решеточной релаксацией. Увеличение плотности возбуждения влечет замедление электрон-решеточной релаксации. Эти данные находятся в согласии с существующими представлениями о релаксации плазмонов при низких уровнях энергии [22]. При плотностях энергии 2.3 и 4.6 мДж/см² наблюдаются существенные отклонения кривых затухания (кривые 6 и 7 на рис.4,б) и дифференциальных спектров (рис.3,б) от аналогичных кривых и спектров при низких энергиях возбуждения. Поскольку характерное время электрон-фонон-

ной релаксации T_{ep} близко к 10–20 пс при температуропроводности воды $\chi_{H_2O} = 1.6 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$, толщина разогретого слоя воды $d_{heat} = \sqrt{\chi T_{ep}} \approx 1.2\text{--}1.7 \text{ нм}$ (рис.4). Оценку температуры золотой наночастицы при плотностях энергии 2.3 и 4.6 мДж/см² можно сделать исходя из величин Q_{abs} (590 нм) = 0.38, плотность золота $\rho_{Au} = 19.3 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость золота $c_{Au} = 129 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, пренебрегая наличием разогретого слоя воды, поскольку $r_{AuNP} = 17 \text{ нм} \gg d_{heat}$. Эта оценка дает 487 и 674 К при температуре кипения 373 К и критической температуре воды 647 К. Таким образом, можно ожидать, что выцветание плазмонных пиков вблизи 475 и 650 нм при времени задержки более 10 пс обусловлено разогретым нанослоем воды. Образование слоя с измененной диэлектрической проницаемостью у поверхности Au-НЧ по типу ядро/оболочка смещает пик плазмонного резонанса. Этот сдвиг, как показывают оценки по теории Ми, объясняет появление выцветания в дифференциальных спектрах, что согласуется с опытными данными. Порог образования кавитационного пузыря вблизи частицы Au/SiO₂ равен 60 мДж/см² при длине волны возбуждения 780 нм и Q_{abs} (780 нм) = 0.13 для Au/SiO₂. Исходя из этих данных и данных о толщине слоя золота в микрошарике Au/SiO₂, можно оценить температуру, до которой разогревается золотая оболочка при достижении порога кавитации. Она составила 506 К. Учитывая приближенный характер оценок, можно считать, что температура 487 К (при которой проявляется выцветание вблизи $\lambda = 475 \text{ нм}$ при задержках более 10–20 пс) и температура 506 К (порог образования пузыря) совпадают. Отметим, что в качестве критерия начала кавитации при импульсном нагреве может быть выбрана температура, составляющая 0.9 от критической или 582 К [23], превышающая оценочные данные.

Порог образования лунок при облучении поверхности через частицы Au/SiO₂ близок к 0.75 Дж/см² (рис.7). С учетом температуры плавления золота 1336 К, температуры кипения 2983 К и удельной теплоты плавления 66.7 Дж/г, а также исходя из приведенных выше оценок сечения поглощения микрочастицы, температура золотой оболочки при данной плотности энергии должна быть 2615 К, что довольно близко к температуре кипения золота. Учитывая приблизительный характер оценки, можно предположить, что температура испарения золота может быть достигнута при значениях плотности энергии, использовавшихся для наноструктурирования. Импульсный характер разогрева золотого слоя частиц Au/SiO₂ за время ~10–20 пс является первопричиной образования лунки. Микрошарик Au/SiO₂ под действием возбуждающего импульса разрушается. В качестве конкретного механизма повреждения поверхности следует отметить ударные волны, развивающиеся при импульсном нагреве поглощающих частиц, давления в которых могут достигать ~100 ГПа [23, 24], превышая предел прочности стекла. Возможно также, что эффект повреждения обусловлен гидравлической струей при кавитации вокруг шарика, лежащего на поверхности стекла. Наконец, дополнительным источником повреждения может служить микровзрыв самой золотой оболочки при достижении ею температуры испарения золота [6].

Как видно из рис.7, структурирование с использованием частиц Au/SiO₂ ведет к уменьшению диаметра лунки при той же глубине по сравнению со случаем абляции стекла в отсутствие микрочастиц. Механизм такой лока-

лизации воздействия не вполне ясен, можно только предположить формирование струи жидкости, образующейся при схлопывании кавитационного пузыря вблизи поверхности стекла.

5. Заключение

В работе продемонстрирована лазерная кавитация вблизи частиц Au/SiO₂ диаметром 550 нм со слоем золота толщиной 44 нм под действием фемтосекундных лазерных импульсов, причем порог кавитации в 30 раз меньше, чем порог кавитации в воде или в воде с микросферами такого же радиуса. Структурирование стекла с использованием микрочастиц Au/SiO₂ также показало снижение порога почти в четыре раза по сравнению со структурированием с использованием микрочастиц без золотого покрытия. Как следует из расчетов, данные эффекты обусловлены сильным поглощением в микрочастицах Au/SiO₂, приводящим к резкому росту температуры (на сотни и тысячи кельвинов) со скачком давления, что и является первопричиной образования лунок в стекле. Описанный метод улучшает характеристическое отношение глубины лунки к ее диаметру.

- Royer P., Barchiesi D., Lerondel D., Bachelot R. *Phil. Trans. Royal Soc. London A*, **362**, 821 (2004).
- Plech A., Leiderer P., Boneberg J. *Laser Photon. Rev.*, **3** (5), 435 (2009).
- McLeod E., Arnold C.B. *Nature Nanotechnol.*, **3**, 413 (2008).
- Bityurin N., Afanasiev A., Bredikhin V., Agareva N., Pikulin A., Piyakov I., Shishkin B., Akhmedzhanov R. *Opt. Express*, **21** (18), 21485 (2013).
- Астафьев А.А., Шахов А.М., Саркисов О.М., Надточенко В.А. *Квантовая электроника*, **43** (4), 361 (2013).
- Letfullin R., Joenathan C., George T., Zahrkov V. *Nanomedicine*, **1** (4), 473 (2006).
- Shelaev I.V., Gostev F.E., Mamedov M.D., Sarkisov O.M., Nadtochenko V.A., Shuvalov V.A., Semenov A.Yu. *BBA-Bioenergetics*, **1797** (8), 1410 (2010).
- Kovalenko S.A., Dobryakov A.L., Ruthmann J., Ernsting N.P. *Phys. Rev. A*, **59**, 2369 (1999).
- Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. *Chem. Phys.*, **298**, 251 (2004).
- Zabetakis K., Ghann W.E., Kumar S., Daniel M.-C. *Gold Bull.*, **45**, 203 (2012).
- Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Randall Lee T. *Langmuir*, **18** (12), 4915 (2002).
- Duff D.G., Baiker A., Edwards P.P. *Langmuir*, **9**, 2301 (1993).
- <http://www.victoria.ac.nz/raman/book/codes.aspx>
- Le Ru E.C., Etchegoin P.G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* (Amsterdam: Elsevier, 2009).
- Parker S., Pelton M., Liu M., Guyot-Sionnest P., Scherer N. J. *Phys. Chem. C*, **111**, 116 (2007).
- Voisin C., Del Fatti N., Christofilos D., Vallee F. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2264 (2001).
- Gruebele M., Zewail A.H. *J. Chem. Phys.*, **98**, 883 (1993).
- Саркисов О.М., Уманский С.Я. *Ученые хранилища*, **70** (6), 515 (2001).
- Fabbro R., Fournier J., Ballard P., Devaux D., Virmont J. *J. Appl. Phys.*, **68**, 775 (1990).
- Yan Li, Shiliang Qu *Curr. Appl. Phys.*, **13** (7), 1292 (2013).
- Voisin C., Del Fatti N., Christofilos D., Vallee F. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2264 (2001).
- Aiboushev A., Gostev F., Shelaev I., Kostrov A., Kanaev A., Museur L., Traore M., Sarkisov O., Nadtochenko V. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12** (4), 631 (2013).
- Boulais E., Lachaine R., Meunier M. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9386 (2013).
- Boulais E., Lachaine R., Meunier M. *Nano Lett.*, **12** (9), 4763 (2012).