

# Повышение разрешающей способности метода наноструктурирования поверхности с помощью слоя коллоидных микрочастиц при воздействии фемтосекундного лазерного излучения

А.В.Афанасьев, В.И.Бредихин, А.В.Пикулин, И.Е.Иляков, Б.В.Шишкин,  
Р.А.Ахмеджанов, Н.Н.Митин, Е.Н.Горшкова, Н.М.Битюрин

*Экспериментально продемонстрировано, что, преобразуя несколько процентов энергии импульса основной частоты во вторую гармонику, можно получать структуры на поверхности с использованием шариков размером порядка длины волны второй гармоники. При этом для получения структур с помощью излучения только второй гармоники требуется значительно большая плотность энергии в импульсе, чем при бихроматическом воздействии. Получить структуры при облучении импульсами только основной частоты не удастся, поскольку излучение основной частоты системой шариков не фокусируется. Таким образом, использование бихроматических импульсов позволяет существенно увеличить плотность записи структур. Приведены теоретические расчеты, показывающие возможность дальнейшего улучшения плотности записи структур путем применения несферических микролинз меньшего размера из материала с большим показателем преломления.*

**Ключевые слова:** фемтосекундные импульсы, вторая гармоника, бихроматическое излучение, наноструктурирование поверхности, слой коллоидных частиц.

## 1. Введение

Создание наноструктурированных поверхностей вызывает большой интерес из-за возможности их применения в фотонике и биомедицине [1–3]. Оптические методы создания таких массивов структур уступают по детализации методам с применением электронных пучков, однако имеют неоспоримые преимущества при создании однотипных структур на больших площадях с использованием массивов упорядоченных наноразмерных элементов, выступающих в качестве фокусирующей системы [4–6]. Острая фокусировка излучения микросферами и низкие пороги лазерной модификации поверхности при хорошей локализации результирующих структур позволяют создавать упорядоченные наноструктуры с высокой плотностью записи, несмотря на эффекты перерасеяния излучения в массивах частиц [7–9].

В предшествующих работах [10–12] нами было представлено исследование наноструктурирования поверхности твердых тел при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов с помощью нанесенных на поверхность диэлектрических микрошариков. Было экспериментально продемонстрировано, что преобразование части энергии исходного фемтосекундного лазерного импульса во вторую гармонику с помощью нелинейного кристалла,

т.е. использование бихроматических импульсов, приводит к снижению порога лазерного наноструктурирования примерно в два раза и к уменьшению поперечных размеров элементарных структур, например абляционных кратеров в случае воздействия на полимеры. Радиус кратеров при воздействии бихроматических импульсов не превышал 100 нм и был на 30% меньше, чем при воздействии излучения основной частоты. В качестве образцов использовали полиметилметакрилат (ПММА) или стеклянные пластинки с нанесенными на них слоями полистирольных шариков диаметром 1 мкм.

Модификация поверхности (абляция, свеллинг) при интенсивностях выше  $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> происходит посредством ионизации. Нами показано, что излучение второй гармоники более эффективно при многофотонной ионизации, т.е. для создания затравочных электронов в зоне проводимости, в то время как излучение на основной частоте размножает исходные электроны с помощью ударной ионизации. Таким образом, вторая гармоника создает затравку для образования структур, а излучение основной частоты используется для энергетического воздействия.

На настоящем этапе работы нами было продолжено изучение наноструктурирования поверхности под действием бихроматических фемтосекундных лазерных импульсов с целью значительного увеличения плотности записи структур на единицу площади и оптимизации параметров структур по сравнению с полученными ранее. Локализация создаваемых микроструктур определяется областью воздействия второй гармоники, поэтому шарики, используемые в качестве микролинз, выбирались настолько маленькими, чтобы обеспечивать фокусировку на поверхности модифицируемого образца только излучения второй гармоники, не приводя к увеличению интенсивности излучения на основной частоте лазера. Нам удалось получить наноструктуры с использованием ша-

А.В.Афанасьев, В.И.Бредихин, А.В.Пикулин, И.Е.Иляков, Б.В.Шишкин, Р.А.Ахмеджанов, Н.М.Битюрин. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: ava@ufr.appl.sci-nnov.ru, bit@appl.sci-nnov.ru  
Н.Н.Митин, Е.Н.Горшкова. Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Россия, 603950 Н.Новгород, просп. Гагарина, 23; e-mail: mitiyay5@mail.ru

Поступила в редакцию 29 января 2015 г., после доработки – 13 февраля 2015 г.

риков диаметром 0.45 мкм, что позволило почти в пять раз увеличить плотность записи формируемых структур.

## 2. Нанесение слоя коллоидных частиц на поверхность твердого тела

Для получения большого массива упорядоченных структур на поверхности диэлектрика мы применяли диэлектрические прозрачные сферические микрочастицы, которые выступали в качестве микролинз для фокусировки лазерного излучения (рис.1). Слои микрочастиц наносятся непосредственно на структурируемую подложку.

Формированию коллоидных кристаллов уделялось достаточно большое внимание еще начиная с работ Ленгмюра [13], в которых рассматривалось влияние взаимодействия между коллоидными частицами в растворах и в осажденном состоянии на формирование качественных коллоидных кристаллов. В настоящее время разработаны десятки методов нанесения слоев частиц из растворов на поверхность, в основе многих из них лежит метод Ленгмюра–Блоджетт. При этом возникают упорядоченные массивы частиц [14, 15], которые используются в качестве микроскопических фокусирующих элементов, что под действием лазерного излучения высокой интенсивности приводит к формированию упорядоченных поверхностных структур с масштабами, меньшими дифракционного предела. Традиционно для этих целей выбираются прозрачные диэлектрические микросферы, осаждаемые на диэлектрические, в том числе полимерные, подложки. Сходные с представленными нами частицы и типы подложек использовались в [16], где удалось нанести полистироловые и стеклянные шарики на полимерные подложки лишь с плотностями на уровне сотен тысяч частиц на квадратный сантиметр, что оказывается недостаточным для создания структур с субмикронным периодом.

Уменьшение диаметра наносимых на поверхность подложки микрошариков более чем в два раза (в предыдущей работе нами использовались шарики диаметром  $\sim 1$  мкм), существенно увеличивает сложность создания качественных структур на поверхности.

В эксперименте полистирольные (ПС) шарики диаметром  $\sim 0.45$  мкм и со средним отклонением диаметра не более 0.06 мкм были нанесены на ПММА (органическое стекло АКРИМА 72 толщиной 1.5 мм). Суспензия с выбранной концентрацией микрошариков была приготовлена таким образом, что после высыхания капли на гори-

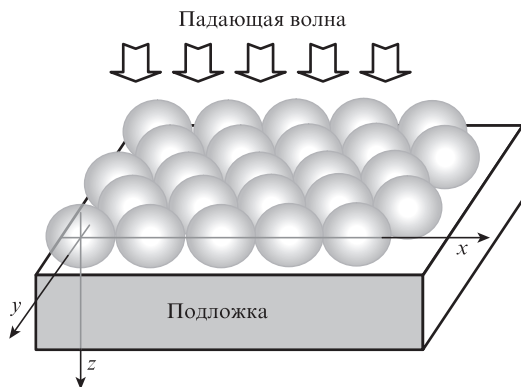


Рис.1. Плотнупакованная структура микрошариков на поверхности подложки. Указанная декартова система координат используется в дальнейшем изложении.

зонтальной подложке образовывался монослой. В результате этой операции получались плотноупакованные слои с гексагональной симметрией. Дефекты структуры таких слоев и размеры доменов определяются дисперсией размеров шариков. Каждый из плотноупакованных доменов состоял из сотен микрочастиц (рис.2).

Сложность создания структур на поверхности связана с тем, что растворителем в коллоидных растворах часто (как и в нашем случае) является вода (ее преимущество заключается в большой диэлектрической проницаемости), а полимеры, как правило, гидрофобны. При этом трудность нанесения возрастает с уменьшением размеров шариков. В настоящей работе для получения слоев микрочастиц на поверхности ПММА мы пошли по пути приготовления взвеси частиц в сложном растворителе (лиофильный растворитель (этанол) – вода) непосредственно на поверхности полимера. С одной стороны, это уменьшало диэлектрическую проницаемость растворителя, что увеличивало вероятность паразитной коагуляции частиц, но, с другой стороны, это же увеличивало смачиваемость поверхности подложки. Одновременность указанных процессов и малое время высыхания капли снижают отрицательное влияние гидрофобности ПММА. Оптимизируя состав растворителя, удается получить на полимере слои микрочастиц достаточного качества для проведения экспериментов по лазерному облучению. Для этого на подложку сначала наносится капля этанола, которая вследствие высокой смачиваемости растекается по поверхности, затем на слой этанола наносится капля водной суспензии ПС шариков необходимой концентрации ( $\sim 0.1$  масс.%). Капля водной суспензии растекается по поверхности спиртовой капли и после высыхания в лабораторных условиях оставляет на подложке коллоидное покрытие из ПС шариков.

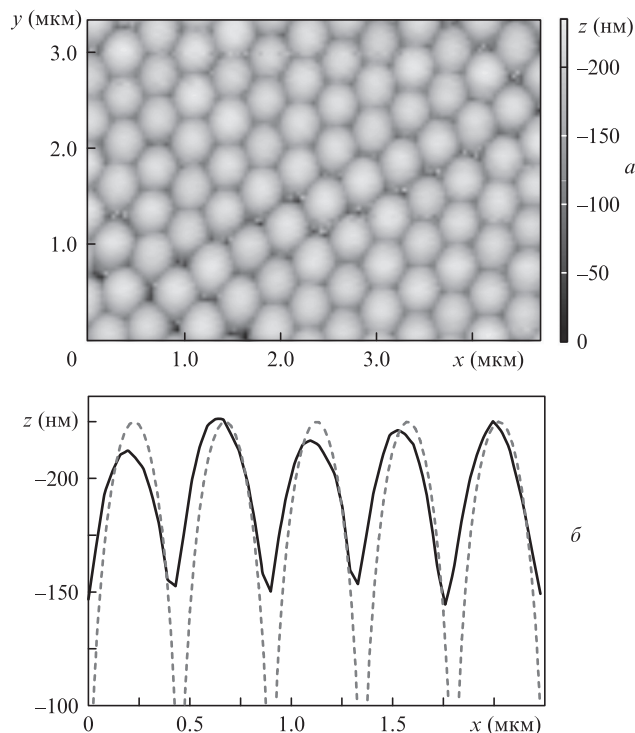


Рис.2. Изображение плотноупакованной структуры ПС шариков диаметром 0.45 мкм на поверхности ПММА, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа (а), а также профиль структуры шариков (сплошная линия) и идеальных соприкасающихся сфер диаметром 0.45 мкм (штриховая линия) (б).

Для визуализации и контроля качества структуры из микрошариков использовался сканирующий зондовый микроскоп NT MDT Solver Pro, работающий в полуконтактном режиме.

При лазерном облучении каждая из микрочастиц слоя создает область локального усиления лазерного поля непосредственно под собой внутри подложки. В результате возможно формирование на подложке периодических структур. Однако при этом шарики не являются отдельными независимыми микролинзами в плотноупакованном массиве. Здесь могут иметь существенное влияние эффекты перераспределения излучения между соседними микрочастицами, а также могут проявляться различные коллективные эффекты [12]. Обнаружение и изучение таких явлений необходимо для эффективного использования массивов микрошариков в качестве ближнепольных фокусирующих устройств в задачах наноструктурирования.

Для оптимизации характеристик микроструктур, получаемых на поверхности, были проведены расчеты распределений квадрата модуля электрического поля  $|E|^2$  вблизи конфигураций ПС шариков диаметром  $\sim 0.5$  мкм на подложке. Расчеты проводились для случаев облучения плоской монохроматической волной на длинах волн 800 нм (основная частота титан-сапфирового лазера) и 400 нм (вторая гармоника). Результаты расчетов, изложенные в [11], показывают, что для второй гармоники вблизи поверхности подложки имеется область существенного усиления квадрата модуля электрического поля (максимумы), в то время как излучение основной частоты таких экстремумов не имеет. Вместе с тем излучение на длине волны 800 нм проходит через слой шариков, воздействуя относительно равномерно на модифицируемый диэлектрик.

Для расчета применялся метод конечных разностей во временной области (FDTD) с шагом численного построения 2 нм. Для моделирования бесконечного монослоя микрошариков применялись периодические граничные условия по направлениям  $x$  и  $y$ .

### 3. Воздействие фемтосекундных лазерных импульсов

Экспериментальная схема воздействия фемтосекундных лазерных импульсов на приготовленные образцы осталась без изменений и представлена в работах [10, 11], где описаны принцип функционирования элементов и особенности построения оптической схемы в применении к коротким фемтосекундным импульсам.

Фемтосекундный лазерный комплекс Spitfire Pro генерировал импульсы излучения на основной частоте (ОЧ) с длиной волны 800 нм. Ширина автокорреляционной функции составляла 72 фс (измерена одноимпульсным автокоррелятором SSA), что в предположении гауссовой огибающей соответствует длительности импульса 50 фс. В сходящемся пучке после линзы с фокусным расстоянием 15 см в тонком (толщиной 100 мкм) кристалле ВВО происходила генерация второй гармоники (ВГ). Обоснование выбора данной схемы для получения бихроматического излучения представлено в работе [17]. При таком расположении кристалла относительно линзы достигается минимальный временной сдвиг между импульсами ОЧ и ВГ, по оценкам не превышающий единиц фемтосекунд, что значительно меньше длительностей импульсов. При облучении использовались одиночные бихроматические (ОЧ + ВГ)

лазерные импульсы. Эффективность генерации второй гармоники составляла 7% (по соотношению энергий импульсов на двух длинах волн). Шарики диаметром 0.45 мкм отлетали от поверхности ПММА, оставляя гладкие области (без остатков шариков) только при совместном воздействии ОЧ и ВГ в диапазоне интенсивностей 5–12 ТВт/см<sup>2</sup> (интенсивность второй гармоники 0.7–1.7 ТВт/см<sup>2</sup>), что значительно превышает порог отлета микронных шариков при использовании аналогичных лазерных пучков. Лишь при интенсивности бихроматического импульса 8–10 ТВт/см<sup>2</sup> при таком воздействии было возможно детектировать при помощи сканирующего зондового микроскопа поверхностные структуры, соответствующие предшествовавшему расположению шариков и не являющиеся остатками шариков. Результат воздействия фемтосекундного лазерного импульса на ПММА представлен на рис.3. При воздействии импульсов только одной второй гармоники или только основной частоты не представлялось возможным детектировать структуры, поскольку либо не отлетали шарики, т.е. не формировались гладкие области, свободные от шариков (во всем рабочем диапазоне интенсивностей излучения второй гармоники и при малых интенсивностях излучения первой гармоники), либо после воздействия лазерным импульсом на основной частоте при больших интенсивностях (более 12 ТВт/см<sup>2</sup>) при детектировании поверхности с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) обнаруживалось её «желеобразное» покрытие, что соответствует разрушению шариков.

Трудность была и в том, что при последовательном облучении близко расположенных (на расстоянии 0.5–1 мм) областей образца оказывалось, что к следующей точке поле покрытия шариками уже было разрушено и возмущено по высоте предыдущим лазерным импульсом. При этом в такой возмущенной области шарики отлетали при

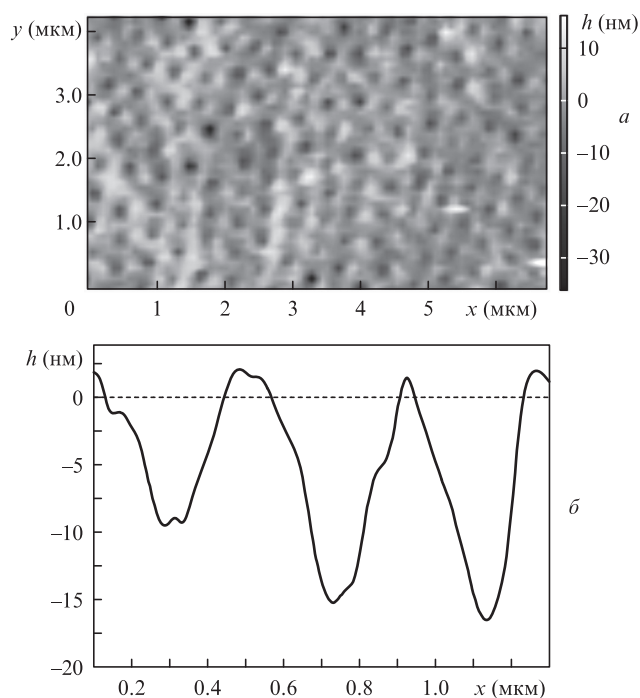


Рис.3. Абляционные структуры, сформированные на поверхности ПММА при воздействии одного бихроматического фемтосекундного импульса с использованием слоя микрошариков диаметром 0.45 мкм (а), а также сечение поверхности образца плоскостью  $xz$  – распределение высот  $h$  над плоскостью подложки (б). Пунктиром отмечен средний уровень высоты подложки.

существенно меньшей (в 2–3 раза) пороговой мощности воздействия, но при этом никаких поверхностных структур не возникало. Возмущенная и невозмущенная поверхности, на которых располагался монослой микрошариков, визуально различались оттенками цвета. Только при воздействии на области, расстояния между которыми были более 5 мкм, удавалось получать качественные поверхностные структуры.

Наилучшее и высококачественное изображение поверхностных структур с помощью АСМ получалось при использовании контактного режима сканирования. Было обнаружено, что на поверхности в местах, соответствующих исходному расположению микрошариков диаметром 0.45 мкм, сформировались абляционные кратеры (рис.3).

В результате обработки 50 различных профилей поверхности после воздействия бихроматических лазерных импульсов с пиковой интенсивностью  $\sim 8$  ТВт/см<sup>2</sup> были получены следующие статистические параметры сформировавшихся структур: глубина  $11.5 \pm 2.8$  нм, диаметр структур, определяемый на половине глубины,  $169 \pm 20$  нм. Результаты статистической обработки представлены на рис.4.

Таким образом, с использованием бихроматических фемтосекундных лазерных импульсов можно получать структуры на поверхности с помощью шариков размером порядка длины волны излучения второй гармоники, когда вторая гармоника создает затравку структуры, а основная частота используется для энергетического воздействия. При этом фокусировка излучения основной частоты не требуется.

#### 4. Обсуждение механизма генерации затравочных электронов

Ранее нами предполагалось, что при ионизации материала подложки на стадии создания затравочных электронов основную роль играет излучение второй гармоники.

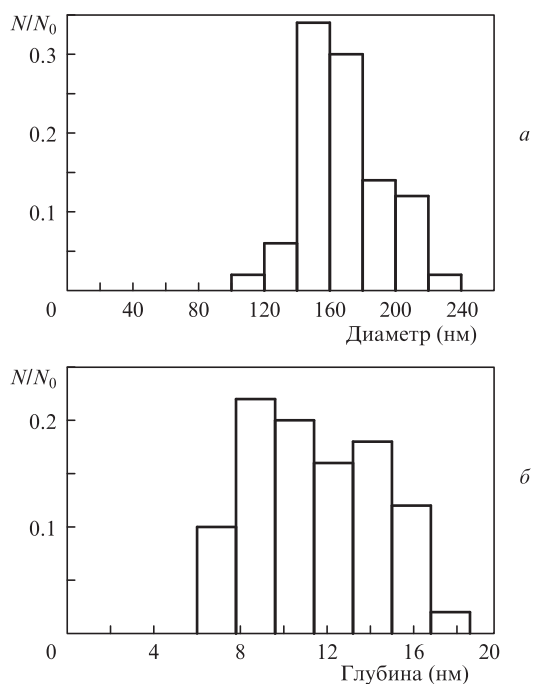


Рис.4. Результаты статистической обработки данных о диаметре (а) и максимальной глубине (б) абляционных кратеров в ПММА из анализа 50 пространственных профилей.

ки. Действительно, при двухфотонном поглощении квантов на длине волны второй гармоники электрон переходит в зону проводимости. Однако используемые подложки из ПММА содержат метилметакрилат, имеющий полосу поглощения вблизи длины волны 266 нм, что соответствует по энергии трем квантам излучения на ОЧ. Таким образом, возможно как двухфотонное поглощение двух квантов ВГ, так и двухфотонное поглощение ОЧ+ВГ, что также может приводить к генерации затравочных электронов. Эти два механизма определяли пространственную локализацию создаваемой в дальнейшем структуры, задаваемую минимальными размерами фокальных пятен взаимодействующих гармоник, а значит, размером фокального пятна ВГ, как было показано ранее в теоретических расчетах. В дальнейшем ОЧ приводит к увеличению числа свободных электронов путем ударной ионизации. Для разделения механизмов создания затравочных электронов предлагается использовать оптическую схему, позволяющую задерживать лазерные импульсы ОЧ и ВГ друг относительно друга. При этом ожидается, что при их пространственном совпадении будут действовать оба механизма, а при воздействии сначала только импульса второй гармоники (при задержанной первой) механизм создания электронов за счет двухфотонного поглощения ОЧ+ВГ заметно ослабнет. Подобные эксперименты позволяют лучше понять природу происходящих при наноструктурировании поверхности процессов. Создание необходимой оптической установки планируется в ближайшем будущем.

#### 5. Теоретическое развитие методов увеличения плотности записи наноструктур

Возможность дальнейшего увеличения плотности записи наноструктур на поверхности подложки методом лазерной ближнепольной наночастичной литографии исследовалась теоретически. Показано, что уменьшение диаметра шариков с показателем преломления 1.4–1.6 (кварц, полистирол и др.) до диаметра, меньшего длины волны, практически приводит к исчезновению фокусировки поля за шариками. Попытка уменьшения размера шариков с одновременным увеличением показателя преломления влечет за собой переход основного максимума поля внутрь шарика, что также затрудняет использование систем таких микрочастиц для наноструктурирования поверхности. Показано, что данная проблема может быть решена путем использования массивов не сферических, а сфероидальных частиц. Сплюснутая форма сфероидальной микролинзы уменьшает негативное влияние абберрационных эффектов и позволяет получить выраженный максимум поля на границе частицы и подложки даже в случае микролинз с большим показателем преломления (например, сфероиды из диоксида титана) и диаметром, меньшим длины волны. В результате можно добиться дальнейшего увеличения плотности записи наноструктур.

На рис.5 представлены рассчитанные методом FDTD распределения квадрата модуля амплитуды электрического поля, образующиеся вблизи плотноупакованных массивов сфероидов и шариков из  $\text{TiO}_2$  на подложках из ПММА при их облучении на длинах волн 400 и 800 нм. Диаметр шариков и сфероидов 300 нм, высота сфероидов 155 нм. Падающая волна линейно поляризована вдоль оси  $x$ . Показатели преломления  $\text{TiO}_2$  составляют 3.0 ( $\lambda =$

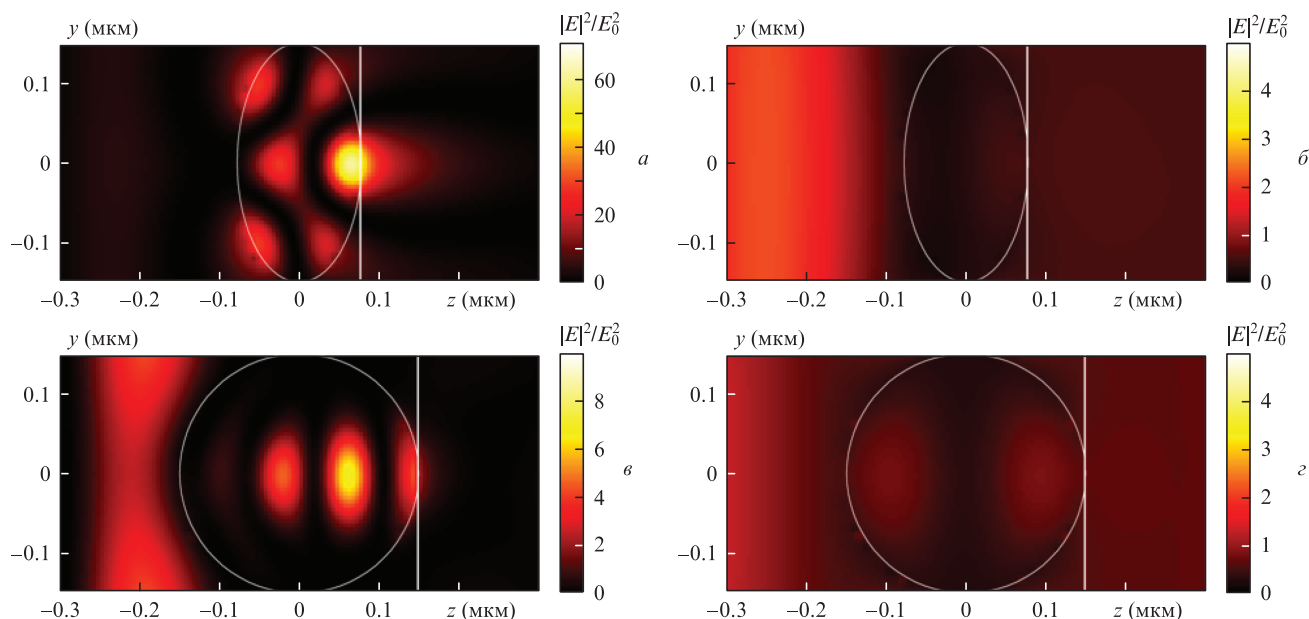


Рис.5. Рассчитанные методом FDTD распределения квадрата модуля амплитуды электрического поля, образующиеся вблизи плотнотупакованных массивов сферидов (а, б) и шариков (в, з) из  $\text{TiO}_2$  на подложках из ПММА при воздействии на них падающего по нормали к подложке излучения с длинами волн 400 (а, в) и 800 нм (б, з).

400 нм) и 2.6 ( $\lambda = 800$  нм), ПММА – 1.5 ( $\lambda = 400$  нм) и 1.49 ( $\lambda = 800$  нм).

Как видно из рис.5, сфериды хорошо фокусируют излучение второй гармоники вблизи поверхности подложки, в то время как излучение основной частоты не фокусируется такой системой частиц. Отметим также, что использование шариков из диоксида титана неэффективно, потому что излучение фокусируется внутри них. Шарики такого размера из полистирола не фокусируют излучение второй гармоники.

## 6. Заключение

Разработан и реализован метод нанесения микрочастиц диаметром менее 0.5 мкм на гидрофобные полимерные подложки.

Методом структурирования поверхности при совместном воздействии основной частоты и второй гармоники фемтосекундного лазера через массив упорядоченных микролинз удалось увеличить плотность записи структур (примерно в пять раз) путем применения микролинз диаметром 0.45 мкм, не фокусирующих излучение лазера на основной частоте.

Проведены теоретические расчеты, показывающие возможности дальнейшего улучшения характеристик отдельно взятой структуры и повышения разрешения путем применения несферических микролинз с большим коэффициентом преломления.

Предложены механизмы формирования поверхностных наноструктур при лазерном воздействии, а также методы экспериментального выявления вкладов различных механизмов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №13 «Экстремальные световые поля и их приложения». Работа поддержана РФФИ (гранты №12-02-01075-а,

13-02-97075-а povolzhe, 13-02-12433-офи\_m2), а также программой Президиума РАН №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

- Rosei F. *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S1373 (2004).
- Chong T.C., Hong M.H., Shi L.P. *Laser Photonics Rev.*, **4** (1), 123 (2010).
- Luong-Van E., Rodriguez I., Low Hong Yee, Elmouelhi N., Lowenhaupt B., Natarajan S., Lim Chee Tiong, Prajapati R., Vyakarnam M., Cooper K. *J. Mater. Res.*, **28** (2), 165 (2013).
- Hasegawa H., Ikawa T., Tschimori M., Watanabe O., Kawata Y. *Macromolecules*, **34** (21), 7471 (2001).
- Münzer H.J., Mosbacher M., Bertsch M., Zimmermann J., Leiderer P., Boneberg J. *J. Microsc.*, **202** (1), 129 (2001).
- Langer G., Brodoceanu D., Bäuerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (26), 261104 (2006).
- Pikulin A., Bityurin N., Langer G., Brodoceanu D., Bäuerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (19), 191106 (2007).
- Wang Z.B., Guo W., Luk'yanchuk B., Whitehead D.J., Li L., Liu Z. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **3**, 14 (2008).
- Arnold N. *Appl. Phys. A*, **92** (4), 1005 (2008).
- Bityurin N., Afanasiev A., Bredikhin V., Alexandrov A., Agareva N., Pikulin A., Ilyakov I., Shishkin B., Akhmedzhanov R. *Opt. Express*, **21**, 21485 (2013).
- Битюрин Н.М., Афанасьев А.В., Бредихин В.И., Пикулин А.В., Иляков И.Е., Шишкин Б.В., Ахмеджанов Р.А., Горшкова Е.Н. *Квантовая электроника*, **44** (6), 556 (2014).
- Pikulin A., Afanasiev A., Agareva N., Alexandrov A.P., Bredikhin V., Bityurin N. *Opt. Express*, **20**, 9052 (2012).
- Langmuir I.J. *J. Chem. Phys.*, **6**, 873 (1938).
- Innocenzi P., Mafatti L., Falcaro P. *Water Droplets to Nanotechnology: A Journey Through Self-Assembly* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013).
- Evaporative Self-Assembly of Ordered Complex Structures*. Ed. by Lin Ziqyn (Singapore: World Scientific, 2012).
- Fourrier T., Schrems G., Mühlberger T., Heitz J., Arnold N., Bäuerle D., Mosbacher M., Boneberg J., Leiderer P. *Appl. Phys. A*, **72**, 1 (2001).
- Ахмеджанов Р.А., Иляков И.Е., Миронов В.А., Суворов Е.В., Фадеев Д.А., Шишкин Б.В. *ЖЭТФ*, **136** (3), 431 (2009).