НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА И ФОРМИРОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ МИКРОСТРУКТУР ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

[1)]В.А. Воробьев, [2)]В.С. Макин, [1)]Чунле Гуо
[1)]Институт Оптики Рочестерского университета, Нью Йорк 14627,США
[2)]ФГУП НИИКИ ОЭП Ленинградская обл. г.Сосновый Бор, 188540, Россия

Экспериментально исследовано явление микро- и наноструктурирования поверхности вольфрама под действием серии импульсов лазерного излучения с λ=800 нм и τ=66 фс. Показано, что образуются регулярные резонансные периодические структуры с двумя характерными пространственными масштабами 500 нм и 30 нм, формирующиеся по поляритонному механизму. Объяснено образование структур с масштабом 30 нм. Обсуждаются результаты и причины сильного изменения эффективной поглощательной способности поверхности.

Известно об эффекте наноструктурирования поверхности металла под действием импульсов фемтосекундного излучения. В работе рассмотрены особенности микро- и наноструктурирования поверхности вольфрама под действием серии импульсов фемтосекундного излучения (λ=800нм, τ=66 фс).

На рис.1 приведены характерные области разрушения поверхности вольфрама под действием серии импульсов излучения, для плотности энергии Q=0.17 Дж/см^2, N=2000. Здесь N – количество импульсов воздействующего излучения. На рис. 1а видны периодические микроструктуры, с характерным масштабом порядка $d \sim \lambda \approx 500$ нм, формирование которых связано с интерференцией падающего излучения с поверхностными плазмонами, а на рис.1б – виден периодический рельеф с характерным масштабом 30 нм, ранее не наблюдавшийся в экспериментах с металлами. Хотя основные параметры периодического микрорельефа (период, ориентация по отношению к вектору поляризации падающего излучения) совпадают с предсказываемыми поляритонной моделью, есть определенные трудности в выполнении условий существования ПП на границе вольфрам-воздух. Определим условия существования поверхностных плазмонов для границы раздела вольфрам-воздух на длине волны воздействующего излучения λ [1]:

$$\mathrm{Re}\ \varepsilon(\lambda=0.8\text{мкм}) < -1 \qquad (1)$$

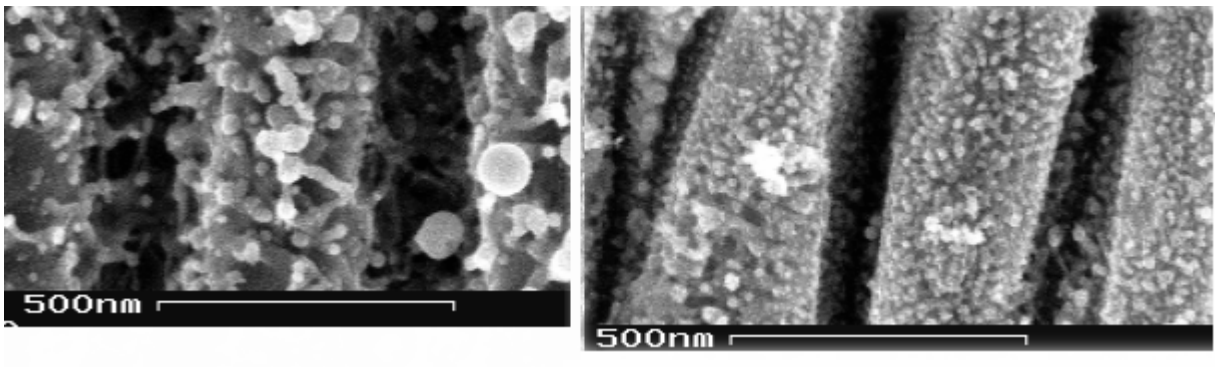
Из формулы (1) и данных таблицы 1 видно, что на длине волны лазерного излучения условие существования ПП для границы раздела вольфрам-воздух

Таблица 1 спектральной зависимости оптических постоянных вольфрама [2].

λ, мкм	$-\varepsilon_1$	ε_2	n	k
1,06	3.25	2.1	3.00	3.5
0,827	-4.33	1.94	3.48	2.79
0,62	-4.61	2.08	3.6	2.89

не выполняется. Следовательно, для этой границы раздела поверхностные плазмоны (ПП) не должны существовать и возбуждаться. Однако экспериментальные результаты по формированию лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ППС) прямо указывают на возбуждение ПП и их интерференцию с падающей волной.

Возникает вопрос, какие же дополнительные обстоятельства могут обеспечить условия существования ПП? Во-первых, при значительном отрыве электронной температуры от фононной в двухтемпературной модели может, в многополостной



модели оптических

Рис.1. Характерная область поверхности вольфрама, облученная фемтосекундными импульсами с Q= 0.44 Дж/см^2 а) центральная ; б) периферийная область.

свойств металла, произойти перераспределение концентрации электронов по двум зонам,так что изменится эффективная результирующая плазменная частота металла. Действительно, вольфрам принадлежит к группе хрома, с шестью валентными электронами в атомах этих металлов. Его поверхность Ферми состоит из замкнутых полостей (фигур) четырех типов. Каждый тип полостей, или «листов» поверхностей Ферми вносит свою долю в суммарную плазменную частоту, которая, таким образом, определяется группами носителей тока с разными микрохарактеристиками [3]. Полосы межполостных переходов металлах группы хрома наиболее широка для вольфрама, а переходы в вольфраме начинаются с энергий порядка 1 эВ. Отличие величины ε_1 от -1 не столь значительно для λ=0.8 мкм, что с учетом указанных обстоятельств может привести к выполнению соотношения (1) за счет разогрева поверхности высокоинтенсивным лазерным излучением. Вторая возможность заключается в наличии в составе естественных покровных окислов вольфрама соединений с кислородом различной валентности, в частности , WO_2, обладающий металлическими свойствами (металлический окисел) [4]. Свойства таких окислов зависят от стехиометрии, но недостаточно изучены. Наличие металлических окислов на вольфраме было также косвенно подтверждено в наших экспериментах с излучением λ=10,6 мкм [5].

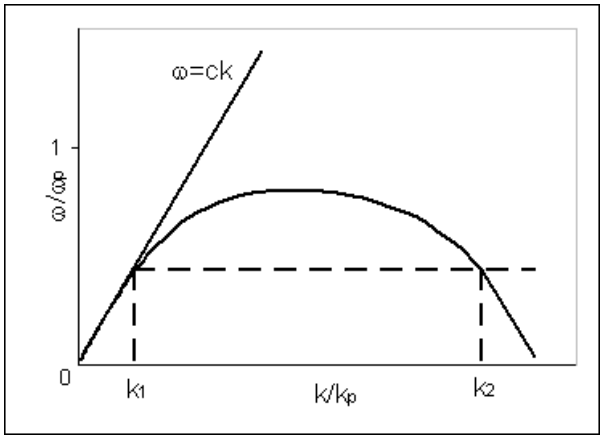


Рис.2. Типичная дисперсионная кривая поверхностных плазмон-поляритонов плоской модельной слоистой структуры металл-окисел металла с Re$\varepsilon(\omega) \leq$ -1-воздух [6].

Как показали результаты модельных расчетов дисперсионного соотношения для ПП в среде с экспоненциально изменяющейся диэлектрической проницаемостью металла [6] или в слоистой среде в случае, если на поверхности металла выполняется соотношение Re $\varepsilon(\omega) \sim -1$, дисперсионная зависимость имеет вид кривой с максимумом, с восходящей и ниспадающей ветвями, см. Рис.2. Для ниспадающей ветви с отрицательной дисперсией характерные большие значения волновых чисел, $k_{s2} \sim (10 - 10^2)\ k_0$. В модели экспоненциального изменения диэлектрической проницаемости вглубь металла волновое число для ниспадающей ветви может быть записано в виде [7]:

$$k_{s2} = [\varepsilon_1/(|\varepsilon_1|^2 - 1)]\ 1/s \quad , \qquad (2)$$

где ε_1– действительная часть диэлектрической проницаемости металлического окисла на поверхности металла, s- характерный пространственный масштаб изменения диэлектрической проницаемости. При нормальном падении излучения волновое число решетки, сформированной за счет интерференции поверхностных плазмонов с падающей волной, есть $g = k_{s2}$. Подставляя в выражение (2) значения $\varepsilon_1 = -0.8$ и s= 10 нм, получим величину периода мелкомасштабной решетки $d_2 = 2\pi / k_{s2} = 28$ нм. Заметим, что при воздействии серии фс импульсов лазерного излучения с плотностями мощности $q \leq 10^{12}$ Вт/см^2 часть металла испаряется, окисляется в атмосфере воздуха и осаждается на поверхности W в виде тонкой окисной пленки нестехиометрического состава и пони-женной валентности металла (за счет обеднения приповерхностного слоя W кислородом).

В качестве исходных неровностей рельефа поверхности для возбуждения волн с отрицательной дисперсией (волны в левой среде [5]) с большими величинами k_s

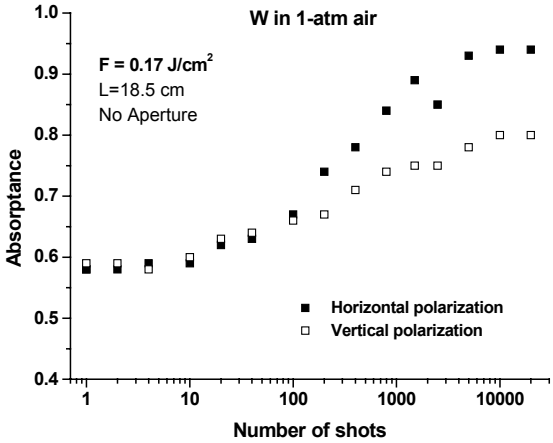


Рис.3. Зависимость эффективной поглощательной способности поверхности вольфрама от количества облучающих импульсов N. Q= 0.17 Дж/см^2

дополнительно следует рассматривать характерные пространственные масштабы s~ 10 нм. Источниками возбуждения этих поверхностных плазмонов являются нанорельеф поверхности и наночастицы материала, образующиеся на начальных стадиях наноструктурирования поверхности. Резонансные нанорешетки, сформированные при их интерференции с падающим излучением, обеспечивают дополнительный канал поглощения падающего лазерного излучения, при возбуждении ПП и их диссипации в металле. ПП в левой среде, возбуждаемые объемным излучением, обладают большими коэффициентами затухания [6]. Нагретая поверхность наноструктурированного W обладает дополнительным каналом для излучения, через трансформацию ПП на нанорешетках.

Таким образом, ПП с большими волновыми векторами приводят к формированию мелкомасштабного упорядоченного нанорельефа на поверхности W и создают дополнительный канал увеличения эффективной поглощательной способности ($A_{эфф}$) его поверхности. Согласно принципу Кирхгофа, за счет этого рельефа дополнительно увеличивается и излучательная способность поверхности W.

Таблица 2. Зависимость периода ППС в различных областях зоны облучения поверхности W с Q=0.44 J/cm^2 на воздухе (нормальное падение излучения).

	Период ППС, мкм	
Число импульсов	Центральная область	Периферийная область
40	0.56	-
100	-	-
200	0.51	-
400	0.50	0.46
800	0.47	0.48

Обычно период микроструктур, образующихся при воздействии лазерного излучения на металлы в рамках поляритонной модели, имеет вполне определенную величину (здесь мы не рассматриваем угловую зависимость и считаем, что свет падает по нормали к поверхности), определяемую дисперсией ПП [7]. Особенностью рассматриваемого случая является обнаружение плавного изменения периода структур d на поверхности, от значений, практически равных длине волны воздействующего излучения λ ($d=\lambda/\eta$), до величин $d\sim(0.5\text{-}0.7)\ \lambda$ (что соответствует величине $\eta \approx 2$ – уменьшению фазовой скорости поверхностного плазмона почти в два раза по сравнению с исходной поверхностью). Изучение величины периода микрорельефа показало его хорошую корреляцию со степенью наноструктурированности поверхности. Поэтому мы связываем изменение величины η с изменениями поверхностного слоя металла, который, видимо, должен описываться уже не диэлектрической проницаемостью, а основываться на рассмотрении набора металлических наноструктур различной формы, в первом приближении, невзаимодействующих [8]. Заметим, что рассматриваемая наноструктурированная поверхность существенно отличается от наноструктурированных поверхностей металлов, получаемых путем пластической деформации [9] – при этом существенно уменьшается характерный размер зерна, изменяются механические и электрические свойства.

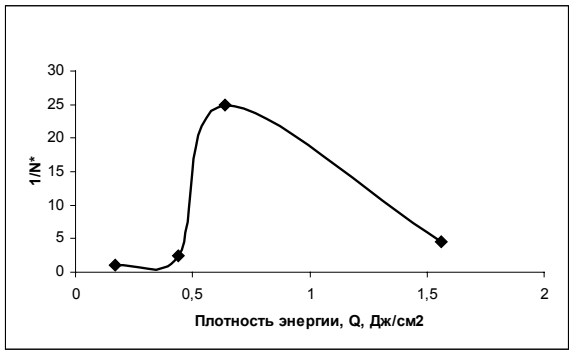
Отметим, что в величине η содержится информация об усредненных оптических свойствах поверхностного слоя. Измерение комплексной величины волнового числа ПП рассматривалось как метод определения оптических свойств поверхности металла [10], наряду с измерениями поглощательной способности поверхности.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость величины $A_{эфф}$ вольфрама, подвергающегося воздействию серии импульсов фемтосекундного излучения в атмосфере воздуха. По аналогии с воздействием фс излучения на Au и Pt, наблюдаются сильные изменения исходной величины A за счет ее микро и наноструктурирования:

Наноструктурирование, идущее на начальном этапе воздействия излучения (N~110, Q=0.17 Дж/см^2), обеспечивает максимальный рост поглощательной способности порядка 0.14. Максимальный вклад, даваемый резонансными микроструктурами, можно оценить как 0.17, см. график рис.3. Остальной прирост, порядка (0.06 – 0.1)

видимо, приходится на поглощение за счет многократных переотражений в поверхностном слое. При этом процессы структурирования поверхности с двумя существенно различными пространственными масштабами не являются независимыми. Действительно, образование наноструктур обеспечивает наличие локальных центров, на которых осуществляется рассеяние лазерного излучения, в том числе в цилиндрические поверхностные плазмоны и диссипация энергии последних в металле. На этом этапе образуются промежуточные ППС, постепенно преобразующиеся в линейный резонансный микрорельеф. Соотношение вкладов в эффективную поглощательную способность изменяется в зависимости от плотности энергии излучения.

Рис.4. Зависимость скорости нарастания периодических резонансных микроструктур (~100/N^*) от плотности энергии воздействующего излучения Q.



Экспериментальный график рис. 4 построен исходя из данных по зависимости пороговой величины числа импульсов N^*, необходимых для формирования ППС, от Q. (Здесь N^* - число импульсов, принимаемое за начало формирования микроструктур, позволяющее при калориметрических измерениях обнаружить анизотропию поглощательной способности – разницу в поглощении p- и s-поляризованного излучения.) Величина $1/N^*$ характеризует скорость формирования ППС. Из рис. 4 следует, что, начиная с Q=0.17 Дж/см^2 и вплоть до Q=0.64 Дж/см^2 наблюдается сверхлинейное увеличение скорости формирования резонансных микроструктур, а при больших плотностях энергии – быстрый спад. Сверхлинейный рост связан со сверхлинейной зависимостью высоты микорельефа и величины коэффициента преобразования в ПП с увеличением Q, а быстрый спад обусловлен увеличением вклада радиационных потерь в затухание ПП на существенно более шероховатой поверхности, образующейся при повышенных величинах Q.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИНТАС, проект №03-51-4924.

Литература

1. Н.Л. Дмитрук, ВГ. Литовченко, Н.Л. Стрижевский. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Киев, Наукова Думка, 1989.
2. J .H. Weaver, D.W. Lynch, C.G. Olson. Physical Rev. B, 12, p.1293, 1975.
3. М.М. Носков. Оптические и магнитооптические свойства металлов. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1983.
4. J.B. Goodenough. Metallic oxides. In Properties in Solid State Chemistry/Ed. By H. Reiss. Pergamon Press, 1971, v.5, p.145.
5. В.М. Агранович. Отрицательное преломление в оптическом диапазоне спектра и распространение радиоволн. Успехи Физических Наук, т.17, вып. 6, с. 683-684, 2004.

6. В.В. Баженов, А.М. Бонч-Бруевич, М.Н. Либенсон, В.С. Макин. Письма в ЖТФ, 1986, т.11, вып.18, с. 1104-1110.
7. М.Н. Либенсон, В.С. Макин, Р.С. Макин. Дисперсия поверхностных поляритонов в среде с пространственным изменением диэлектрической проницаемости. Оптика и Спектроскопия, 1985, т. 56, вып.4, с.916-919.
8. K. Kempa. Dielectric function of media based on conductive particles. Phys. Rev. B, v.74, p.033411, 2006.
9. E. Ma, T.D. Shen, K.L. Wu. Less is more. Nature Materials, v.5, #6, p.515-516, 2006.
10. Либенсон М.Н. Макин В.С. Трубаев В.В. Гетеродинная ПЭВ интерферометрия. Оптический журнал. 1996, №2, с.78-84.
11. В.А. Кособукин, М.Н. Либенсон, А.Г. Румянцев. Возбуждение светом цилиндрических поверхностных электромагнитных волн. Оптика и спектроскопия, т.63, вып. 4, с.948-951, 1988.