

СВЕРХБЫСТРЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ОДНОМЕРНЫХ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ НАНОРЕШЕТОК ЕЕ РЕЛЬЕФА

Е. В. Голосов^a, А. А. Ионин^b, Ю. Р. Колобов^a, С. И. Кудряшов^{b},*
А. Е. Лигачев^c, Ю. Н. Новоселов^b, Л. В. Селезнев^b, Д. В. Синицын^b

^a Белгородский государственный университет
308015, Белгород, Россия

^b Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^c Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 ноября 2010 г.

Одномерные квазипериодические нанорешетки с периодами в диапазоне 160–600 нм записаны на сухой или влажной поверхности титана при многоимпульсном воздействии линейно поляризованного фемтосекундного лазерного излучения в ИК- и УФ-диапазонах с различной поверхностной плотностью энергии. Топологические свойства полученных поверхностныхnanoструктур изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Несмотря на наблюдаемое многообразие гармоник одномерного нанорельефа поверхности в его фурье-спектрах, обнаружена слабая убывающая зависимость волнового числа (периода нанорешетки) первой гармоники от поверхностной плотности энергии. Исследования мгновенных оптических характеристик материала в процессе лазерного воздействия путем измерения отражения лазерных импульсов накачки и их моделирование в рамках модели Друде с учетом преобладающего межзонного поглощения позволили оценить для различных условий фотовозбуждения длину возбуждаемой поверхности электромагнитной (плазмон-поляритонной) волны. Длина такой волны количественно согласуется с соответствующими периодами нанорешеток первой гармоники рельефа сухой и влажной поверхности титана. Показано, что зависимость периода нанорешетки первой гармоники от поверхностной плотности энергии определяется изменением мгновенных оптических характеристик материала, насыщением межзонного поглощения с одновременным возрастанием роли внутризонных переходов. Предлагаются и рассматриваются три новых способа записи единичных субволновых поверхностных нанорешеток или их наборов под действием фемтосекундных лазерных импульсов путем околоворогового nanoструктурирования, силовой подстройкой оптических характеристик материала или выбором спектрального диапазона лазерного воздействия, а также выбором прилегающего диэлектрика.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было обнаружено, что многоимпульсное воздействие фемтосекундного лазерного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов на поверхности твердых материалов позволяет воспроизводимо получать субволновые (период

$\Lambda = 70\text{--}900 \text{ нм} \leq \lambda$, где λ — длина волны возбуждающего лазерного излучения) одномерные и двумерные квазипериодические наномасштабные структуры (нанорешетки) [1–8]. Такие нанорешетки на поверхностях самых различных материалов интересны тем, что наномасштабный рельеф с размером элементов от 1 до 100 нм придает приповерхностному слою необычные физико-химические свойства, непрерывно изменяющиеся в зависимости

*E-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

от Λ [4] в диапазоне от атомных/молекулярных до объемных значений для этих материалов. Периодичность рельефа придает поверхности интересные электронные и оптические свойства, связанные с изменением спектра поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ, иначе — плазмон-поляритонов) из-за их частичной локализации [9, 10]. В результате материалам с поверхностными нанорешетками свойственны супергидрофобность или супергидрофильность [11, 12], гигантское усиление нелинейных оптических процессов в абсорбированных атомах или молекулах [10] и почти 100-процентная поглощающая способность [13, 14] с одновременным расширением спектра поглощения [13]. При фемтосекундной лазерной записи поверхностных нанорешеток в жидкостях рельеф поверхности зачастую выступает источником химически чистых наночастиц [15, 16], накапливаемых в виде золя и представляющих интерес, например, в качестве нанолюминесцентных биомаркеров [16].

Привлекательность возможности плавного изменения свойств одномерных поверхностных нанорешеток в широких пределах путем регулирования их периода Λ с помощью варьирования параметров лазерного излучения и выбора материалов для записи инициировала ряд соответствующих исследований. Наиболее очевидными экспериментальными возможностями влияния на величину Λ оказались изменение лазерной поляризации (вектор e), длины волны λ и длительности импульса, поверхностной плотности энергии F , а также числа N воздействующих импульсов [1–8]. В частности, было обнаружено, что волновой вектор \mathbf{q} нанорешеток в большинстве случаев коллинеарен e , а период Λ решеток линейно увеличивается с ростом λ для ультракоротких (фемто- и коротких пикосекундных) лазерных импульсов в довольно ограниченном диапазоне, охватывающем видимую и ближнюю ИК-области [6, 7]. Длительность воздействия излучения на поверхность для коротких импульсов обычно позволяет лишь развить первоначально зародившуюся на нейnano- или микроструктуру, однако для ультракоротких лазерных импульсов этот фактор придает, в основном, лишь дополнительные возможности варьирования характера взаимодействия лазерного излучения с веществом (см., например, работу [17]).

Более широкие, на первый взгляд, возможности варьирования Λ представляют изменение параметров F [8] и N [7] (в пределах нескольких порядков), однако предшествующие работы показали, что величина Λ практически не изменяется по мере роста

времени экспозиции (числа импульсов N), обычно лишь позволяя развиться или деградировать первоначально зародившейся на ней наноструктуре [7]. В то же время изменение величины поверхностной плотности энергии фемтосекундного лазерного излучения оказалось для одних материалов практически незаметным [3, 4], тогда как для других — весьма существенным (например, отметим более чем двукратный монотонный рост периода решетки при увеличении F вблизи порога абляции [8]). Указанный характер взаимосвязи Λ и F затрудняет формирование представляющих интерес для современных нанотехнологий развитых одномерных нанорешеток с минимальными возможными (менее 100 нм) периодами, поскольку наномасштабный перенос вещества резко замедляется при меньших плотностях энергии. Недавно была отмечена обратная тенденция уменьшения периода одномерных поверхностных нанорешеток на поверхности титана с ростом плотности энергии [18], что гипотетически объяснялось изменением мгновенных оптических характеристик материала в процессе его фотовозбуждения сверхкоротким лазерным импульсом.

Следует отметить, что моделирование периода одномерных поверхностных нанорешеток в рамках «интерференционного» подхода [19, 20], предполагающего интерференцию электрических полей падающей и поверхностной электромагнитных волн и соответствие периода Λ поверхностной нанорешетки длине ПЭВ Λ_{SEW} , для различных материалов под действием фемтосекундных лазерных импульсов (без учета изменения оптических характеристик в течение лазерного импульса или с его учетом) до сих пор не давало разумного согласия расчетных значений Λ_{SEW} на фотовозбужденной поверхности и экспериментальных величин Λ . Наиболее очевидными проблемами здесь являлись невысокая надежность результатов моделирования мгновенных оптических характеристик фотовозбужденного материала (без сопоставления с его реально измеренными соответствующими характеристиками), а также сложность выбора характерного периода поверхностных нанорешеток из их экспериментально наблюдаемого многообразия, включающего высшие гармоники нанорельефа [21–23].

В настоящей работе путем измерения отражения проведены экспериментальные исследования мгновенных оптических характеристик поверхности титана в процессе воздействия излучения фемтосекундного ИК-лазера. Обнаружено насыщение межзонного поглощения, преобладающего в невозбужденном материале с одновременным возрастанием

роли внутризонных переходов по мере увеличения плотности энергии излучения. Расчетные оптические характеристики фотовозбужденного материала, хорошо согласующиеся с экспериментальной зависимостью коэффициента отражения возбуждающих лазерных импульсов, позволили оценить для условий нашего эксперимента длины ПЭВ, возбуждаемых на сухой или влажной поверхности титана, которые совпадают с периодами первой гармоники наблюдаемого квазипериодического нанорельефа поверхности.

Выбор титана в качестве объекта изучения в настоящей работе определялся тем, что он является одним из основных конструкционных материалов авиа- и судостроения, а также медицины биоимплантов, так что наноструктурирование его поверхности может придать ему новые полезные свойства. Кроме того, как показано ниже в разд. 3, будучи переходным металлом, титан демонстрирует в оптическом диапазоне сильное межзонное и значительное внутризонное поглощение, поэтому, по аналогии с полупроводниками, его оптические свойства могут очень существенно изменяться (в направлении металлизации) при интенсивном ультракоротком электронном возбуждении под действием фемтосекундного лазерного импульса. Последний эффект представляет интерес в плане фемтосекундной лазерной генерации одномерных периодических поверхностных нанорешеток с широким спектром их периодов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В наших экспериментах использовалась экспериментальная установка, включающая в себя титан-сапфировый лазер (Авеста Проект) с импульсами первой гармоники (длина волны в максимуме полосы генерации $\lambda_{las1} \approx 744$ нм при ширине последней на полувысоте около 12 нм) длительностью около 110 фс (на полувысоте) и энергией до 8 мДж, а также импульсами третьей гармоники (центральная длина волны $\lambda_{las3} \approx 248$ нм, ширина полосы генерации на полувысоте около 1.5 нм, длительность около 60 фс (на полувысоте), энергия до 0.5 мДж) [24]. Поперечное пространственное распределение лазерного поля в обоих случаях соответствовало моде TEM_{00} . Падающее по нормали лазерное излучение подфокусировалось в пятно диаметром 0.5 мм (на уровне $1/e$) на поверхности мишени (полупруток, диаметр 8 мм) из химически чистого, многократно отожженного и механически полированного ($r_{rms} \leq 50$ нм) титана марки BT1-0 со средним разме-

ром зерна 0.25 мкм (Центр наноструктурных материалов и технологий Белгородского государственного университета), горизонтально расположенной на трехмерном моторизованном столике с компьютерным управлением (Авеста Проект) (рис. 1).

Облучение титана под действием N лазерных импульсов проводили на воздухе или в пластиковой юбке под тонким слоем дистиллированной воды толщиной 1–1.5 мм (только для ИК-излучения). Энергия лазерных импульсов регулировалась и контролировалась с помощью соответственно отражательного поляризационного ослабителя (Авеста Проект) и калиброванного фотодиода DET-210 (Thorlab), защищаемого слабым лазерным бликом через поворотное диэлектрическое зеркало.

Запись наноструктурированных участков — отдельных точек или дорожек — проводилась соответственно при неподвижной титановой мишени или путем растрового сканирования ее поверхности со скоростью движения $v = 20$ мкм/с. При записи использовались небольшие энергии лазерного излучения (менее 0.3 мДж, пиковая мощность $W < 3$ ГВт), чтобы избежать заметного искажения распределения плотности энергии на поверхности мишени, связанного с самофокусировкой в воздухе (критическая мощность самофокусировки $W_{cr} \approx 3$ ГВт на длине волны 744 нм [25]) и сопутствующими ей эффектами рефракции на плазме, хроматической эмиссии и филаментации [25, 26], а также плавления и абляции мишени (в ИК-диапазоне пороги $F_{melt} \approx 50\text{--}60$ мДж/см² и $F_{abl} \approx 300$ мДж/см² [27]).

Предварительные исследования микромасштабной структуры поверхности после облучения проводили на оптическом микроскопе Levenhuk Bio-View 630 (увеличение до 1000 \times), оборудованном ПЗС-матрицей. Последующий анализ наномасштабного рельефа осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе Quanta FEG 6000 при увеличении до 200000 \times .

Для оптического зондирования мгновенных оптических характеристик поверхности фотовозбужденного титана (оптического качества) непосредственно в течение самого лазерного импульса накачки с помощью двух калиброванных пироэлектрических измерителей энергии определялись коэффициенты отражения R подфокусированных фемтосекундных лазерных ИК-импульсов накачки под углами около 20° (R_p , p -поляризация) и 45° (R_s и R_p , s - и p -поляризации) в одноимпульсном режиме при различных значениях падающей энергии (плотности энергии F) на «свежих» участках поверхности материала.

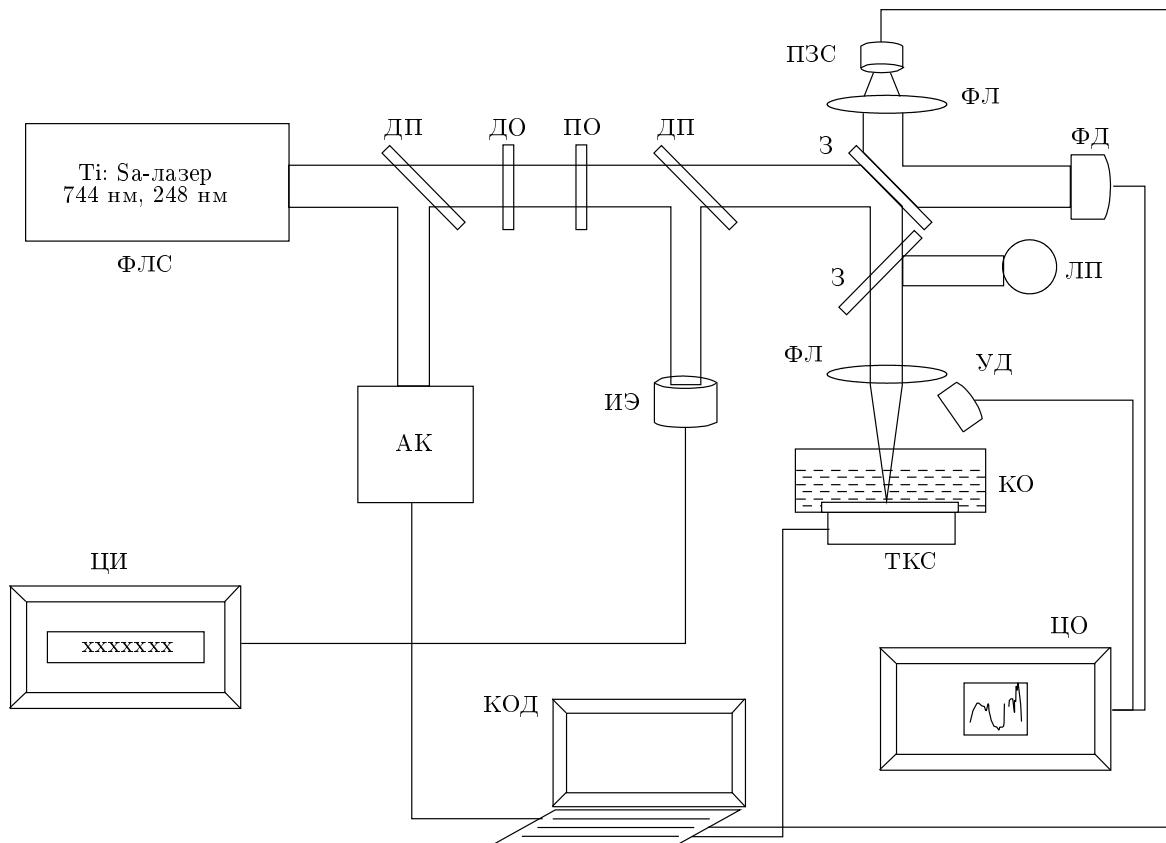


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для фемтосекундной лазерной записи наноструктур: ФЛС — фемтосекундная лазерная система; ДП — делители пучка; АК — автокоррелятор; ДО и ПО — дифракционный и поляризационный ослабители энергии; ИЭ — пироэлектрический измеритель энергии; З — зеркала; ФЛ — фокусирующие линзы; ПЗС — видеокамера для визуализации поверхности; ФД — быстрый фотодиод для запуска осциллографа; ЛП — лампа подсветки; КО — пластиковая кювета с образцом; ЦО — цифровой осциллограф; УД — ультразвуковой датчик; ТКС — трехкоординатный моторизованный столик с компьютерным управлением; КОД — компьютер для обработки данных; ЦИ — цифровой индикатор

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Самоотражение фемтосекундных лазерных импульсов накачки и моделирование мгновенных оптических характеристик фотовозбужденного титана

В настоящее время признано [28], что общее описание оптических свойств титана в ближнем ИК-, видимом и УФ-диапазонах имеет известные сложности. В первую очередь, это связано с наличием вблизи уровня Ферми E_F (в s -зоне с низкой плотностью состояний $g_s \approx 0.5 \text{ эВ}^{-1}$ на уровне Ферми [29]) d -зон с высокой плотностью состояний $g_d \approx 2 \text{ эВ}^{-1}$ как заполненных (на 0.5 эВ ниже уровня Ферми), так и незаполненных (на 0.1 эВ выше уровня Ферми). В результате в области энергий фотонов $\hbar\omega > 0.3 \text{ эВ}$

появляется возможность разрешенных межзонных переходов $d \rightarrow s^*$ из заполненных состояний d -зоны ниже уровня Ферми в свободные состояния лежащей выше s^* -зоны, вероятность которых многократно выше вероятности межзонных переходов $s \rightarrow d^*$ из заполненных состояний s -зоны ниже уровня Ферми в свободные состояния выше лежащей d^* -зоны. Соответственно, в области оптических частот вклад внутризонных переходов (вклад Друде) ε_{intra} в диэлектрическую проницаемость ε титана оказывается значительно меньше вклада ε_{inter} межзонных переходов (рис. 2). Таким образом, материал ведет себя скорее как полупроводник. Поэтому одной из задач настоящей работы оказалась оценка указанных вкладов в интересующей нас области $\hbar\omega = 1\text{--}6 \text{ эВ}$.

Вклады внутризонных (ε_{intra}) и межзонных (ε_{inter}) переходов в диэлектрическую проница-

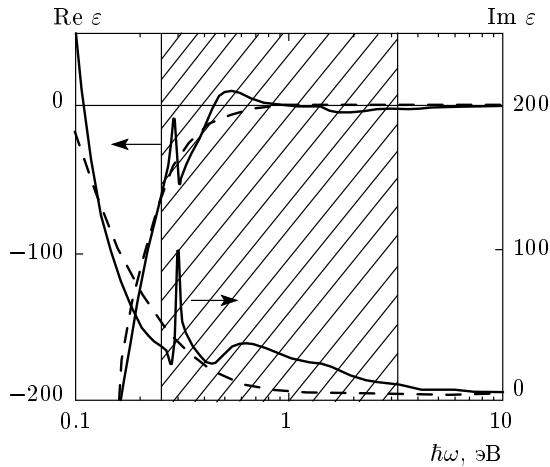


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости титана по данным работы [28] (штриховые кривые — аппроксимации данных зависимостей в рамках модели Друде), заштрихована область преобладания межзонных переходов

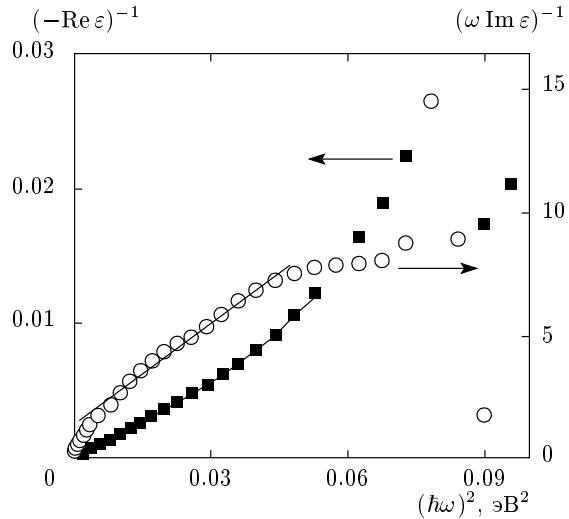


Рис. 3. Квадратичная и линейная аппроксимации зависимостей $(-\text{Re } \varepsilon)^{-1}$ и $(\omega \text{Im } \varepsilon)^{-1}$ от $\hbar\omega^2$ в области $\hbar\omega = 0$ –0.3 эВ, где межзонное поглощение пренебрежимо мало по сравнению с внутризонным [28]

мость ε материала в видимом и УФ-диапазонах, включая соответствующие параметры ω_{pl} и τ_{ee} , определялись с помощью аппроксимации последней в рамках модели Друде в ИК-области ($\hbar\omega < 0.3$ эВ), где поглощение между d - и s -зонами отсутствует [28] (рис. 2). С учетом выражения для времени релаксации τ_{ee} в ферми-жидкости [30],

$$\begin{aligned} \tau_{ee} &= K_{ee}^{-1} \frac{1 + \exp[-\hbar\omega/k_B T_e]}{(\pi k_B T_e)^2 + (\hbar\omega)^2}, \\ K_{ee} &= \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_{pl}}{128 E_F^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

общие выражения для друде-вкладов $\text{Re } \varepsilon_{inter}$, $\text{Im } \varepsilon_{inter}$ в диэлектрическую проницаемость,

$$\begin{aligned} \text{Re } \varepsilon_{inter} &= -\frac{\omega_{pl}^2 \tau_{ee}^2}{1 + \omega^2 \tau_{ee}^2}, \\ \text{Im } \varepsilon_{inter} &= \frac{\omega_{pl}^2 \tau_{ee}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{ee}^2)}, \end{aligned} \quad (2)$$

можно записать для «холодной» ферми-жидкости (электронная температура $T_e \approx 0$) в виде полиномов второй и первой степеней с переменной $x = (\hbar\omega)^2$ (рис. 3):

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\text{Re } \varepsilon_{inter}} &= \frac{K_{ee}^2}{\omega_{pl}^2} (\hbar\omega)^4 + \frac{1}{(\hbar\omega_{pl})^2} (\hbar\omega)^2, \\ \frac{1}{\omega \text{Im } \varepsilon_{inter}} &= \frac{K_{ee}}{\omega_{pl}^2} (\hbar\omega)^2 + \frac{1}{K_{ee} (\hbar\omega_{pl})^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Это позволило непосредственно определить плазменную частоту $\omega_{pl} = 3.9 \cdot 10^{15}$ рад/с и константу электрон-электронного рассеяния $K_{ee} = 4.5 \cdot 10^{15} 1/\text{эВ}^2 \cdot \text{с}$ для невозбужденного материала. Рассчитанные с использованием данных параметров значения $\text{Re } \varepsilon_{inter}$ и $\text{Im } \varepsilon_{inter}$ вычитались из величины полной проницаемости ε (рис. 2) и вычислялись межзонные компоненты $\text{Re } \varepsilon_{intra}$ и $\text{Im } \varepsilon_{intra}$ в диапазоне $\hbar\omega = 1$ –6 эВ.

В ходе воздействия интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в результате межзонных переходов из d -зоны с высокой плотностью состояний в s -зону с низкой плотностью состояний и заселения последней имеет место, с одной стороны, насыщение межзонного поглощения, а с другой стороны, увеличение числа носителей в s -зоне и плазменной частоты ω_{pl} с одновременным уменьшением времени релаксации τ_{ee} , что в совокупности резко повышает роль внутризонных переходов за счет межзонных. Учет эффекта фотовозбуждения в изменении ε осуществлялся с помощью нормировочных коэффициентов вида $1 - N/N_{inter}$ и $1 + N/N_{intra}$, описывающих соответственно процессы насыщения межзонного поглощения ($N \leq N_{inter}$) и увеличения плотности свободных носителей N в s -зоне ($N > N_{intra}$). На эти коэффициенты домножались соответственно компоненты ε_{inter} и ε_{intra} . С учетом эффекта насыщения межзонного поглощения плотность фотовозбужденных носителей в s -зоне в зависимости от эф-

фективной (поглощенной) плотности энергии $F_{eff} = [1 - R(F)]F$ рассчитывалась согласно кинетическому уравнению

$$\frac{dN}{dt} = \left(\alpha_0 \frac{N_{inter} - N}{N_{inter}} \right) \frac{I_{eff}}{\hbar\omega} \quad (4)$$

с решением вида

$$N(F_{eff}) = N_{inter} \left[1 - \exp \left(-\frac{\alpha_0 F_{eff}}{N_{inter} \hbar \omega} \right) \right], \quad (5)$$

где α_0 — коэффициент поглощения невозбужденного материала на длине волны возбуждающего лазерного излучения, множитель $\alpha_0(1 - N/N_{inter})$ представляет собой эффективный коэффициент поглощения, а интеграл от эффективной интенсивности излучения I_{eff} за время действия лазерного импульса равняется F_{eff} . Калибровочная константа N_{inter} (в общем случае зависящая от длины волны) находилась в виде интегралов от g_d - и g_s -компонент электронной плотности состояний [29]:

$$N_{inter} = \frac{N_A}{V_M} \int_{-E_d}^{-E_{ds}} g_d(E) dE \approx g_d(-E_{ds}) \Delta_d = \\ = \frac{N_A}{V_M} \int_0^{E_s} g_s(E) dE \approx g_s(0) \Delta_s, \quad (6)$$

где $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ частиц/моль — постоянная Авогадро, $V_M \approx 10.5 \text{ см}^3/\text{моль}$ — молярный объем фазы титана с гексагональной упаковкой, $-E_d$ — уровень энергии в d -зоне ниже уровня Ферми (последний здесь взят в качестве $E = 0$), $-E_{ds}$ — потолок этой d -зоны относительно уровня Ферми, E_s — уровень энергии в s -зоне выше уровня Ферми, а интервалы интегрирования $\Delta_d = -E_d - (-E_{ds})$, $\Delta_s = E_s$ определялись выражением

$$\Delta_d + E_{ds} + \Delta_s = \hbar\omega. \quad (7)$$

В результате для $g_s(0) \approx 0.5 \text{ эВ}^{-1}$, $g_d(-E_d) \approx \approx 2 \text{ эВ}^{-1}$, $\Delta_s \approx 0.7 \text{ эВ}$ и $\Delta_d \approx 0.3 \text{ эВ}$ величина N_{inter} для излучения с $\lambda = 744 \text{ нм}$ составила $3.6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($1.3 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ при $\lambda = 248 \text{ нм}$). В свою очередь, калибровочная константа N_{intra} , связанная с начальной плотностью свободных носителей в s -зоне для невозбужденного титана, оценивалась, исходя из значения его плазменной частоты $\omega_{pl} = 3.9 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$, что дало эффективную плотность носителей $N_s/m_s \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, где m_s — неизвестная масса носителей в s -зоне. Заметим, что в дальнейших расчетах наилучшее согласие с экспериментальными данными было достигнуто при $N_{intra} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $m_s \approx 0.5$.

В результате диэлектрическая проницаемость ϵ^* фотовозбужденного титана рассматривалась в виде

$$\begin{aligned} \text{Re}\epsilon^* &= \text{Re}\epsilon_{inter} \left(1 - \frac{N}{N_{inter}} \right) + \\ &\quad + \text{Re}\epsilon_{intra} \left(1 + \frac{N}{N_{intra}} \right), \\ \text{Im}\epsilon^* &= \text{Im}\epsilon_{inter} \left(1 - \frac{N}{N_{inter}} \right) + \\ &\quad + \text{Im}\epsilon_{intra} \left(1 + \frac{N}{N_{intra}} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Отметим, что температура ферми-жидкости считалась много меньшей величины лазерного кванта $\hbar\omega(744 \text{ нм}) = 1.7 \text{ эВ}$, поскольку узкая диэлектрическая щель между d - и s -зонами (точнее, уровнем Ферми в последней) $E_{ds} \approx 0.3 \text{ эВ}$ [28, 29] ограничивает рост температуры благодаря ударной ионизации на уровне значений порядка E_{ds} . Поэтому влиянием электронной температуры T_e на время релаксации τ_{ee} носителей до полного насыщения межзонного поглощения ($N \leq N_{inter}$) в работе пренебрегали.

Проведенные расчеты показывают, что при $\lambda_{las1} = 744 \text{ нм}$ межзонное поглощение (для невозбужденного материала $\alpha_0 = 6.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [28]) практически исчезает для $F_{eff} \geq 0.05 \text{ Дж/см}^2$ ($F \geq 0.09 \text{ Дж/см}^2$) вместе с соответствующими вкладами в ϵ^* от $\text{Re}\epsilon_{inter}$ и $\text{Im}\epsilon_{inter}$ (рис. 4а), тогда как внутризонное поглощение возрастает вместе с $-\text{Re}\epsilon_{intra}$ и $\text{Im}\epsilon_{intra}$, насыщаясь выше указанного порога. Напротив, при $\lambda_{las3} = 248 \text{ нм}$ межзонное поглощение (для невозбужденного материала $\alpha_0 = 7.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [28]) исчезает только для $F_{eff} > 0.3 \text{ Дж/см}^2$ вместе с соответствующими вкладами $\text{Re}\epsilon_{inter}$ и $\text{Im}\epsilon_{inter}$ в ϵ^* (рис. 4б). Однако вклады $-\text{Re}\epsilon_{intra}$ и $\text{Im}\epsilon_{intra}$, связанные с внутризонными переходами, хотя и возрастают при этом многократно (в $N_{inter}/N_{intra} \approx 60$ раз при $N_{inter} \approx 1.3 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и $N_{intra} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), но по абсолютной величине оказываются недостаточными даже для возбуждения поверхностных плазмонов ($\text{Re}\epsilon^*, \text{Re}\epsilon_{intra} > -1$).

Зависимость $R_p(20^\circ, F)$ — коэффициента отражения импульсов накачки — от плотности энергии для $\lambda_{las1} = 744 \text{ нм}$ (рис. 5) монотонно убывает, что характерно не только для титана с его преобладающим межзонным поглощением в оптическом диапазоне, но и для других металлов, в том числе для металлов с преимущественным друде-откликом (внутризонное поглощение) [31]. Для сравнения аналогичные зависимости коэффициентов отражения импульсов накачки от плотности энергии, $R_{p,s}(45^\circ, F)$, на на-

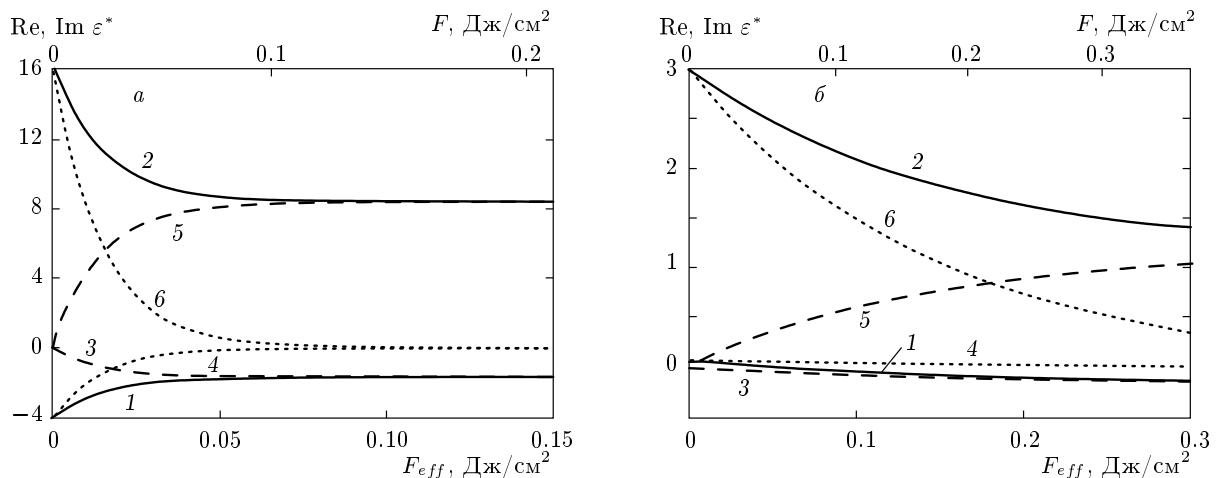


Рис. 4. Действительные (кривые 1) и мнимые (кривые 2) части диэлектрической проницаемости ε^* возбужденного титана для $\lambda_{las1} = 744$ нм (а) и $\lambda_{las3} = 248$ нм (б) с вкладами $\text{Re } \varepsilon_{intra}$ (кривые 3) и $\text{Re } \varepsilon_{inter}$ (кривые 4), а также положительными вкладами $\text{Im } \varepsilon_{intra}$ (кривые 5) и $\text{Im } \varepsilon_{inter}$ (кривые 6) в зависимости от плотности энергии

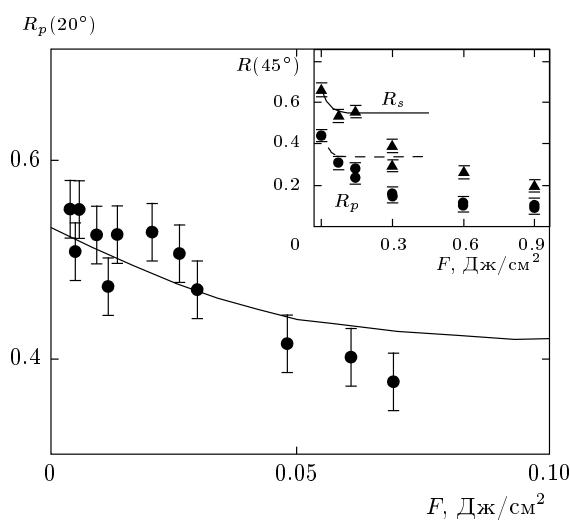


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости $R_p(20^\circ, F)$ для $\lambda_{las1} = 744$ нм. Вставка: зависимости $R_{s,p}(45^\circ, F)$ для s - (треугольники, сплошная кривая) и p -поляризаций (кружки, штриховая кривая) лазерного ИК-излучения

чальном участке также монотонно убывают (рис. 5, вставка). Вместе с тем моделирование оптических свойств фотовозбужденного титана и, в частности, расчетные кривые $R_p(20^\circ, F)$ и $R_{p,s}(45^\circ, F)$ (рис. 5), показывают, что начальный спад коэффициента отражения титана с ростом уровня его фотовозбуждения связан именно с насыщением межзонного поглощения материала, тогда как последующий спад может

быть связан с нагреванием ферми-жидкости [31].

Полученные оценки оптических характеристик фотовозбужденного титана использовались далее в этой работе для расчета зависимости длины ПЭВ, возбуждаемой на его поверхности фемтосекундными лазерными импульсами с длинами волн 744 и 248 нм и задающей, согласно интерференционной модели, период основной (первой) гармоники его поверхностного нанорельефа, от плотности энергии F лазерного излучения.

3.2. Формирование одномерных квазипериодических нанорешеток поверхности титана на воздухе и в воде

3.2.1. Запись одномерных нанорешеток на воздухе

В ходе записиnanoструктур с помощью сканирующего электронного микроскопа при низких плотностях энергии $F \approx 0.01\text{--}0.15$ Дж/см² и числе $N \approx 700$ падающих лазерных ИК-импульсов ($\lambda_{las1} \approx 744$ нм) на поверхности мишени титана отмечается формирование набора хорошо выраженных одномерных решеток, ориентированных перпендикулярно поляризации лазерного излучения ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{v}, \mathbf{e}$), с периодами в интервале 0.1–0.6 мкм (рис. 6). Нижняя граница диапазона изменения F примерно соответствует порогу $F_{NS,IR} \approx 0.018$ Дж/см² многоимпульсного образования таких бороздок для $N \approx 700$, поскольку вблизи этого порога решетки имеют вид квази-

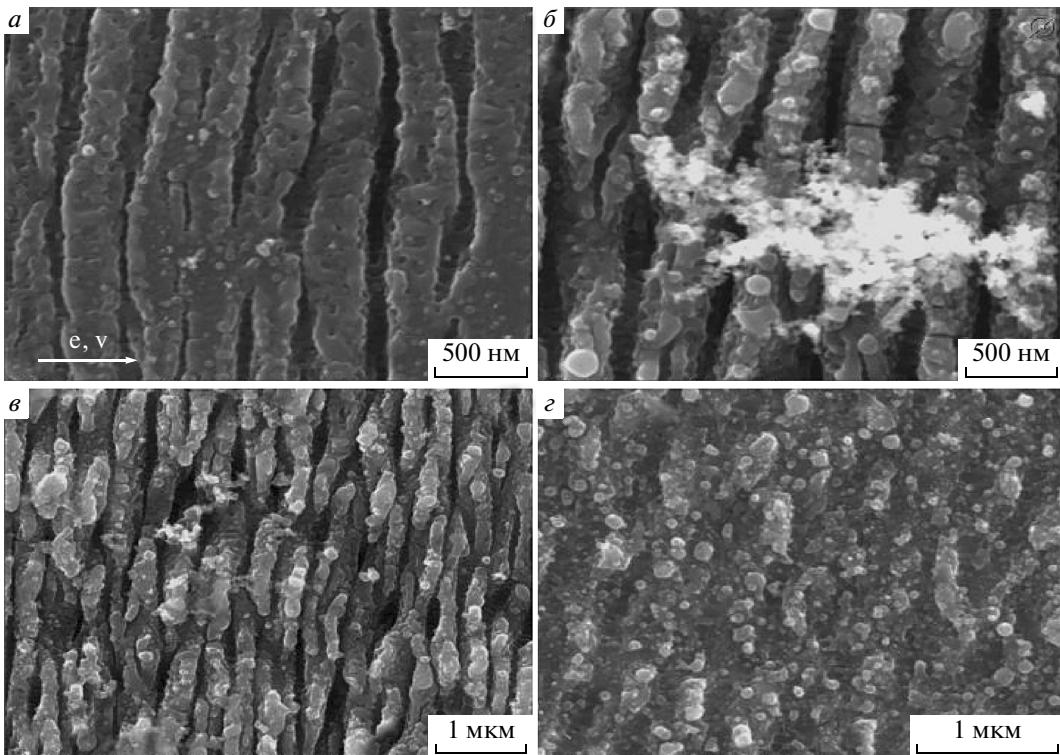


Рис. 6. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа снимки поверхности титана, облученной на воздухе лазерными ИК-импульсами ($\lambda_{las1} \approx 744$ нм) при $N \approx 700$ и плотности энергии $F \approx 18$ (а), 27 (б), 36 (в), 150 (г) мДж/см². Стрелки показывают направление поляризации e и скорость сканирования v образца

периодических (средний период $\Lambda \approx 0.5\text{--}0.6$ мкм), узких (ширина $\Delta \leq 0.1$ мкм) бороздок, появление которых на поверхности, даже с учетом флуктуации энергии излучения в пределах 5 %, носит довольно нерегулярный характер (рис. 6а). Поверхность самой мишени вне бороздок не содержит каких-либо следов удаления ее собственного материала, но загрязнена переосаждением фрагментов продуктов абляции из бороздок (рис. 6б). По мере превышения порога $F_{NS,IR}$ происходит развитие поверхностных нанорешеток (ср. рис. 6а и 6б), однако при превышении некоторой оптимальной величины F , в данном случае, $F \approx 0.03$ Дж/см² для $N \approx 700$ (рис. 6б), отмечается постепенная деградация штрихов поверхностной нанорешетки (рис. 6в), например, в результате их видимого оплавления (рис. 6г).

Характерно, что решетки с малыми периодами (0.1–0.3 мкм) присутствуют на поверхности, главным образом, вблизи порога наноструктурирования ($F \geq F_{NS,IR}$), где бороздки рельефа имеют выраженный несинусоидальный характер (рис. 6а). Однако такие решетки практически исчезают при больших значениях F (рис. 6в, г), что проявляется в ам-

плитудных спектрах $S(q)$ быстрого преобразования Фурье в виде низших (главным образом второй) гармоник нанорельефа (рис. 7) с периодом, кратным периоду первой гармоники, $\Lambda_1 = 1/q_1$. Подобное поведение можно объяснить дифракцией падающего лазерного излучения на бороздках промежуточного нанорельефа, возникающего, согласно интерференционной модели [19, 20], в результате интерференционного взаимодействия этого излучения с ПЭВ (длина волны Λ_{SEW}), возбужденной на первоначальной плоской поверхности мишени. Распределение суммарной плотности энергии электромагнитного поля на поверхности, F_Σ , в этом случае имеет вдоль направления лазерной поляризации (координата x) периодический вид [32]

$$F_\Sigma(x) = F(x) + \sqrt{FF_{SEW}} \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda_{SEW}}x + \phi\right), \quad (9)$$

где F и F_{SEW} — поверхностные плотности энергии падающего лазерного излучения и ПЭВ, ϕ — начальная фаза. Если величина F_Σ в максимумах интерференции лишь незначительно превышает порог наноструктурирования $F_{NS,IR}$, то создаются периодические неглубокие узкие (ширина $\Delta \ll \Lambda_1, \Lambda_{SEW}$)

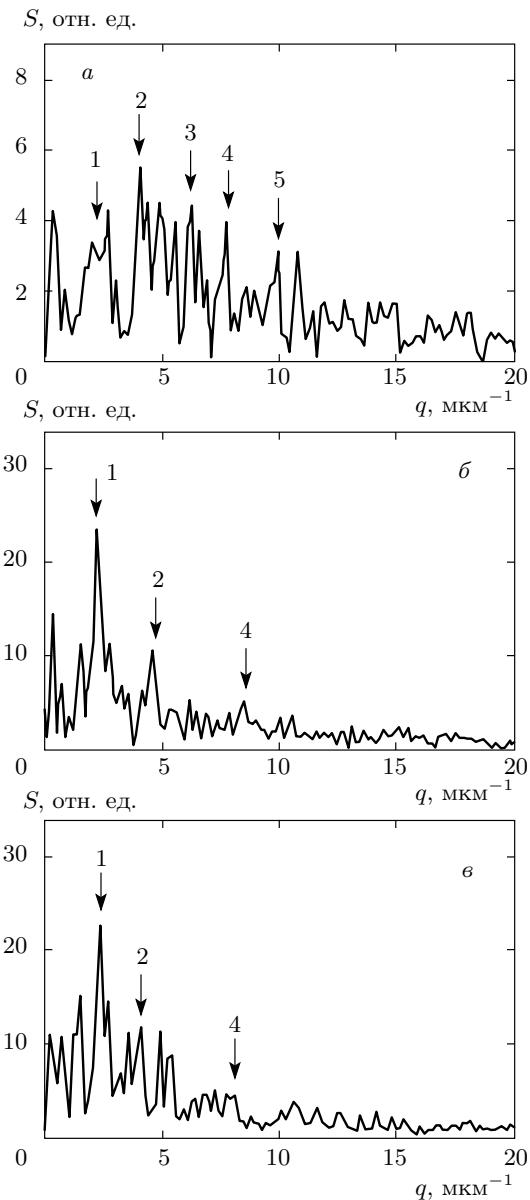


Рис. 7. Амплитудные спектры быстрого преобразования Фурье для поверхностного нанорельефа, представленного на рис. 6а–в. Стрелки с цифрами показывают положение соответствующих гармоник нанорельефа

бороздки (рис. 8а), тогда как при $F_\Sigma \gg F_{NS,IR}$ (но ниже порогов плавления и абляции материала) промежуточный нанорельеф $\xi(x)$ может иметь квазигармонический характер с периодом Λ_1 (рис. 8б). Существенно, что в последнем случае — для квазигармонической отражающей поверхностной решетки (рис. 8б) с простым фурье-спектром рельефа (рис. 8г) — условие фазового синхронизма для дифракции падающего лазерного излучения имеет простой вид [33]:

$$\mathbf{k}_t + n\mathbf{q}_g = \mathbf{k}_{||}, \quad (10)$$

где \mathbf{k}_t и \mathbf{q}_g — проекции волновых векторов на поверхность мишени соответственно падающего излучения \mathbf{k}_0 ($|\mathbf{k}_t| = |\mathbf{k}_0| \sin \theta$) и поверхностной решетки, θ — угол между этими проекциями, $\mathbf{k}_{||}$ — волновой вектор ПЭВ, а угловой спектр дифракции в каждом порядке с номером n представлен одной компонентой. Напротив, в первом случае — слабомодулированной несинусоидальной поверхностной решетки (рис. 8а) — дифракция лазерного излучения будет происходить на всех гармонических решетках, частоты которых представлены в фурье-спектре ее профиля (рис. 8в), вследствие чего угловой спектр дифракции будет содержать ряд соответствующих компонент, причем, как известно, амплитуды угловых компонент будут пропорциональны как амплитуде (напряженности) падающей лазерной волны, так и амплитуде ξ_q соответствующей поверхности решетки [20]. В определенном порядке дифракции угловые компоненты могут распространяться вдоль поверхности и при интерференции трансформироваться, согласно выражению (7), в поверхностные нанорешетки с периодами $\Lambda_m = \Lambda_1/m \ll \Lambda_1$ (m — порядок гармоники) [34].

Таким образом, наличие на поверхности материала при определенных условиях ее облучения кратного спектра нанорешеток скорее всего не связано с гипотетической генерацией на поверхности высших оптических гармоник падающего лазерного излучения, как предполагалось ранее [21–23], а характеризует лишь соотношение эффективной плотности энергии на поверхности, F_Σ , и порогаnanoструктурирования, $F_{NS,IR}$. В этом случае очевидно, что первичной характеристикой ПЭВ, возбужденной на первоначально плоской поверхности мишени, равно как предшествующих процессов фотовозбуждения материала и последующих процессов развития нанорельефа поверхности, является именно основная (первая) пространственная гармоника нанорельефа (см. рис. 7 и 8), отвечающая периоду Λ_1 , а не поверхностная нанорешетка с минимальным периодом (порядка $\Lambda_m = \Lambda_1/m$) [8].

Для разных условий nanoструктурирования поверхности титана — в первую очередь для разных значений плотности энергии F — с использованием фурье-спектров ее нанорельефа (в том числе и данных на рис. 7) были выбраны длины волн первой гармоники нанорельефа, представленные в виде зависимости $\Lambda_1(F)$ на рис. 9. Период Λ_1 монотон-

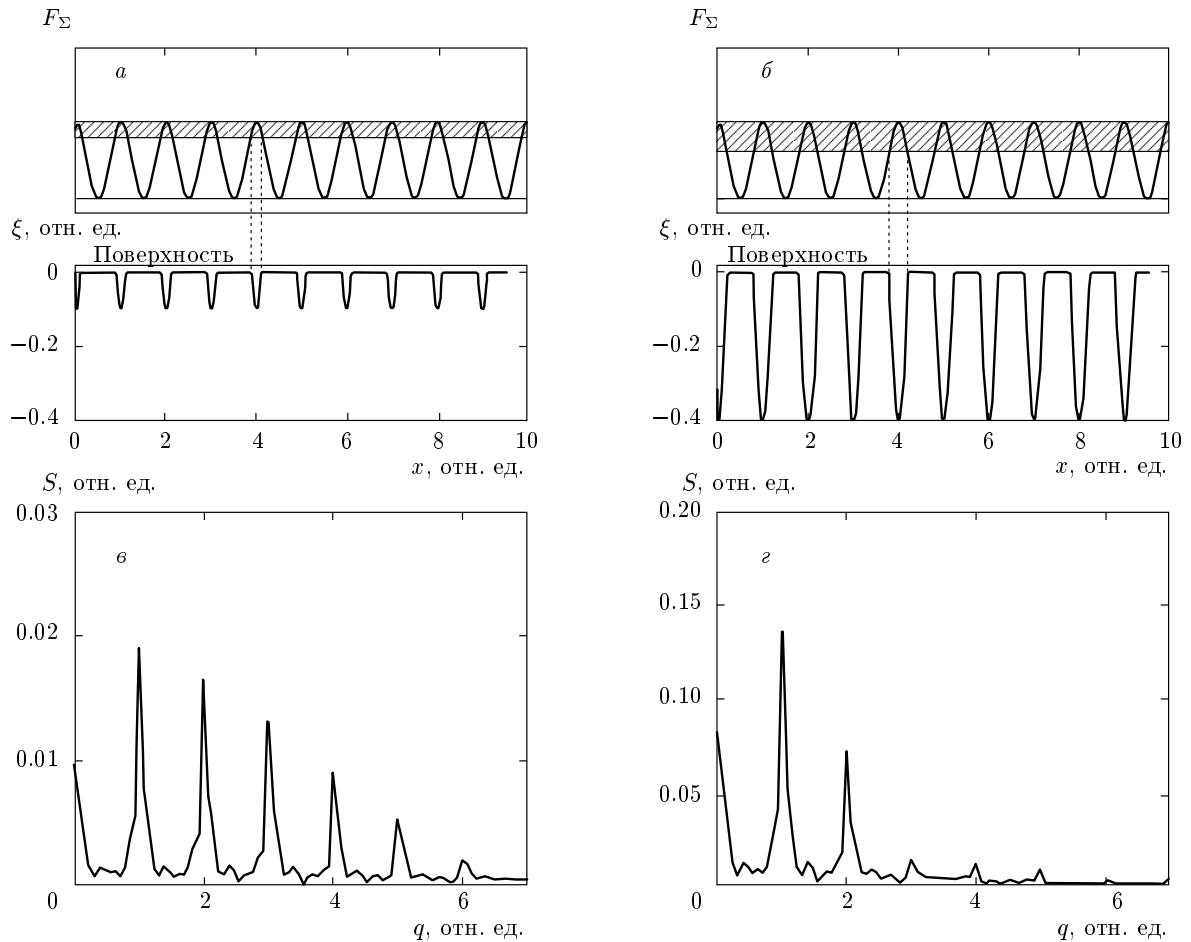


Рис. 8. *a, б*) Модельные поверхностные нанорешетки, представленные синусоидальным профилем, обрезанным на уровнях 10 % (*a*) и 40 % (*б*) (уровень обреза отвечает положению поверхности). Верхние синусоиды на обоих рисунках показывают распределение суммарной поверхностной плотности энергии F_Σ , а их участки, попадающие в заштрихованную область, подвергаются абляционному удалению материала поверхности (величина F_Σ выше порога абляции). *в, г*) Амплитудные фурье-спектры поверхностного нанорельефа, представленного на соответствующих рисунках (*a, б*) (целочисленные значения длины волнового вектора q представляют порядки соответствующих гармоник нанорельефа)

но уменьшается с ростом F , как и в предыдущей работе [18], однако в значительно меньшей степени. Расхождение результатов указанных работ связано, по-видимому, с большей точностью анализа периодов нанорешеток с использованием быстрого преобразования Фурье, а также отбора именно значений Λ_1 , а не периодов высших гармоник, как в работе [18].

В настоящей работе одномерные нанорешетки на поверхности титана были записаны под действием фемтосекундных УФ-импульсов ($\lambda_{las3} \approx 248$ нм) с плотностью энергии $F \approx 0.025\text{--}0.1$ Дж/см² и при числе падающих импульсов $N \approx 10^2, 3 \cdot 10^2, 10^3$ (рис. 10*a,b*). Аналогично нанорешеткам, записанным с помощью фемтосекундного ИК-излучения, в

этом случае нанорешетки были также ориентированы перпендикулярно поляризации лазерного излучения ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{v}, \mathbf{e}$) и имели субволновые периоды в интервале 0.1–0.2 мкм (рис. 10*a,b*), как правило, первую и вторую гармоники рельефа с $\Lambda_1 \approx 0.18\text{--}0.2$ мкм (рис. 10*в,г*). Порог nanoструктурирования для фемтосекундных УФ-импульсов для $N \approx 10^3$ составил $F_{NS,UV} \approx 0.025$ Дж/см², а значения Λ_1 практически не зависели от величины F (см. рис. 9).

3.2.2. Запись одномерных нанорешеток в воде

При умеренно большой плотности энергии F (примерно до 0.2 Дж/см²) и числе лазерных ИК-им-

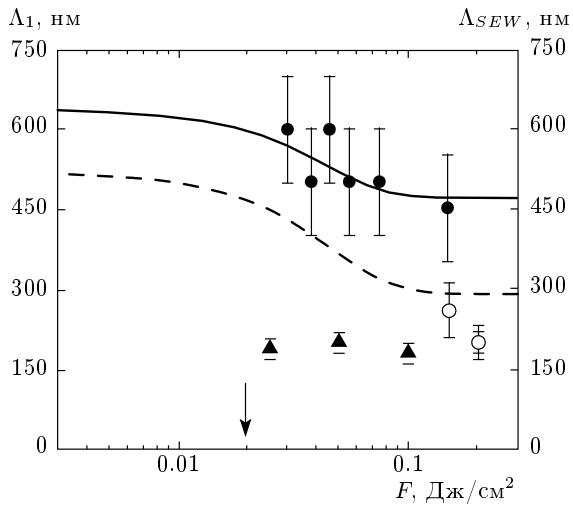


Рис. 9. Зависимость периода Λ_1 первой гармоники нанорельефа от плотности энергии F при $\lambda_{las1} = 744$ нм (на воздухе — темные кружки, в воде — светлые кружки), а также при $\lambda_{las3} = 248$ нм (на воздухе — треугольники). Сплошная и штриховая кривые — модельные зависимости длины ПЭВ Λ_{SEW} от F соответственно для сухой и влажной поверхности титана при $\lambda_{las1} = 744$ нм

пульсов $N \approx 10^4$ на поверхности мишени титана в водной среде отмечается не плавление материала, а его выраженное поверхностное наноструктурирование с образованием регулярных одномерных решеток с $\mathbf{q} \parallel \mathbf{v}, \mathbf{e}$ и минимальным периодом $\Lambda \approx 0.09\text{--}0.11$ мкм (рис. 11а). При этом на периферии лазерного пятна при $F \approx 0.1$ Дж/см² образуются похожие решетки с $\Lambda \approx 0.1$ мкм, однако присутствует также нерегулярная микромасштабная модуляция поверхности — кратеры окружной и кольцевидной формы (рис. 11б). Максимальный период одномерных нанорешеток в обоих случаях составил $\Lambda_1 \approx 0.18\text{--}0.2$ мкм (рис. 11в, г).

Наблюдение кратеров необычной кольцевидной формы на облученной мокрой поверхности титана при $F \approx 0.1$ Дж/см² является, по-видимому, довольно распространенным проявлением долгоживущих паровых/газовых микропузырьков [35], стабилизированных наношероховатостью поверхности титана. Легко показать, что при данном значении F заведомо удовлетворяются условия вскипания воды для значительной части облученной поверхности мишени (порог и температура плавления титана составили соответственно 0.05 Дж/см² [27] и 1608 °C [36], а критическая температура воды T_{crit} — всего 374 °C [36]). Внешние стенки микропузырьков

являются естественным волноводом с большим скачком показателя преломления $\Delta n \approx 0.3$ [30], а сами микропузырьки — отрицательной линзой, перераспределяющей падающее на них лазерное излучение на периферию пузырька. Этот эффект объясняет возникновение узких кольцеобразных абляционных кратеров на поверхности титана в водной среде даже при столь низких средних плотностях энергии $F \approx 0.1$ Дж/см², явно недостаточных для непосредственной абляции поверхности материала (напомним, порог макроскопической абляции титана в наших условиях составляет около 0.3 Дж/см² [27]).

3.2.3. Моделирование базовых периодов одномерных нанорешеток поверхности рельефа титана

Моделирование периодов одномерных решеток, создаваемых на поверхности титана под действием фемтосекундных лазерных ИК- и УФ-импульсов, проводилось с использованием результатов интерференционной модели [19, 20], предполагающей равенство базового периода Λ_1 таких решеток длине ПЭВ Λ_{SEW} , возбуждаемой на первоначально плоской поверхности мишени. В частности, при генерации ПЭВ, интерферирующей с падающей на поверхность раздела металл–диэлектрик световой волной с длиной волны λ , нарастает фурье-компоненты шероховатости с волновым вектором $\mathbf{q} \parallel \mathbf{e}$ и периодом [33, 37]

$$\Lambda_{SEW} = \lambda \left(\sqrt{\frac{\operatorname{Re}\epsilon_M \operatorname{Re}\epsilon_D}{\operatorname{Re}\epsilon_M + \operatorname{Re}\epsilon_D}} \pm \sin \theta_{inc} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где ϵ_M и ϵ_D — диэлектрические проницаемости соответственно металла и диэлектрика на длине волны λ и θ_{inc} — угол падения излучения на поверхность. Дополнительные условия возбуждения ПЭВ имеют вид [37]

$$\operatorname{Re}\epsilon_M + \operatorname{Re}\epsilon_D < 0, \quad \operatorname{Re}\epsilon_M \operatorname{Re}\epsilon_D < 0. \quad (12)$$

Предыдущие исследования показали [18], что оценки периодов Λ_1 по формуле (11) с использованием оптических характеристик невозбужденного материала плохо согласуются с экспериментальными данными и, тем более, не позволяют осуществлять поиск оптимальных условий фемтосекундного лазерного наноструктурирования в пространстве $\{\lambda, F, N\}$. Поэтому в настоящей работе для таких оценок использовались расчетные мгновенные (на момент возбуждающего фемтосекундного лазерного импульса) оптические характеристики фотовозбужденного титана (см. рис. 4), показывающие

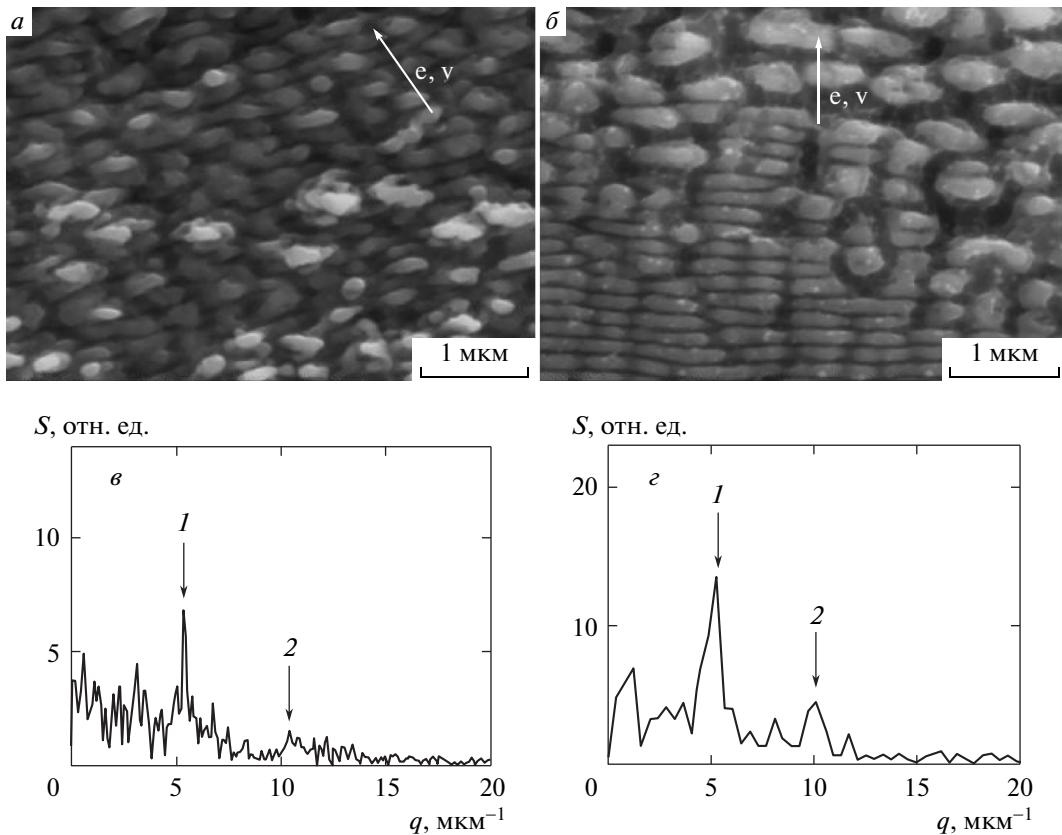


Рис. 10. Вверху (*a*, *б*) — снимки поверхности титана, облученной на воздухе лазерными УФ-импульсами ($\lambda_{las3} = 248$ нм) при $N \approx 10^3$ и $F \approx 0.05$ Дж/см² (*a*), 0.1 Дж/см² (*б*). Стрелки показывают направление поляризации e и скорости сканирования образца v . Внизу (*в*, *г*) — амплитудные фурье-спектры поверхностного нанорельефа, представленного на соответствующих рисунках вверху. Стрелки с цифрами показывают положение соответствующих гармоник нанорельефа

хорошее согласие результатов расчета с соответствующими экспериментальными данными (см. рис. 5).

В результате для случая наноструктурирования титана фемтосекундными лазерными ИК-импульсами ($\lambda_{las1} = 744$ нм) отмечается количественное согласие экспериментальных значений Λ_1 и рассчитанных величин Λ_{SEW} в диапазоне $F = 0.03\text{--}0.15$ Дж/см² $> F_{N,IR}$ (см. рис. 9), а также общая тенденция убывания этих зависимостей. В согласии с результатами предшествующих работ [1–8, 32, 38], базовые периоды нанорешеток при их формировании на воздухе ($\text{Re}\varepsilon_D \approx 1$) оказываются слабосубволновыми ($450\text{--}600$ нм < 744 нм) согласно формуле (11), адаптированной для случая $\text{Re}\varepsilon_M \gg \text{Re}\varepsilon_D$,

$$\frac{\Lambda_{SEW}}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\text{Re}\varepsilon_D}} \left(1 - 2 \left| \frac{\text{Re}\varepsilon_D}{\text{Re}\varepsilon_M} \right| \right). \quad (13)$$

В результате для создания субволновых нанорешеток использование в качестве одной из граничных сред диэлектрической среды с высоким значением ε_D оказывается перспективным. Действительно, при тех же условиях фемтосекундного ИК-лазерного наноструктурирования титана в водной среде ($\text{Re}\varepsilon_D \approx 1.75$ [36]) как расчетные длины ПЭВ Λ_{SEW} , так и экспериментальные периоды Λ_1 оказываются значительно меньше $\lambda_{las1} = 744$ нм (см. рис. 9).

В случае воздействия на поверхность титана в воздухе фемтосекундных УФ-импульсов ($\lambda_{las3} = 248$ нм) также образуются мелкомасштабные одномерные нанорешетки с субволновыми периодами 0.1–0.2 мкм, что качественно объясняется, с учетом формул (11), (13), меньшей длиной волны лазерного излучения. Вместе с тем моделирование параметров ПЭВ в УФ-области оказывается довольно затруднительным, поскольку аппрокси-

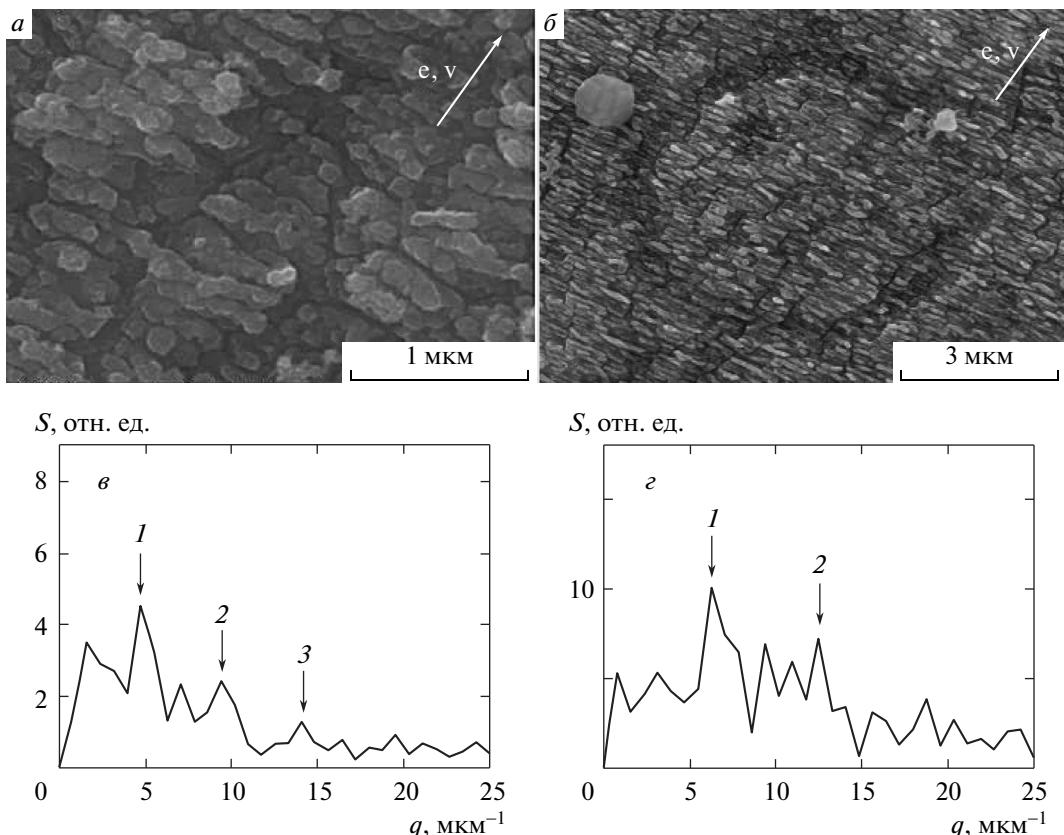


Рис. 11. Вверху (*а*, *б*) — снимки поверхности титана, облученной в воде лазерными ИК-импульсами ($\lambda_{las1} = 744$ нм) при $N \approx 10^4$ и $F \approx 0.2$ Дж/см² (*а*), 0.1 Дж/см² (*б*). Стрелки показывают направление поляризации *e* и скорости сканирования образца *v*. Внизу (*в*, *г*) — амплитудные фурье-спектры поверхностного нанорельефа, представленного на соответствующих рисунках вверху. Стрелки с цифрами показывают положение соответствующих гармоник нанорельефа

мация Друде с постоянной начальной плазменной частотой и спектрально-зависимым начальным временем электрон-электронного рассеяния носителей (формулы (1) и (2)), выполненная в средней ИК-области (3–30 мкм), (см. рис. 3), является менее точной при ее экстраполяции в более широкую спектральную область (см. рис. 2), включающую УФ-диапазон. В частности, в этом случае надо учитывать пока не известную дисперсию массы *s*-электронов, по-видимому, весьма значительную при переходе из средней ИК-области в УФ-область, что влияет на начальное значение плазменной частоты. В результате для использованной в настоящей работе друде-аппроксимации диэлектрической проницаемости титана, экстраполированной из средней ИК-области в УФ-область, расчетная величина $\text{Re } \varepsilon_{intra} < -1$ оказывается там недостаточной даже для возбуждения ПЭВ согласно условиям (12).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были изучены особенности квазипериодического нанорельефа, записанного на сухой или влажной поверхности титана с помощью фемтосекундных лазерных ИК- и УФ-импульсов. Предполагается, что наборы ориентированных квазипериодическихnanoструктур (одномерных нанорешеток) с субволновыми периодами представляют собой гармоники поверхностного нанорельефа, возникающие из-за дифракции падающих лазерных импульсов на промежуточной негармонической периодической поверхностной решетке. Указанная промежуточная поверхностная нанорешетка формируется под действием первых лазерных импульсов в результате их интерференции с ПЭВ, возбуждаемой ими на плоской поверхности материала, и последующей его абляции в пространственных областях, от-

вечающих максимумам интерференции. В результате период промежуточной нанорешетки равняется, с одной стороны, длине ПЭВ, а с другой стороны, длине волны основной (первой) гармоники нанорельефа, которая выступает в качестве контрольного параметра, характеризующего ПЭВ и условия ее возбуждения в течение фемтосекундного лазерного импульса.

Для понимания условий возбуждения ПЭВ на поверхности титана и ее наноструктурирования было выполнено моделирование мгновенных оптических характеристик фотовозбужденного материала в рамках предложенной модели, учитывающей эффект «бутылочного горла» в плотности электронных состояний ниже и выше уровня Ферми для *s*- и *d*-зон. Расчеты в рамках данной модели и экспериментальные измерения коэффициента отражения возбуждающих фемтосекундных лазерных ИК-импульсов показали, что титан, являющийся на оптических частотах полупроводником, в ходе сверхбыстрого фотовозбуждения из-за насыщения межзонного *d* → *s*-поглощения и соответствующего роста плотности свободных носителей в *s*-зоне превращается в проводник, вследствие чего существенно меняется длина волны ПЭВ. Рассчитанные длины ПЭВ для условий их возбуждения фемтосекундными лазерными ИК- и УФ-импульсами с различной плотностью энергии на сухой или влажной поверхности титана хорошо согласуются с периодами первых гармоник поверхностного нанорельефа.

В практическом плане, в работе предлагаются и рассматриваются три новых способа направленной записи субволновых квазипериодических поверхностных нанорешеток под действием фемтосекундных лазерных импульсов 1) вблизи (чуть выше) пороговой плотности энергии наноструктурирования, 2) в области плотностей энергии излучения или его длины волны, где модуль вещественной части диэлектрической проницаемости фотовозбужденной (проводящей) среды приближается к таковому для диэлектрической проницаемости прилегающего диэлектрика («силовая» и спектральные настройки), а также 3) выбором прилегающего диэлектрика, вещественная часть диэлектрической проницаемости которого обеспечивает условие, указанное в п. 2. Рассматриваемые способы в явном виде ранее не выделялись, по-видимому, ввиду недостаточного понимания физической природы их базовых процессов. Примечательно, что в совокупности все три способа позволяют получать единичные поверхностные нанорешетки или их наборы при использовании широкого диапазона

плотностей энергии и длин волн лазерного излучения.

Авторы признательны Г. А. Шафееву (ИОФ РАН) за полезные советы и рекомендации, а также РФФИ за частичную поддержку работы (гранты №№ 08-08-00756-а, 09-02-12018-офи_м, 10-08-00941-а, 11-02-01202-а, 11-07-00273-а, 11-08-00457-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Заботнов, Л. А. Головань, И. А. Остапенко и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 76 (2006).
2. R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, and E. W. Kreutz, Appl. Surf. Sci. **252**, 8576 (2006).
3. A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, J. Appl. Phys. **101**, 034903 (2007).
4. Y. Yang, J. Yang, C. Liang, and H. Wang, Opt. Exp. **16**, 11259 (2008).
5. G. Miyaji and K. Miyazaki, Opt. Exp. **16**, 16265 (2008).
6. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng et al., Opt. Exp. **16**, 19354 (2008).
7. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng et al., Phys. Rev. B **79**, 125436 (2009).
8. S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita et al., Phys. Rev. B **79**, 033409 (2009).
9. E. Stratakis, V. Zorba, M. Barberoglou et al., Appl. Surf. Sci. **255**, 5346 (2009).
10. E. D. Diebold, N. H. Mack, S. K. Doorn, and E. Mazur, Langmuir **25**, 1790 (2009).
11. T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, and E. Mazur, Langmuir **22**, 4917 (2006).
12. A. Y. Vorobyev and C. Guo, Appl. Phys. Lett. **94**, 224102 (2009); Opt. Exp. **18**, 6455 (2010).
13. J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen, and E. Mazur, Opt. Lett. **30**, 1773 (2005).
14. A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, Phys. Rev. Lett. **102**, 234301 (2009).
15. A. V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, and J. H. T. Luong, J. Phys. Chem. B **107**, 4527 (2003).
16. Л. А. Головань, И. О. Джунь, А. Е. Докукина и др., Изв. РАН, сер. физ. **73**, 43 (2009).

17. R. Stoian, A. Mermilliod-Blondin, N. M. Bulgakova et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 124105 (2005).
18. Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин и др., Письма в ЖЭТФ **90**, 116 (2009).
19. J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* **27**, 1141 (1983).
20. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, УФН **147**, 675 (1985).
21. A. Borowiec and H. K. Hagen, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4462 (2003).
22. N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A* **76**, 983 (2003).
23. J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, *J. Appl. Phys.* **97**, 013538 (2005).
24. В. Д. Зворыкин, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 10 (2008).
25. A. Couairon and A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* **441**, 47 (2007).
26. С. М. Климентов, Т. В. Кононенко, П. А. Пивоваров и др., КЭ **32**, 433 (2002).
27. M. Ye and C. P. Grigoropoulos, *J. Appl. Phys.* **89**, 5183 (2001).
28. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Acad. Press, Orlando (1998).
29. A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss, *Phys. Rev. B* **65**, 092106 (2002).
30. R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
31. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, Письма в ЖЭТФ **73**, 751 (2001).
32. В. С. Макин, Р. С. Макин, А. Я. Воробьев, Ч. Гуо, Письма в ЖТФ **34**, 55 (2008).
33. В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев, *Взаимодействие лазерного излучения с веществом*, Физматлит, Москва (2008).
34. В. А. Сойфер, Компьютерная оптика **32**, 110 (2008).
35. K. Ke, E. F. Hasselbrink, Jr., and A. J. Hunt, *Anal. Chem.* **77**, 5083 (2005).
36. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
37. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, Москва (2009).
38. В. С. Макин, Фotonika **2**(14), 16 (2009).