

## ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*В. А. Надточенко\**, *А. А. Астафьев*, *А. В. Айбуш*, *А. А. Гулин*,  
*А. Д. Залесский*, *А. Н. Костров*, *А. С. Кривохарченко*, *А. А. Осыченко*,  
*А. А. Титов*, *М. С. Сырчина*, *А. М. Шахов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,

\*e-mail: nadtochenko@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

**Аннотация** – Представлены результаты исследования структурирования поверхности стекла с субдифракционным пространственным разрешением с использованием фемтосекундного лазерного излучения, сфокусированного микронным диэлектрическим шариком, покрытым наночастицами золота. Показано, что при использовании излучения с длиной волны 780 нм достигается размер отверстия 110 нм. Предложен механизм абляции. Методика открывает новые возможности для создания микрофлюидных и сенсорных устройств в технологии Lab-on-Chip для обнаружения токсичных и взрывоопасных веществ.

*Ключевые слова:* фемтосекундный лазер, наноструктурирование поверхности, абляция, сенсоры.

---

## FEMTOSECOND LASER TECHNOLOGY FOR NANOSTRUCTURING DIELECTRIC SURFACE

*V. A. Nadtochenko\**, *A. A. Astafiev*, *A. V. Aibush*, *A. A. Gulin*, *A. D. Zalessky*,  
*A. N. Kostrov*, *A. S. Krivokharchenko*, *A. A. Osychenko*, *A. A. Titov*,  
*M. S. Syrchina*, and *A. M. Shakhov*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

\*e-mail: nadtochenko@gmail.com

Received October 24, 2018

**Abstract** – The results for nanostructuring glass surface with subdiffraction spatial resolution using femtosecond laser radiation focused by core/shell type Au/SiO<sub>2</sub> microspheres are presented. A spatial resolution value of 110 nm has been achieved by applying laser radiation at a wavelength of 780 nm. An appropriate mechanism for glass ablation is proposed. The technique opens up new opportunities for creating microfluidic and sensor devices based on Lab-on-Chip technology which can be successfully applied for detecting toxic and explosive substances.

*Keywords:* femtosecond laser, nanostructuring surface, ablation, sensors.

## ВВЕДЕНИЕ

Для обнаружения токсичных и взрывоопасных веществ значительный интерес представляют микрофлюидные и сенсорные устройства, интегрированные на единую платформу по принципу Lab-on-Chip. Для создания таких устройств требуется разработать методы структурирования диэлектриков, в частности стекол [1]. Значительный вклад в развитие этого направления вносят фемтосекундные лазерные технологии [1, 2]. Эти технологии используют острогофокусированное фемтосекундное лазерное излучение. При его использовании в области перетяжки объектива микроскопа можно достичь высокой интенсивности светового поля при относительно низкой энергии импульса. При энергии импульса порядка 1 нДж и длительности порядка 100 фс в перетяжке объектива с числовой апертурой  $\sim 0,7$  достигается плотность мощности  $\sim 10^{12-13}$  Вт/см<sup>2</sup>. При такой плотности мощности за счет нелинейно-оптических взаимодействий происходит модификация свойств материалов (абляция, резка, фазовые превращения и т.п.). Размер перетяжки определяется законами дифракции и по порядку величины равен  $\sim \lambda/2$ . Размер структур, создаваемых таким способом, также близок к  $\sim \lambda/2$ .

Одной из важных фундаментальных задач этого направления считается преодоление дифракционного предела оптического микроскопа (ограничение Аббе). Для того чтобы достичь субдифракционного разрешения, требуется более острая фокусировка. Она достижима в «горячем» пятне ближнего поля. При пропускании света через микроразмерные сферы диэлектрика в ближнем поле образуется «горячее» пятно высокой интенсивности света и таким образом «преодолевается» дифракционный предел  $\lambda/2$ , а пространственное разрешение становится существенно выше, чем  $\lambda/2$  [1-5]. При этом микрошарик выполняет роль наноплинзы.

Второй подход к достижению субдифракционного разрешения состоит в использовании «горячего» пятна, создаваемого плазмонной структурой [6, 7]. Плазмонная наноструктура также способна выполнять роль наноплинзы. В данной работе мы применили комбинированное решение, когда структурирование поверхности осуществляется микрошариком, покрытым наночастицами золота, и показали, что общепринятый механизм абляции, за счет поглощения света в «горячем» пятне не реализуется, а абляция происходит по альтернативному механизму, за счет импульсного разогрева микрошарика.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

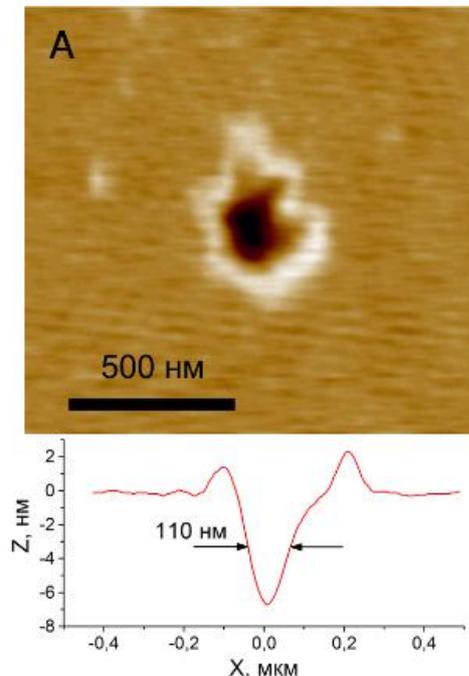
В работе использовали микрошарики Au/SiO<sub>2</sub> (оболочка/ядро), которые состояли из SiO<sub>2</sub> ядра диаметром 470 нм и золотого слоя толщиной 44 нм. Диаметр этих сферических частиц составлял  $553 \pm 22$  нм. Микрошарики SiO<sub>2</sub> были синтезированы по методу Штребера [8]. Синтез микрочастиц структуры оболочка/ядро Au/SiO<sub>2</sub> осуществляли в несколько стадий [9]: 1) получение сферических SiO<sub>2</sub> частиц с узким распределением по размерам; 2) химическая модификация поверхности SiO<sub>2</sub> частиц первичной стадии аминогруппами; 3) синтез затравочных Au НЧ; 4) пришивка затравочных Au НЧ к поверхности

через аминокруппы; 5) наращивание сплошной золотой оболочки на поверхности частиц.

В качестве мишени для микроструктурирования использовано борсиликатное стекло. В каплю воды на стекле помещали Au/SiO<sub>2</sub> микрошарик и в схеме инвертированного микроскопа облучали фемтосекундным импульсом. В работе использовали титан-сапфировый генератор Tsunami© (Spectra-Physics), длина волны генерации 780 нм, длительность импульса 50 фс, частота повторения 62 МГц. Для облучения образца использовали одиночные фемтосекундные импульсы с энергиями 120 нДж, которые фокусировали масляно-иммерсионным объективом (Olympus) с увеличением 100х и числовой апертурой 1.4. Топографию и размер структур, образовавшихся после действия фс импульса, измеряли методом атомно-силовой сканирующей микроскопии с использованием сканирующей АСМ-головки NT MDT.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

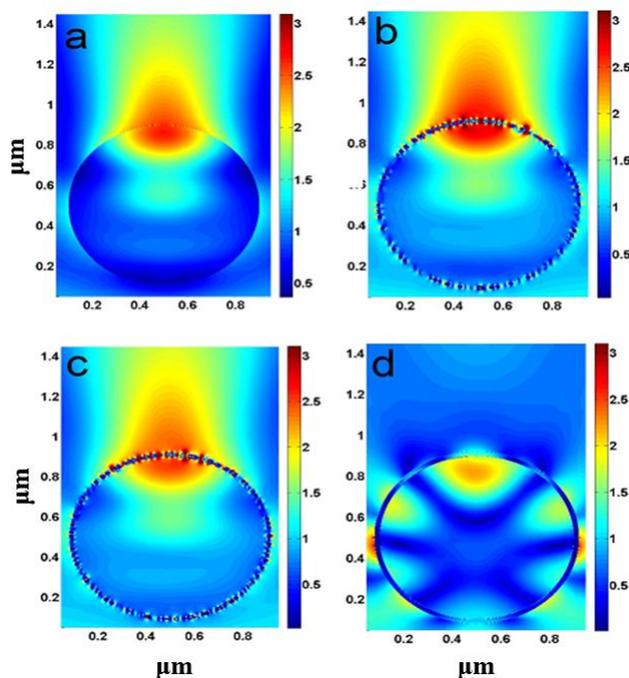
Рисунок 1 демонстрирует микролунку на поверхности стекла при воздействии лазерным импульсом. Кроме образования лунки в капле воды под действием лазерного импульса, возможно образование газопарового пузыря. Образование микролунки и пузыря носит пороговый характер. Измерения порога образования пузыря в воде показали, что порог существенно понижается при введении частицы Au/SiO<sub>2</sub>. Под порогом образования пузыря подразумевают плотность энергии, при которой вероятность образования пузыря достигает 50%. Для SiO<sub>2</sub> шарика, не покрытого золотом, порог образования пузыря составляет 1,7 Дж/см<sup>2</sup>, для покрытого золотом – значение порога всего 0,06 Дж/см<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** А: изображение микролунки при воздействии лазерным импульсом. Б: АСМ изображение кратера на поверхности стекла, образованного при облучении микрочастицы Au/SiO<sub>2</sub> оболочка/ядро единичным фемтосекундным лазерным импульсом с плотностью энергии 1 Дж/см<sup>2</sup>.

Кроме того, был определен порог образования микролунок на поверхности стекла за счет абляции. Оказалось, что покрытие микрошариков  $\text{SiO}_2$  золотом понижает порог образования лунок на стекле, а именно – в этом случае порог достигается при плотности энергии  $0,75 \text{ Дж/см}^2$ , в то время как для  $\text{SiO}_2$  шариков без покрытия порог равен  $2,95 \text{ Дж/см}^2$ , что практически совпадает с порогом без применения шариков ( $3 \text{ Дж/см}^2$ ). Как видно из рис. 1, структурирование с использованием частиц  $\text{Au/SiO}_2$  обеспечило пространственное разрешение  $\lambda/7$ , что существенно превышает предел Аббе.

Расчет светового поля в окрестности сферической частицы  $\text{Au/SiO}_2$  в воде выполнен путем решения уравнений Максвелла методом FDTD при разных уровнях загрузки поверхности золотом. Как видно из рис. 2, «горячее» пятно не направлено на поверхность стекла в инвертированной оптической схеме микроскопа и не может вызвать абляцию. Поэтому можно предположить альтернативный механизм возникновения абляции на поверхности стекла.



**Рис. 2** Расчет распределения электромагнитного поля вблизи кварцевой микросферы, покрытой металлическими наночастицами методом FDTD в зависимости от концентрации наночастиц: (а) концентрация 0%, (b) 35%, (с) 50%, (d) 100%. Цветовая шкала соответствует величине напряженности электрического поля, за 1 взята амплитуда падающей волны. Падающая волна поляризована в плоскости изображения.

Как указано выше, порог образования лунок с  $\text{Au/SiO}_2$  частицами близок к  $0,75 \text{ Дж/см}^2$ . Известно, что температура плавления золота составляет  $1336 \text{ К}$ , температура кипения равна  $2983 \text{ К}$ , а удельная теплота плавления –  $66,7 \text{ Дж/г}$ . Исходя из оценок сечения поглощения микрочастицы по теории Ми, температура золотой оболочки при данной плотности энергии должна составлять  $2615 \text{ К}$ , что довольно близко к температуре кипения золота. Учитывая приблизительный характер оценки, можно предположить, что

температура испарения золота может быть достигнута при значениях плотности энергии, которые применяются для наноструктурирования. При этом образование лунки происходит, прежде всего, благодаря импульсному характеру разогрева золотого слоя Au/SiO<sub>2</sub> в течение ~10-20 пс. Под действием импульса происходит разрушение микрошарика Au/SiO<sub>2</sub>. По-видимому, механизм повреждения поверхности может включать в себя образование ударных волн, возникающих в процессе импульсного нагревания поглощающей частицы, при этом давление в этих волнах может достигать величин порядка 100 ГПа [10], превышающих предел прочности стекла. Кроме того, можно предположить, что эффект повреждения обусловлен гидравлической струей при кавитации вокруг шарика на поверхности стекла. В довершение ко всему, дополнительный вклад в повреждения может вносить микровзрыв самой золотой оболочки, имеющий место при достижении температуры испарения золота [11].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, достигнуто субдифракционное пространственное разрешение  $\lambda/7$  макроструктурирования поверхности стекла фемтосекундными импульсами света при использовании микрошариков Au/SiO<sub>2</sub> в качестве мишени.

Показано, что абляция стекла происходит за счет импульсного механического и теплового воздействия на стекло в окрестности микрошариков Au/SiO<sub>2</sub>, которые выступают в качестве точечных абсорберов светового импульса.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082–2018–0005, номер государственной регистрации ЦИТИС АААА-А18-118020690203).*

### ACKNOWLEDGEMENT

*This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2018-0005, Government Registration No. АААА-А18-118020690203.*

### Список литературы / References:

1. Shakhov A., Astafiev A., Gulin A., Nadtochenko V. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. No. 49. P. 27467.
2. Shakhov A.M., Astafiev A.A., Plutenko D.O., Sarkisov O.M., Shushin A.I., Nadtochenko V.A. // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 12562.
3. Aeschlimann M., Bauer M., Bayer D. et al. // Nature. 2007. V. 446. P. 301.
4. Kawata S., Sun H. B., Tanaka T., Takada K. // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
5. Betzig E., Trautman J. K. // Science. 1992. V. 257. P. 189.
6. Plech A., Leiderer P., Boneberg J. // Laser Photonics Rev. 2009. V 3. P. 435.
7. Eversole D., Luk'yanchuk B., Ben-Yakar A. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2007. V. 89. P. 283.
8. Stöber W., Fink A., Bohn E. // Science. 1968. V. 26. No. 1. P. 62.
9. Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Lee T.R. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 4915.

10. *Fabbro R., Fournier J., Ballard P., Devaux D., Virmont J.* // Journal of Applied Physics. 1990. V. 68. No. 2. P. 775.
11. *Li Y., Qu S.* // Current Applied Physics. 2013. V. 13. No. 7. P. 1292.