

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

Моделирование оптических поляризационных процессов на лазерно-модифицированном титане с пленкой поливинилового спирта

А. В. Цибульникова^{1✉}, А. А. Ханкаев¹, Д. А. Артамонов¹, И. Г. Самусев¹, В. А. Слежкин², И. И. Лятун¹, В. В. Брюханов¹

¹Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград 236016, Российская Федерация

²Калининградский государственный технический университет, Советский пр., 1, Калининград 236022, Российская Федерация

Аннотация

Исследованы оптические спектры поверхностных плазмон-поляритонов на лазерно-модифицированном титане с осажденной микронной полимерной пленкой поливинилового спирта (ПВС).

Метаповерхность титана создавалась лазерным фемтосекундным воздействием $\lambda = 1.035$ мк и длительностью $\tau = 280$ фс с линейной и круговой поляризацией излучения. Пакеты лазерных импульсов точно наносились на поверхность шагом через 100 мк через $t_i = 25-750$ мс. При линейной поляризации излучения на скрайбированной поверхности титана возникали дорожки сканов «ripple» («рябь») структур с плотностью штрихов до $N \sim 1200$ мм⁻¹. Установлено, что при круговой поляризации воздействующего излучения на титан, возникали абляционные точечные каверны с лепестковыми кольцевыми «ripple» нано-микроструктурами вдоль линии распространения импульсов луча.

Проведено математическое моделирование действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрических проницаемостей и установлено практически полное совпадение спектральных параметров в спектрах отражения поляризованного излучения. При анализе спектров так же было установлено наличие максимума поглощения в ИК-области, обусловленного присутствием пленки ПВС.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, лазерное структурирование, круговая поляризация, метаповерхность, пленка ПВС

Источник финансирования: работа выполнена в рамках проекта, поддержанного Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № FZWM-2020-0003.

Для цитирования: Цибульникова А. В., Ханкаев А. А., Артамонов Д. А., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Лятун И. И., Брюханов В. В. Моделирование оптических поляризационных процессов на лазерно-модифицированном титане с пленкой поливинилового спирта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 545–558. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

For citation: Tsibulnikova A. V., Khankaev A. A., Artamonov D. A., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Lyatun I. I., Bryukhanov V. V. Modelling optical polarisation processes on laser modified titanium with a polyvinyl alcohol film. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 545–558. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10559>

✉ Цибульникова Анна Владимировна, e-mail: anna.tsibulnikova@mail.ru

© Цибульникова А. В., Ханкаев А. А., Артамонов Д. А., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Лятун И. И., Брюханов В. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из наиболее перспективных и актуальных способов модификации металлической поверхности на микро и наномасштабе с целью придания ей особых физико-оптических свойств является процесс фемтосекундного лазерного структурирования [1–3]. На процесс формирования лазерно-индуцированных поверхностных структур (laser induced periodic surface structures – LIPSS) оказывают влияние не только параметры лазерного излучения (длительность, частота, fluence), но и среда, в которой происходит взаимодействие излучения с материалом [4–6]. Огромный интерес к таким поверхностям связан с проявлением уникальных спектральных [5–7], механических [5, 8–10], трибологических [8, 10, 11] и других физико-химических свойств [8, 10–12]. Особенности создания LIPSS обуславливают возможности применения таких метаматериалов в различных приложениях оптосенсорики и биофизики [13–17], а также в качестве плазмонных преобразователей электромагнитного излучения в видимой и терагерцовой области [18].

Известно, что на микро- и наноструктурированных шероховатых металлических поверхностях происходит генерация поверхностных плазмонов разного модового состава [18–21]. Кроме морфологических параметров структурированной поверхности на эффективность генерации локальных плазмонов на элементах шероховатости большое влияние оказывает среда на поверхности материала, в которой электромагнитная волна распространяется и экспоненциально затухает в направлении перпендикулярно её поверхности. Известно, что физической причиной генерации поверхностных плазмонов на поверхности металла является наличие на границе металл-диэлектрик межфазной нанометровой пленки (например, окисла), где происходят преобразования электромагнитной энергии [22,23]. В работах рассматриваются и слоистые системы, состоящие из метал-диэлектрических композитов и проводящих сред [24–26]. Область локализации поверхностных плазмонов для таких сред может располагаться как в оптическом диапазоне, так и в области инфракрасных частот [18,23,27]. Так изменения морфологии поверхности путем внедрения наночастиц или резонаторов типа «металл-диэлектрик-металл» обеспечивает формирование резонансного плазмонного спектра в ИК-области [27]. Данные структурные изменения требуют учета множества пара-

метров при моделировании плазмонных полей и проектирование плазмонных излучателей на метаповерхностях, из-за чего данный процесс представляет собой весьма трудную задачу [28–31], ввиду сложных процессов взаимодействия и преобразования излучения на поверхности модифицированного материала.

При создании метаповерхности с помощью лазерной литографии можно использовать фазы плазмонного рассеяния излучения Панчаратнама–Берри [30] и создавать нанооптические элементы и приборы [32]. Так, при воздействии линейно поляризованным фемтосекундным излучением, например, на титан, возникают линейные абляционные структуры с различными геометрическими размерами в виде полосок, состоящих из канавок и «бугров» в результате самоорганизации поверхности [2, 4, 5, 16, 17]. При создании металлической метаповерхности методами циркулярно поляризованного фемтосекундного излучения [7, 32–34] возникает вихревое электромагнитное поле, приводящее к созданию вращательных расплавленных и затвердевших абляционных дуговых микро- и наноструктур. Таким образом, с помощью нелинейной лазерной литографии на металле могут быть созданы линейные и «закрученные» структуры с различной нано-шероховатостью [35–37] с новыми оптическими элементами.

В качестве ключевых физических задач настоящей работы можно указать создание методом лазерного структурирования на поверхности титана абляционных микро- и наноструктур с помощью линейного и циркулярного излучения с длиной волны 1 мкм при различной энергии воздействия высокой интенсивности; регистрацию поверхностных плазмонов, возникающих под действием излучения на межфазной границе шероховатая метаповерхность-диэлектрик (микронная пленка поливинилового спирта) и изучение особенностей их оптических поляризационных спектров отражения.

Отметим, что настоящая работа является продолжением серии работ по исследованию плазмонных фотопроцессов на структурированных лазером металлических поверхностях с участием молекул красителей и биологических объектов.

2. Экспериментальная часть

Фемтосекундное лазерное структурирование поверхности ленты прокатанного титана (пластины) толщиной $d \sim 0.6$ мм было выполнено с помощью лазерной установки ТЕТА-25 (Авеста,

Россия). Параметры лазерного излучения были следующие: длительность одиночного импульса 280 фс, частота следования импульсов 25 кГц. Лазер работал в режиме прореживания импульсов под управлением ПО Lascos. Смещение образца (титановой пластины) происходит с помощью двухосевого моторизированного позиционера (Shtanda, Литва) под управлением ПО XILab. Структурирование поверхности проводили лазерным излучением с линейной и круговой поляризацией. Круговая поляризация была достигнута путем прохождения лазерного пучка через круговой поляризатор CP1L1064 (Thorlabs, США), помещенный на пути лазерного излучения между фокусирующей линзой и плоским зеркалом. Измерение выходной мощности лазерного излучения было выполнено при помощи измерителя Ophir (Nova II, Israel).

2.1. Структурирование поверхности титановой пластины

Точечное структурирование поверхности титана проводили следующим образом. Образец помещался на моторизированный позиционер и смещался относительно положения лазерного пучка, сфокусированного на поверхности с помощью системы зеркал и линз. При смещении образца угол между вектором поляризации лазерного излучения и направлением движения образца составлял 45 градусов. Длительность воздействия излучения на одну зону составляла от 25 до 750 мс, причем расстояние между центрами зон составляло 100 мкм, что определяло отсутствие перекрывания зон структурирования. Мощность лазерного излучения, падающего на образец, составляла $P = 40$ мВт, которой было достаточно для преодоления барьера критического значения, необходимого для структурирования поверхности титана [5].

Данный метод структурирования был реализован для двух видов поляризации лазерного излучения: линейной и круговой. Линейное структурирование титана было выполнено при скорости сканирования 500 мкм/с.

На структурированные поверхности титана далее были нанесены полимерные пленки ПВС.

Морфология поверхности титана исследовалась с помощью электронного микроскопа Zeiss Cross Beam-540 (FIB-SEM).

2.2. Нанесение пленки ПВС на титановую лазерно-структурированную поверхность.

Для нанесения пленки ПВС на структурированные поверхности титана использовали уста-

новку Ossila Spin Coater (Great Britain). Образец раскручивали до скорости вращения 6000 rpm, а затем в его центр наносили каплю 9%-ного водного раствора ПВС. Под действием центробежной силы раствор равномерно распределялся по поверхности образца. Толщина полученной пленки составляла – 750 нм.

2.3. Спектральные измерения

Спектры диэлектрической проницаемости и спектры отражения поляризованного излучения были измерены на спектральном эллипсометре в диапазоне длин волн 450-1000 нм (AUTO SE, Horiba-France).

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим влияние вида поляризации лазерного излучения на трансформацию LIPSS в условиях изменения длительности лазерного воздействия.

3.1. Морфология титановых структур полученных при линейной и круговой поляризации лазерного излучения

В первой серии эксперимента методом SEM микроскопии было проведено исследование морфологических особенностей поверхности титана после лазерного воздействия лучом с линейной и круговой поляризацией различной длительности.

На рис. 1 представлены SEM-сканы поверхности после воздействия на поверхность пакетом импульсов с линейной поляризацией и длительностью суммарного лазерного воздействия 25 и 100 мс (рис. а и б), а также с круговой поляризацией и длительностью лазерного воздействия 25с, 100, 250 мс и 750 мс соответственно.

Общие физические процессы возникновения лазерно модифицированных структур на метаповерхности титана, представленных на рис. 1, достаточно хорошо описаны в [5] с точки зрения оптических волновых процессов дифракции и интерференции на элементах шероховатости материала с учетом рассмотрения термодинамических процессов сверхбыстрого плавления с мгновенным изменением фазы материала [38–41].

После 25 мс лазерного воздействия (количество импульсов $N_{\text{puls}} = 625$) на поверхности начинают формироваться «ripple» структуры с соединительными мостиками (рис. 1а). Периодичность таких структур составляет ~1 мкм. Что соответствует длине волны лазерного излучения $\lambda = 1035$ нм. Ширина одной такой структуры со-

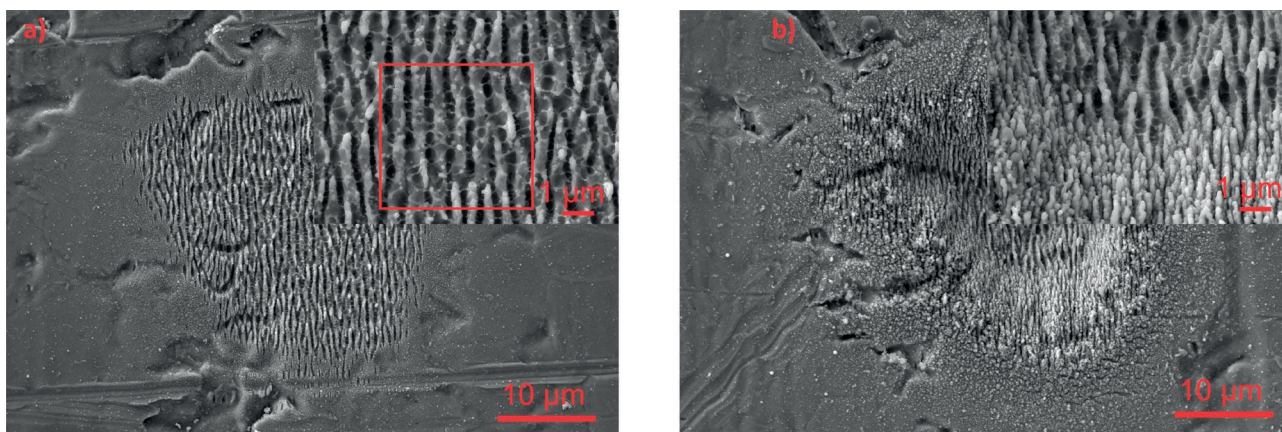


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титана после фемтосекундного лазерного воздействия с линейной поляризацией падающего излучения с суммарным временным воздействием: а) – 25 мс; б) – 100 мс. На вставке (а) представлена выборка «ripple» структур на метаповерхности титана, которые могут служить элементами отражательной дифракционной решетки

ответствует половине длины волны и равна ~ 500 нм. По мере углубления лазерного луча в материал (с увеличением длительности воздействия до 100 мс, $N_{\text{puls}} = 2500$) наблюдается трансформация исходных крупных «ripple» структур размером 500 нм в более мелкие/частые (рис. 16 - вставка) с шириной примерно в 4 раза меньше исходных. Отметим, что в случае линейной поляризации вектор E в падающей волне колеблется параллельно плоскости поверхности образца и формирование параллельных «ripple» структур во многом так же определяется поляризацией поверхности (линейно ориентированной перпендикулярно поверхности материала).

Исследованные в работе «ripple» структуры при заданных значениях энергии лазерного воздействия (с суммарным временным воздействием 25 мс) можно рассмотреть на метаповерхности титана как элементы отражательной дифракционной решетки с главными максимумами дифракции: $d \cdot \sin \varphi = k \cdot \lambda$, периодом $d = 770$ нм под углом $\varphi = 30^\circ$ и плотностью линий $N \sim 1200 \text{ мм}^{-1}$, длина волны блеска 750 нм. Это означает, что «ripple» структуры на метаповерхности титана могут стать хорошими оптическими элементами отражательных дифракционных решеток, используемые в интегральной нано оптике.

Формирование таких структур метаповерхности титана можно описать как трехстадийный процесс при любом типе поляризации падающего излучения. В результате воздействия электромагнитной волны с длительностью 280 фс с плотностью энергии в лазерном импульсе ($W = 0.17 \cdot 10^9$) Вт/м² достаточной для плавления

и испарения материала за время одного фемтоимпульса вся поглощенная материалом энергия передается кристаллической решетке в несколько этапов (нагрев электронов проводимости и передача тепла от электронов к решетке – электрон-фононное взаимодействие) [35, 42–44].

В результате сверхбыстрых (меньше, чем длительность 1 импульса) тепловых процессов нагрева электронного газа металла, сопровождающихся процессами электрон-фононной релаксации, возникает высокотемпературный нагрев металла с образованием плазмы и мгновенное (сверхбыстрое) плавление (меньше, чем 1нс). Процесс непрерывного проплавления титана происходит на протяжении 100 мс с постоянным радиальным распределением материала как бы напоминая при этом эффект просверливания, который сопровождается вытягиванием плоских новообразований в направлении к центру. Это происходит в результате сил электромагнитного взаимодействия между зарядовой плотностью металлического расплавленного титана. Вместе с тем известно, что температурный нагрев титана уже до 600–700 °С сопровождается формированием оксидного слоя TiO_2 . Процесс окисления металлов при воздействии лазерного излучения длительностью порядка 1 нс и 1 фс хорошо известен [34, 39]. После импульсного высокоинтенсивного лазерного воздействия под влиянием излучения $\lambda = 1.035$ мкм происходит изменение морфологии и фазового состава оксидной пленки на титане. Так, современные исследования показывают [45, 46], что синтез термически оксидированных пленок титана толщиной ~ 120 нм происходит при температуре от 600 до 1000 °С.

При этом структура пленки превращается в рутил принимая столбчатую форму, а в процессе повышения температуры фаза оксидной пленки может изменяться – от аморфной до упорядоченной (рутил, анатаз). Экспериментальные данные показывают, что длительное окисление при температурах 1000 °С приводит к переходу от параболического к линейному закону роста оксидного слоя на поверхности титана с появлением пор и трещин в формируемом оксиде [47]. Необходимо также заметить, что электронные процессы в пленке оксида титана в УФ-области обусловлены переходами в запрещенной зоне ($\lambda \sim 3.6$ эВ), которая представляет собой широкозонный полупроводниковый материал [48]. Наряду с указанными медленными термическими процессами образования пленки оксида титана, при фемтосекундном лазерном воздействии достигаются температуры плавления и испарения материала до ~ 2000 °С с высокой скоростью охлаждения [3], и дальнейшим осаждением распыленного материала. В результате этого создается шероховатость метаповерхности и дисперсия нано- и микро- адсорбированных наночастиц титана с оксидной пленкой. Таким образом далее происходит процесс окисления материала за время порядка 1 нс и несколько десятков фемтосекунд, который хорошо известен [34–43, 49].

Таким образом, после фемтосекундного лазерного воздействия на титан, формируется шероховатая метаповерхность с осажденными наночастицами титана и оксида титана. Такая поверхностная структура будет проявлять особые спектральные и плазмонные свойства, которые далее будут описаны в представленной работе.

Отметим, что при воздействии лазерным излучением с круговой поляризацией на поверхности титана и в материале будут происходить такие же тепловые поверхности, как и при линейной поляризации. Однако, в случае круговой поляризации вектор \mathbf{E} описывает в пространстве спираль [32, 40, 49–51], поэтому возникает индуцирование электрических диполей на боковых выступах конуса, а вектор дипольных моментов, параллельный вектору \mathbf{E} , направлен к центру оси симметрии конуса.

Рассмотрим пространственное распределение абляционного материала на метаповерхности титана при циркулярной поляризации излучения (рис. 2).

При воздействии лазерного излучения длительностью 25 мс наблюдается точечная абляция из поверхностного слоя титана с оксидным сло-

ем TiO_2 при локальном растрескивании материала (рис. 2а). Следует заметить, что толщина оксида титана при обычной температуре равна примерно ~ 20 нм, что определяется величиной разрешения эллипсометра (AUTO SE, Horiba-France). На рисунке заметно, что на поверхности происходит формирование островков пленки TiO_2 со средним размером < 1.0 мкм (рис. 2а – вставка). При этом на поверхности наблюдается почти равномерное распределение абляционных каверн и выплесков металла (светлые точки) на поверхности титана, что может быть обусловлено равномерным распределением фотонного поля в лазерном луче.

С увеличением количества импульсов до 2500 (100 мс) происходит углубление лазерного луча в материал и радиальное распределение абляционного материала (титан и TiO_2) в центре пучка (вставка правый угол рис. 2б). Центр луча вызывает появление глубокой каверны на поверхности титана, а на периферии по поверхности образуются точечные абляционные структуры абляции с различной плотностью. Заметно, что с увеличением энергии воздействия продолжается процесс фрагментации оксидной пленки с растрескиванием оксидного слоя.

На рис. 2г показана структурированная лазером область в течение 750 мс (~ 18750 импульсов) при круговой поляризации. В результате такого воздействия формируется конус с основанием равным диаметру пучка (~ 26 мкм). От основания к вершине конуса наблюдается радиальное распределение абляционного материала на внутренней боковой поверхности каверны. Интересным эффектом является образование лепестковых структур из металлического титана, покрытых оксидами титана TiO_2 (вставка рис. 2г – [4]), которые распределены вдоль окружностей от основания к центру перпендикулярно боковой поверхности, которые называются, иногда, «surface debris».

При увеличении плотности энергии лазерного воздействия на образец происходит уширение лазерного абляционного пятна (рис. 2г), но картина практически не меняется. Вместе с тем, по сравнению с «ripple» структурами, возникающими при линейной лазерной поляризации при создании абляционной метаповерхности титана, в случае применения круговой поляризации излучения абляционные «ripple» структуры (поверхностная рябь ударной волны) изменяются с шагом под углом $\Delta\alpha \sim 15^\circ$. При этом каждая наноструктура имеет длину, определя-

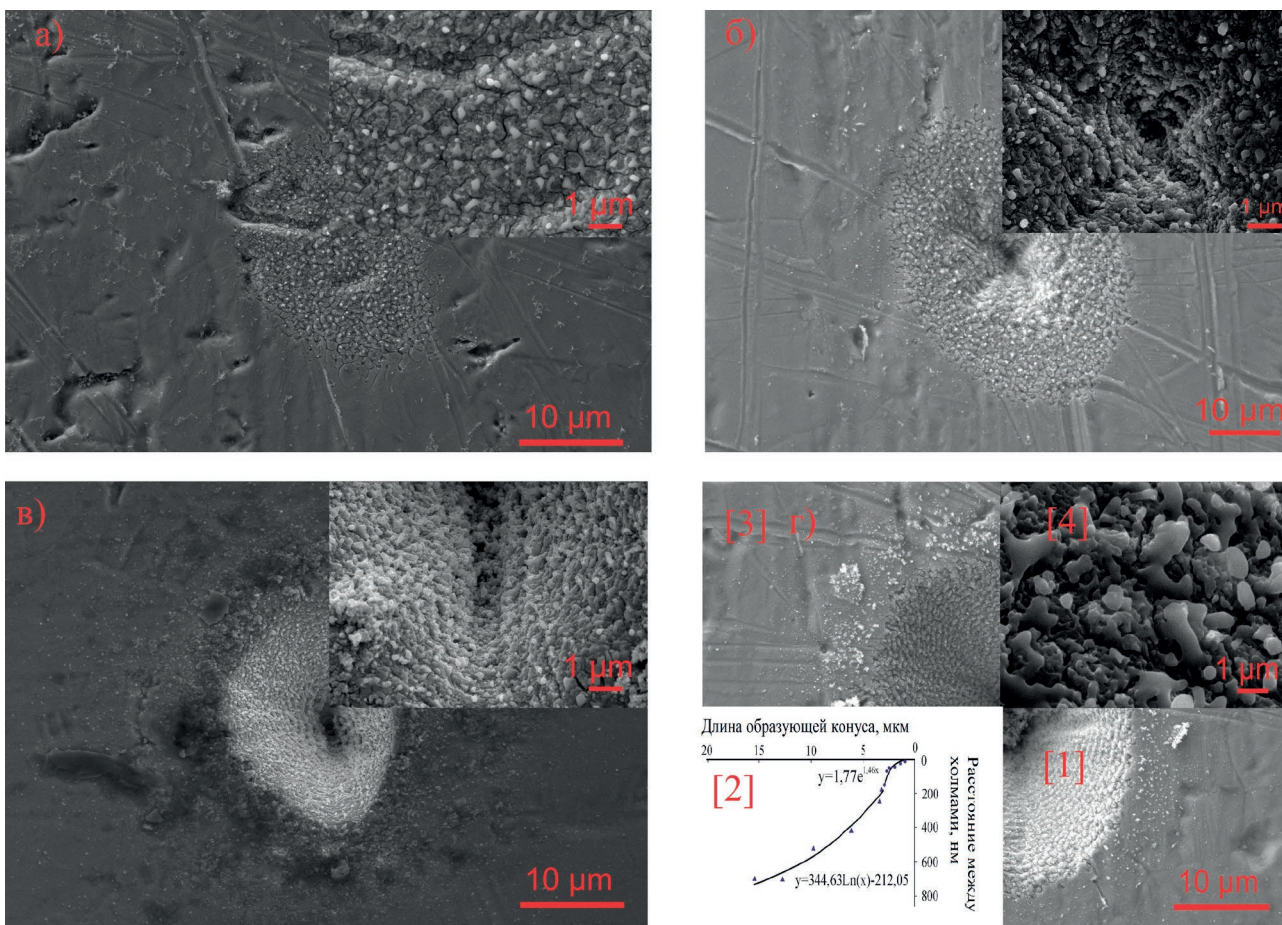


Рис. 2. СЭМ-изображения модифицированных поверхностей титана после фемтосекундного лазерного воздействия с круговой поляризацией падающего ИК-излучения ($\lambda = 1036$ нм) с суммарным временным воздействием: а) – 25 мс; б) – 100 мс; в) -250 мс; г) -750 мс. На рис. 2г представлены квадранты (1, 2, 3, 4) СЭМ абляционной каверны: 1 – с подсветкой; 2 – график функции профиля каверны; 3 – поверхность; 4 (вставка) – лепестковые абляционные структуры 1 мкм (surface debris)

мый длительностью импульса пакета фотонов. Было оценено количество этих структур на диске абляционного пятна по окружности и глубине каверны (рис. 2г – [2]), которое оказалось примерно равным 90000 ед. Это значительно больше количества генерируемых лазерных импульсов за время 750 мс, что может быть связано с дополнительной вихревой абляцией материала и существовании гидродинамических процессов образования вихревых «ripple» структур, расположенные по радиусу абляционной каверны, которая составлены из двух видов зависимостей:

$$y = 344.6 \ln(x) - 212.05$$

и

$$y = 1.769e^{1.465x}$$

Можно предположить, что полученная логарифмическая зависимость отражает совокупность

электронно-фононных процессов ($t \sim 0.1$ пс) и тепловых процессов плавления и испарения материала ($t < 1$ нс). Основываясь на существовании двухтемпературной модели абляции титана в нашем эксперименте, экспоненциальная функция может отражать существование абляции материала с высокой скоростью выброса материала из каверны («recast layer») [35, 39, 41–44].

На основании полученных результатов исследования абляции металлического титана при круговой поляризации излучения было показано, что изменение состояния поляризации падающего пучка в значительной степени изменяет рельеф поверхности при одинаковой мощности воздействия и различной длительности. В результате воздействия лазерных импульсов с круговой поляризацией происходит коническое формирование кратера с радиальным распределением материала вдоль боковой поверхности.

3.2. Осаждение тонкой пленки ПВС и расчет толщины

Выше было отмечено, что при лазерном воздействии на структурированную метаповерхность титана возникает нанометровая пленка окисла. С другой стороны, известно [41], что все оптические плазмонные процессы генерируются в тонких структурных пленках металл-диэлектрик. Представляло интерес нанести на лазерно-структурированную поверхность титана полимерную пленку и воздействовать на нее фемтосекундным лазерным излучением с круговой поляризацией. Оценка толщины приведена ниже:

$$m_{PVA} = \omega \times m_p; V_{PVA} = \frac{m_{PVA}}{\rho}; \delta = \frac{V}{S}, \quad (1)$$

где m_{PVA} – масса раствора ПВС, ω – молярная масса вещества, m_p – масса вещества, V_{PVA} – объ-

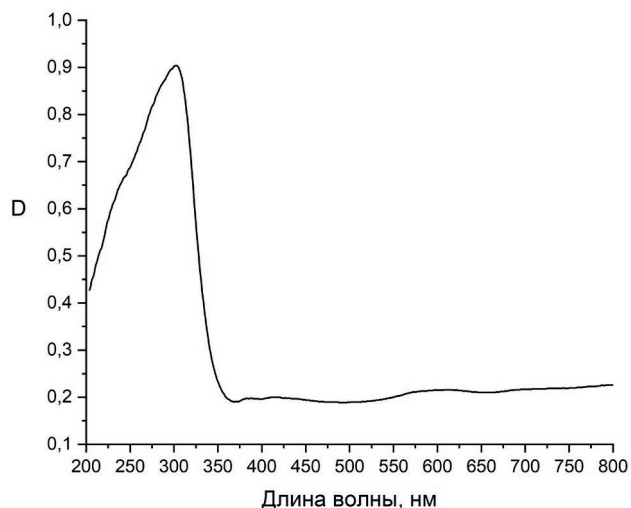


Рис. 3. Спектр оптической плотности пленки ПВС на силикатном стекле

ём ПВС, ρ – плотность вещества, S – площадь поверхности подложки, δ – толщина пленки.

Таким образом толщина пленки ПВС на поверхности структурированного титана составляет $d \sim 750$ нм.

Оптическая плотность D пленки ПВС на стекле представлена на рис. 3. Эллипсометрическим методом была определена функция диэлектрической проницаемости пленки в оптическом диапазоне от 450 до 1000 нм, которая имеет постоянное значение функций $Re(\epsilon) \approx 2.3$ и $Im(\epsilon) \approx 0.1$.

3.3. Оптические свойства Ti LIPSS после воздействия лазерного излучения с круговой поляризацией на пленку ПВС и моделирование спектральных функций

3.3.1. Моделирование лазерного воздействия с круговой поляризацией на метаповерхность титана с ПВС

На рис. 4 представлены оптические спектры действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрической проницаемости титана. Поверхности титана были модифицированы в виде каверн (рис. 4) в процессе структурирования лазерными пакетами фемтоимпульсов в виде каверн (рис. 4) с длительностью 100 пс и круговой поляризацией. Пленки ПВС ($d \sim 750$ нм) были нанесены на поверхность, структурированную лазерными импульсами в квадратной области площадью $2.25 \text{ мм}^2 - 1.5 \times 1.5$ (рис. 2б).

Кривые рис. 4а соответствуют экспериментальным и теоретическим спектрам функции диэлектрической проницаемости поверхности структурированного титана с ПВС.

Рассмотрим экспериментальные кривые функции диэлектрической проницаемости

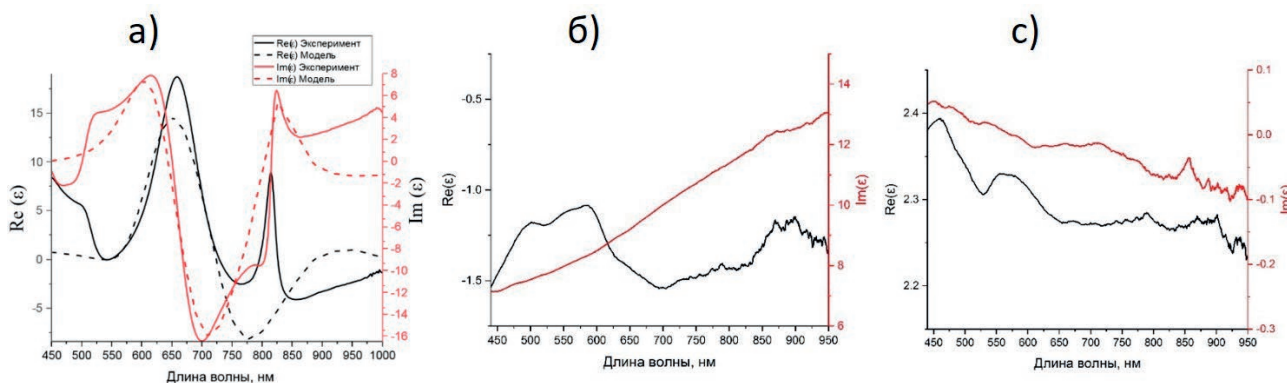


Рис. 4. Спектры действительной $Re(\epsilon)$ и мнимой $Im(\epsilon)$ диэлектрической проницаемости титана: (а) сплошная кривая – экспериментальные и пунктирная кривая – моделирование для структурированного титана с полимерной пленкой ПВС; (б) спектры диэлектрической проницаемости для гладкой титановой пластины; (в) – спектры диэлектрической проницаемости для гладкой титановой пластины с полимерной пленкой ПВС

(сплошные кривые). Так, в спектре мнимой компоненты наблюдаются максимумы на длинах волн 500, 660, 780 и 815 нм. Для данных длин волн характерно поглощение падающего излучения поверхностью. Определим области плазмонных колебаний для данной поверхности с учетом экспериментального спектра диэлектрической проницаемости, полученного для гладкой неструктурированной поверхности титана (рис. 4б). Следует отметить, что спектр, полученный для гладкой титановой пластины, соответствует литературным данным, представленным в работе [35, 47, 52] и спектральное распределение функций подчиняется классической модели Друде для свободного электронного газа. Так, ввиду наличия максимумов в спектре отрицательной $Re(\epsilon)$ компоненты диэлектрической проницаемости в диапазоне 450–700 нм область возможной генерации поверхностных плазмонов может располагаться на длинах волн 500 нм и 600 нм. Вместе с тем, диапазон положительных значений для $Im(\epsilon)$ (рис. 4а) соответствует 450–650 нм и 800–1000 нм на данных длинах волн $Re(\epsilon) \sim 0$ (450–650 нм) и $Re(\epsilon) < 0$ (800–1000 нм). Следовательно, можно утверждать, что на рассматриваемой поверхности, приготовленной при круговой поляризации лазерного излучения, в присутствии полимерной пленки возникают поверхностные плазмоны в области 500 и 600 нм. Следует заметить, что на неструктурированной поверхности титана в присутствии полимерной пленки подобных максимумов не наблюдалось и функции ϵ – оставались практически постоянными во всем рассматриваемом диапазоне длин волн 450–1000 нм (рис. 4в). Таким образом, в структуре металл-диэлектрик с тонкой полимерной пленкой ПВС [35, 41, 44–48, 50–53] происходит генерация и распространение плазмонных колебаний на шероховатостях (на 500 и 600 нм).

Рассмотрим низкочастотный диапазон с максимумом мнимой компоненты в области 800 нм (рис. 4а). Так, возникновение резонанса на этой длине волны может быть обусловлено объемными плазмонными колебаниями. Здесь необходи-

мо добавить, что этот спектр достаточно узкий с полушириной $\Delta\lambda \sim 20$ нм, что может свидетельствовать об объемных быстрых ($\tau \sim 1-2$ фс) электронных процессах в металле. Отметим, что в спектре для гладкого титана (рис. 4б) на данной длине волны никаких максимумов не наблюдается ввиду полного экранирования свободными электронами падающего излучения.

Для определения вклада различных типов электронов (свободных и связанных) в спектральный состав функций было проведено моделирование кривых $Re(\epsilon)$ и $Im(\epsilon)$ методами эллипсоидометрии. Для моделирования оптических функций структурированной поверхности титана с тонкопленочным полимерным покрытием была выбрана дисперсионная модель Друде-Лоренца.

Данная дисперсионная модель основана на сложении моделей Лоренца и Друде и учитывает вклад обоих типов электронов [44–48, 50–54]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})c_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (1)$$

где ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ϵ_s – разница между ϵ_s и ϵ_{∞} определяет силу осциллятора Лоренца; ω_t – резонансная частота осциллятора, чья энергия соответствует пику поглощения; Γ_0 – коэффициент затухания осциллятора Друде; f_j – сила осциллятора; ω_{0j} – резонансная частота; γ_j – параметр уширения. Где ω – плазменная частота, соответствующая позиции энергии фотона при $\epsilon(\omega) = 0$; Γ_d – величина резонансного плазмонного осциллятора ($0.4 < \Gamma_d < 4$).

Параметры дисперсионной модели представлены в табл. 1.

Моделирование спектров было проведено в 121 точке на площадке 1.5×1.5 мм² структурированной поверхности титана в присутствии полимерной пленки. Усредненный спектр представлен на рис. 4а пунктирными кривыми и показы-

Таблица 1. Параметры дисперсионной модели

ϵ_{∞}	ϵ_s	ω_p , эВ (λ , нм)	ω_p' , эВ (λ , нм)	Γ_0	Γ_d	f_1	$\omega_{0,1}$, эВ (λ , нм)	γ_1	f_2	$\omega_{0,2}$, эВ (λ , нм)	γ_2
1.304	1.986	1.530 (784)	1.009 (1189)	0.224	7.995	-4.308	1.988 (603)	0.666	2.881	2.110 (569)	0.519

Примечание: коэффициент согласия Пирсона χ^2 для моделирования составляет $\chi^2 = 0.000073$ и свидетельствует о возможности применения данной модели для расчета экспериментальных функций.

вает достаточно хорошее согласование с экспериментальными спектрами. Некоторое несоответствие значений силы осцилляторов $f_1 = -4308$ с теоретическим значением $f_1^{теор} < 1.0$ в модели Друде–Лоренца может быть обусловлено наличием полимерной пленки ПВС, диэлектрические свойства которой могут значительно влиять в синей области спектра.

Заметим, в условиях использования комбинированной модели Друде–Лоренца, плазменная частота колебаний в области 600 нм ($\omega = 2.023$) проявляется как частота колебаний с силой осциллятора 0.104 и фактором затухания 0.666. Эта модель представляет определенный интерес и может быть рассмотрена как энергоэффективная характеристика полученной поверхности с заданной геометрией поверхностных структур и диэлектрической пленкой определенной толщины. Резонансная частота в области 580 нм так же соответствует плазмонными колебаниям, однако фактор затухания при этом уменьшился до 0.519.

Вместе с тем моделирование позволило определить среднее значение (рассчитанное из 121-го измерения) толщины полимерного покрытия и сделать на основе экспериментальных данных вывод о сплошности пленки, нанесенной на структурированную поверхность титана.

Это исследование имеет важное значение для различных приложений. Так, например, методом эллипсометрии было установлено, что средняя толщина полимерного покрытия составляет (710 ± 20) нм, что примерно совпадает с предварительно рассчитанной толщиной плен-

ки ПВС – 750 нм, произведенной в настоящей статье (750 нм).

Результатом моделирования является следующее. Установлено, что спектры поверхностных и объемных плазмонов на $\lambda = 600$ и 800 нм соответственно, могут быть описаны в рамках предложенной модели. Заметим, что в экспериментальном спектре $Re(\epsilon)$ (рис. 4а – красная сплошная кривая) проявляется узкий максимум поглощения в области 815 нм, обусловленный поглощением пленки ПВС. Можно предположить, что появление этого максимума связано с диполь–дипольными процессами поглощения энергии в пленке ПВС, который так же наблюдается и на гладкой поверхности титана с ПВС (рис. 4с – красная сплошная кривая). При моделировании данный максимум смещается в ИК область и представляет собой широкий спектр с полушириной ~ 200 нм. Полученное спектральное различие может быть обусловлено тем, что в процессе моделирования функций трудно учесть физическо–химические параметры полимерного покрытия (молекулярная структура, растворимость полимерных глобул). Вместе с тем была учтена толщина пленки и оптическая плотность.

3.3.2. Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от метаповерхности титана с ПВС

Представляло интерес исследовать оптические спектры отражения линейно поляризованного лазерного излучения от метаповерхности титана с пленкой ПВС (рис. 5) в диапазоне 450–

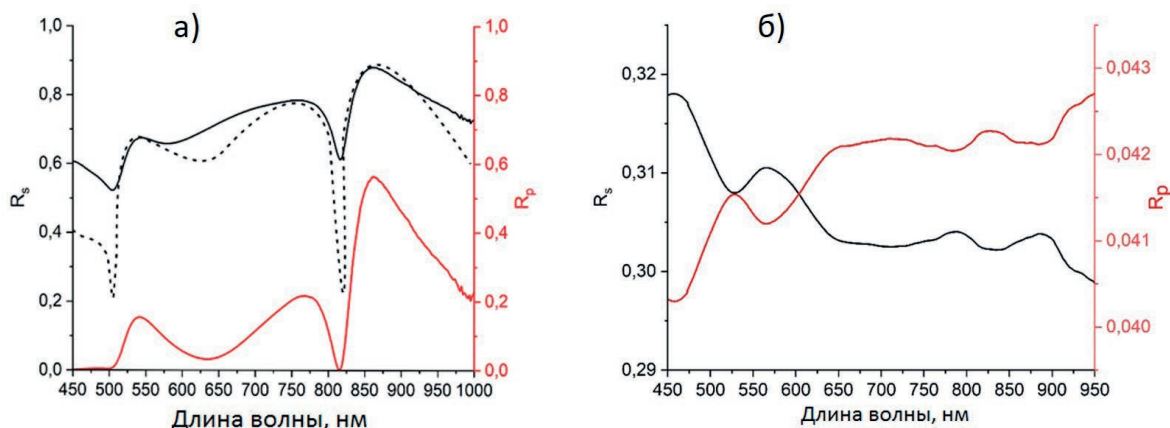


Рис. 5. (а) Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от структурированной поверхности с пленкой ПВС (сплошные кривые) и спектр отражения s-поляризованного света, полученный методом моделирования по формуле (1) с пленкой ПВС (черная пунктирная кривая). (б) – Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света от неструктурированной поверхности с пленкой ПВС (сплошные кривые)

1000 нм, предварительно обработанной лазерным излучением с круговой поляризацией.

Коэффициенты отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения структурированной поверхности титана представлены на рис. 5а. Показано, что функции имеют минимумы в области 450–500 нм и 815 нм. Данные длины волн совпадают с областями, показанными на рис. 4а, это подтверждает гипотезу о генерации поверхностных плазмонов в данном диапазоне длин волн. При этом больший вклад вносит именно *p*-поляризованное излучение, так как оно поглощается сильнее, чем для *s*-компоненты. Это свидетельствует о том, что разница в величинах коэффициентов отражения в локальных минимумах коэффициенты отражения *p*-поляризованного света принимает значения близкие к нулю, и в этих точках практическая имеется зеркальная поверхность. При этом коэффициенты отражения от поверхности для *s*-поляризованного излучения принимают довольно большие значения – 0.52 и 0.58 для длин волн 500 и 815 нм соответственно. Следует заметить, что при спектральном анализе рис. 4а и рис. 5а. проявляются более значительные различия в положении максимумов спектров в красной области видимого диапазона на длинах волн 650–850 нм. Возможно, это связано с поляризующими свойствами полимерной пленки, что требует дополнительных оптических экспериментов с оценкой оптической плотности пленки ПВХ от толщины.

Моделирование процессов отражения метаповерхности поверхности титана было выполнено в соответствии с формулой Френеля [45, 48, 49] для отражения *s*-поляризованного излучения:

$$R_s^F = |r_s^F|^2, r_s^F = \frac{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2} - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2}}{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 - k_{\parallel}^2\right)^{1/2}}$$

$$P_{SP} = k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2},$$

где ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость металла и среды распространения плазмонов соответственно, ω – частота внешнего воздействующего излучения, c – скорость света; k_{\parallel} – волновой вектор плазмонов.

Результат сравнения экспериментальных коэффициентов отражения и моделирования по вышеуказанным формулам представлен на

рис. 5а. Показано, что экспериментальные и теоретические данные имеют экстремумы на тех же длинах волн, что и данные, полученные экспериментальным путем. Однако стоит отметить, что величины коэффициентов отражения в минимумах не совпадают. Так, показано, что минимальное модельное значение коэффициента отражения *s*-поляризованного света равно ~ 0.2, а по экспериментальным данным коэффициент отражения принимает значение равное ~ 0.5.

Отметим, что коэффициенты отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения, отраженного от неструктурированной поверхности титана (гладкий титан, рис. 5б) с пленкой ПВХ, значительно отличаются по величине в диапазоне длин волн 450–1000 нм, и равны $R_s = 0.33$ и $R_p = 0.04$.

4. Заключение

Проведено структурирование пластин гладкого титана лазерным фемтосекундным воздействием с линейной и круговой поляризацией с длиной волны $\lambda = 1.035$ мкм и суммарными временными воздействиями: $t_i = 25, 100, 250$ и 750 мс и длительностью $\tau = 280$ фс. При этом на поверхности формировалась точечная абляция материала с кавернами размерами < 1.0 мкм и повторный слой с поверхностной рябью («ripple») из-за ударной волны.

Выполнено моделирование спектральных функций диэлектрической проницаемости в присутствии плазмонной генерации для метаповерхности титана с пленкой ПВХ (толщиной 750 нм).

При воздействии на пластины титана лазерным излучением с круговой поляризацией и различной энергией, наблюдается совершенно другая оптическая картина появления «ripple» структур с кавернами. Так, например, при воздействии циркулярным полем формируется каверна в форме конуса с дугowymi лепестковыми, кольцевыми «ripple» нано- и микроструктурами вдоль линии воздействия импульсов лазерного луча.

Исследованы функции (логарифмическая и экспоненциальная) лазерной абляции материала, в зависимости от энергии, по боковой поверхности вдоль образующей каверны в результате электронно-фононных и тепловых процессов лазерного воздействия. При моделировании плазмонных процессов на метаповерхности титана с ПВХ было установлено практически полное совпадение спектральных параметров с небольшими смещениями максимумов в спектрах дейст-

вительных $\text{Re}(\epsilon)$ и мнимых $\text{Im}(\epsilon)$ диэлектрических проницаемостей. При этом спектральные смещения менее чем на < 20 нм в большей мере обусловлены наличием полимерной пленки ПВС на метаповерхности титана. Прodelано моделирование плазмонных процессов отражения поляризованного света с компонентами R_s и R_p от метаповерхности титана после обработки циркулярным излучением. Установлено, что амплитуда R_p поляризованного излучения значительно меньше, чем для R_s -компоненты, и спектрально принимает значения близкие к нулю в некоторых точках поверхности. Отметим, что коэффициенты отражения R_s и R_p поляризованного излучения, отраженного от неструктурированной поверхности титана (гладкий титан) с пленкой ПВС, значительно отличаются по величине в диапазоне длин волн 450–1000 нм, и равны $R_s = 0.33$ и $R_p = 0.04$.

Вместе с тем в работе установлено, что с помощью линейно-поляризованного излучения при точечном сканировании поверхности титана с шагом 100 мкм могут быть изготовлены «ripple» структуры с плотностью штрихов $N \sim 1200 \text{ мм}^{-1}$ и длиной волны блеска отраженного излучения равной 750 нм, что может иметь прикладное значение в области создания дифракционных элементов в интегральной оптике.

Заявленный вклад авторов

Концептуализация – В. Брюханов; методология – В. Слежкин; программное обеспечение – А. Ханкаев; формальный анализ – В. Слежкин; исследование – А. Ханкаев и Д. Артамонов; написание, подготовка первоначального проекта – В. Брюханов; рецензирование – А. Цибульникова; визуализация – И. Лятун и А. Ханкаев; руководство – В. Брюханов; администрирование и финансирование проекта – И. Самусев;

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Yu X., Zhang Q., Qi D., Tang S., Dai S., Zhang P., Xu Y., Shen X. Femtosecond laser-induced large area of periodic structures on chalcogenide glass via twice laser direct-writing scanning process. *Optics & Laser Technology*. 2020;124: 105977. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105977>

2. Messaddeq S. H., Vallée R., Soucy P., Bernier M., El-Amraoui M., Messaddeq Y. Self-organized periodic structures on Ge-S based chalcogenide glass induced by femtosecond laser irradiation. *Optics Express*. 2012;20(28): 29882–29889. <https://doi.org/10.1364/OE.20.029882>

3. Lim H. U., Kang J., Guo C., Hwang T. Y. Femtosecond laser-induced dual periodic structures on Ni. *Frontiers in Optics*. 2017. Washington, D.C.: OSA; 2017. <https://doi.org/10.1364/FIO.2017.JTu3A.41>

4. Simões J. G. A. B., Riva R., Miyakawa W. High-speed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) generation on stainless steel surface using a nanosecond pulsed laser. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344: 423–32. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.052>

5. Bonse J, Kirner S V., Krüger J. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS). In: *Handbook of laser micro- and nano-engineering*. Springer Nature; 2020. pp. 1–59. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_17-2

6. Lorenz P., Zagoranskiy I., Ehrhardt M., Zimmer K. P. Laser-induced large area sub- μm and nanostructuring of dielectric surfaces and thin metal layer. In: *Proc. SPIE 10906, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIII, 109060T, 4 March 2019*. <https://doi.org/10.1117/12.2510206>

7. Silvennoinen M., Hasoň S., Silvennoinen R. Optical resonance on LIPSS sensed by polarized light. In: *Proc. SPIE 9066, Eleventh International Conference on Correlation Optics, 90660X, 17 December 2013*. <https://doi.org/10.1117/12.2047104>

8. Rathmann L., Beste L. H., Radel T. Laser based process chain to use LIPSS on forming tools. *Surface and Coatings Technology*. 2021;426: 127761. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127761>

9. Romano J. M., Garcia-Girón A., Penchev P., Dimov S. S. Durability and wear resistance of LIPSS. In: *Proc. Volume 11674, Laser-based Micro- and Nanoprocessing XV; 116740N*. 2021. p. 19. <https://doi.org/10.1117/12.2584010>

10. Karkantonis T., Gaddam A., See T. L., Joshi S. S., Dimov S. Femtosecond laser-induced sub-micron and multi-scale topographies for durable lubricant impregnated surfaces for food packaging applications. *Surface and Coatings Technology* 2020;399: 126166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126166>

11. Gazizova M. Y., Smirnov N. A., Kudryashov S. I., ... Prokopenko N. A. Correlation of the tribological properties of LIPSS on TiN surface with 3D parameters of roughness. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1014(1): 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012014>

12. Exir H., Weck A. Mechanism of superhydrophilic to superhydrophobic transition of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium.

- Surface and Coatings Technology* 2019;378: 124931. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124931>
13. Orazi L., Pelaccia R., Mishchenko O., Reggiani B., Pogorielov M. Fast LIPSS based texturing process of dental implants with complex geometries. *CIRP Annals*. 2020;69(1): 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2020.04.065>
 14. Orazi L., Pogorielov M., Deineka V., ... Reggiani B. Osteoblast cell response to LIPSS-modified Ti-implants. *Key Engineering Materials*. 2019;813: 322–327. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.813.322>
 15. Khorkov K. S., Kochuev D. A., Dzus M. A., Prokoshchev V. G. Wettability surface control on stainless steel by LIPSS formation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1822(1): 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1822/1/012010>
 16. Zyubin A., Kon I., Tcibulnikova A., ... Demin M. Numerical FDTD-based simulations and Raman experiments of femtosecond LIPSS. *Optics Express*. 2021;29(3): 4547–4558. <https://doi.org/10.1364/oe.413460>
 17. Vorobyev A. Y., Guo C. Femtosecond laser nanostructuring of metals. *Optics Express*. 2006;14(6): 2164. <https://doi.org/10.1364/OE.14.002164>
 18. Zhang W., Cue N., Yoo K. M. Emission linewidth of laser action in random gain media. *Optics Letters*. 1995;20(9): 961. <https://doi.org/10.1364/OL.20.000961>
 19. Drachev V. P., Chettiar V. K., Kildishev A. V., Yuan H.-K., Cai W., Shalaev V. M. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Optics Express*. 2008;16: 1186–1195. <https://doi.org/10.1364/OE.16.001186>
 20. De Sio L., Placido T., Comparelli R., ... Bunninge T. J. Next-generation thermo-plasmonic technologies and plasmonic nanoparticles in optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*. 2015;41: 23–70. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2015.03.001>
 21. Chauhan M., Kumar Singh V. Review on recent experimental SPR/LSPR based fiber optic analyte sensors. *Optical Fiber Technology*. 2021; 64. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2021.102580>
 22. Misra S., Zhang D., Qi Z., ... Wang H. Morphology control of self-assembled three-phase Au-BaTiO₃-ZnO hybrid metamaterial for tunable optical properties. *Crystal Growth and Design*. 2020;20(9): 6101–8. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00801>
 23. Jia X., Wang X. Optical fishnet metamaterial with negative, zero, positive refractive index and nearly perfect absorption behavior at different frequencies. *Optik*. 2019;182: 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.066>
 24. Kim J., Han K., Hahn J. W. Selective dual-band metamaterial perfect absorber for infrared stealth technology. *Scientific Reports*. 2017;7(1): 6740. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06749-0>
 25. Pralle M. U., Moelders N., McNeal M. P., Puscasu I., Greenwald A. C., Daly J. T., Johnson E. A. Photonic crystal enhanced narrow-band infrared emitters. *Applied Physics Letters*. 2002;81(25): 4685–4687. <https://doi.org/10.1063/1.1526919>
 26. Sikdar D., Pendry J. B., Kornyshev A. A. Nanoparticle meta-grid for enhanced light extraction from light-emitting devices. *Light: Science and Applications*. 2020;9(1): 1–11. <http://dx.doi.org/10.1038/s41377-020-00357-w>
 27. Naik G. V., Kim J., Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Optical Materials Express*. 2011;1(6): 1090. <https://doi.org/10.1364/OME.1.001090>
 28. Sakurai A., Bo Z., Zhang Z. Prediction of the resonance condition of metamaterial emitters and absorbers using LC circuit model. In: *International Heat Transfer Conference 15, August, 10-15, 2014, Kyoto, Japan*. 2014. pp. 7067–7076. <https://doi.org/10.1615/IHTC15.rad.009012>
 29. Wei D., Hu C., Chen M., ... Xie C. Optical modulator based on the coupling effect of different surface plasmon modes excited on the metasurface. *Optical Materials Express*. 2020;10(1): 105–118. <https://doi.org/10.1364/ome.382116>
 30. Tao H., Bingham C. M., Strikwerda A. C., ... Averitt R. D. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: Design, fabrication, and characterization. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2008;78: 241103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.241103>
 31. Alves F., Kearney B., Grbovic D., Karunasiri G. Narrowband terahertz emitters using metamaterial films. *Optics Express*. 2012;20(19): 21025–21032. <https://doi.org/10.1364/OE.20.021025>
 32. Lazzini G., Romoli L., Tantussi F., Fusco F. Nanostructure patterns on stainless-steel upon ultrafast laser ablation with circular polarization. *Optics and Laser Technology*. 2018;107: 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.06.023>
 33. Khorasaninejad M., Chen W. T., Devlin R. C., Oh J., Zhu A. Y., Capasso F. Metalenses at visible wavelengths: Diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging. *Science*. 2016;352(6290): 1190–1194. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6644>
 34. Öktem B., Pavlov I., Ilday S., Kalaycıoğlu H., Rybak A., Yavaş S., Erdoğan M., Ömer F. Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses. *Nature Photonics*. 2013;7(11): 897–901. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.272>
 35. Dostovalov A. V., Korolkov V. P., Babin S. A. Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti films by a femtosecond IR Gaussian beam: regimes, limiting factors, and optical properties. *Applied Physics B: Lasers and Optics*.

2017;123: 30. <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6600-z>

36. Emmony D. C., Howson R. P., Willis L. J. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*. 1973;23(11): 598–600. <https://doi.org/10.1063/1.1654761>

37. Sipe J. E., Young J. F., Preston J. S., van Driel H. M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Physical Review B*. 1983;27(2): 1141–1154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1141>

38. Maier S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer; 2007. <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>

39. Климов В. В. *Наноплазмоника*. М: Физматлит; 2009. 480 с.

40. Inouye H., Tanaka K., Tanahashi I., Hirao K. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system. *Physical Review B*. 1998;57: 11334–11340. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11334>

41. Grua P., Morreeuw P., Bercegol H., Jonusauskas G., Vallée F. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2003;68(12): 035424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035424>

42. Agranovich V. M., Mills D. L. *Modern problems in condensed matter sciences*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; 1982. pp. 3–717. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86165-8.50001-3>

43. Бродский А. М., Урбах М. И. Оптика шероховатых поверхностей металлов. *Журнал экспериментальной теоретической физики*. 1985;89(2): 680–695. Режим доступа: http://jexp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_062_02_0391.pdf

44. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции. *Успехи физических наук*. 2002;172(3): 303–333. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203b.0301>

45. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(2): 113–118. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15176043>

46. Hou Y. Q., Zhuang D. M., Zhang G., Zhao M., Wu M. S. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Applied Surface Science*. 2003;218(1–4): 98–106. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00569-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00569-5)

47. Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. Кристаллическое строение и химическая природа низших окислов титана $\text{TiO}_{0-0.48}$. *Журнал структурной химии*. 1960;1(2): 170. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/81236/>

48. Чибисов А. Н., Бизюк А. О. Электронная структура наночастиц диоксида титана. *Вестник Амурского государственного университета*. 2008;(43): 22–23. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19007690>

49. *Гигантское комбинационное рассеяние* / Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М: Мир, 1984. 408 с.

50. Gräf S., Müller F. A. Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*. 2015;331: 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.056>

51. Kang M., Chen J., Wang X. L., Wang H. T. Twisted vector field from an inhomogeneous and anisotropic metamaterial. *Journal of the Optical Society of America B*. 2012;29(4): 572–576. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.29.000572>

52. Bäuerle D. *Laser processing and chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1996. 279 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03253-4>

53. Ford G. W., Weber W. H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics Reports*. 1984;113(4): 195–287. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(84\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0370-1573(84)90098-X)

54. Rosenberg H. M. *The solid state : an introduction to the physics of solids for students of physics, materials science, and engineering*. Oxford University Press; 1992. 315 p.

Информация об авторах

Цибульникова Анна Владимировна, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>
anna.tsibulnikova@mail.ru

Ханкаев Артемий Александрович, аспирант, техник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0661-5228>
akhankaev@gmail.com

Артамонов Дмитрий Александрович, аспирант, техник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

euroset2016ig98@icloud.com

Самусев Илья Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, заместитель проректора по научной работе – начальник управления научно-исследовательских работ, директор НОЦ «Фунда-

ментальная и прикладная фотоника. Нанофотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>
is.cranz@gmail.com

Слешкин Василий Анатольевич, к. х. н, доцент, Калининградский государственный технический университет (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>
vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Лятун Иван Игоревич, к. ф.-м. н., научный сотрудник, Лаборатория рентгеновской когерентной оптики, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>

Lyatun@kantiana.ru

Брюханов Валерий Вениаминович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанофотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Калининград, Российская Федерация).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>
bryukhanov_v.v@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022; одобрена после рецензирования 17.08.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.