

ФОТОНИКА И ОПТОИНФОРМАТИКА
PHOTONICS AND OPTOINFORMATICS

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-6-1033-1046

УДК 535.329

**Плазмонный резонанс и аномальная дисперсия
диэлектрической проницаемости и показателя преломления
пористой лазерно-структурированной поверхности анодированного титана****Алёна Андреевна Кострина¹✉, Анна Владимировна Цибульникова²,
Василий Анатольевич Слежкин³, Иван Игоревич Лятун⁴,
Максим Владимирович Царьков⁵, Дмитрий Александрович Артамонов⁶,
Михаил Сергеевич Курицкий⁷, Илья Геннадьевич Самусев⁸,
Валерий Вениаминович Брюханов⁹**^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация¹ aakostrina@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0009-0002-0943-9290>² memorgold@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>³ vasilij.slezhkin@klgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>⁴ Ilyatun@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>⁵ max.offreal@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5345-4223>⁶ euroset2016ig98@icloud.com, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>⁷ Mix-Mux@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4125-4678>⁸ ISamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>⁹ Bryukhanov_v.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>**Аннотация**

Введение. Лазерно-структурированные поверхности диоксида титана (TiO₂) привлекают внимание благодаря сочетанию высокой удельной площади, биосовместимости и уникальных оптических свойств, открывающих перспективы для фотоники, сенсорики и энергетики. Особый интерес представляет изучение оптических характеристик пористых пленок Ti/TiO₂, полученных методом лазерного структурирования, с возможным проявлением плазмонных резонансов и аномальной дисперсии. **Метод.** Для создания образцов использовалась титановая лента, подвергнутая анодированию в растворе гидроксида калия с последующим наносекундным лазерным структурированием при длине волны 1064 нм и плотности энергии $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$ Дж/см². Морфология поверхностей исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии и оптической профилометрии, а оптические характеристики – методами спектрофотометрии и эллипсометрии. Для интерпретации спектральных данных применена модифицированная модель Адачи–Фороухи в дипольном приближении, позволяющая количественно описать вклад межзонных переходов и плазмонных мод. **Основные результаты.** Полученные в результате лазерного структурирования поверхности образцов характеризуются выраженной пористостью (линейный размер пор составляет 300–1100 нм, глубина — около 200 нм), наличием субмикронных трещин и наночастиц лазерно-структурированного материала. В спектрах отражения выявлены минимумы, соответствующие возбуждению поверхностных плазмонов и интерференционных мод. В спектрах диэлектрической проницаемости обнаружена область аномальной дисперсии и локализации поля в области длины волны 625 нм. Рассчитаны толщина скин-слоя, коэффициент Парселла для нанопоры, длина затухания плазмонных колебаний на поверхности образца, длина распространения поверхностных плазмонов и критическое значение усиления поляризуемости в области локализации плазмонного резонанса. Согласно полученным результатам моделирования, ширина запрещенной зоны сужается до 1,016 эВ. Определены значения влияния насыщения межзонного поглощения, а также воздействий, обусловленных изменением зонной структуры и от свободных носителей в полупроводниковую компоненту диэлектрической проницаемости. Решающее значение имеет влияние, вызванное сужением запрещенной зоны, однако наибольший вклад в экспериментально наблюдаемое поведение диэлектрической проницаемости вносит генерация резонансных плазмонных мод.

© Кострина А.А., Цибульникова А.В., Слежкин В.А., Лятун И.И., Царьков М.В., Артамонов Д.А., Курицкий М.С., Самусев И.Г., Брюханов В.В., 2025

Обсуждение. Установлено, что ключевым механизмом оптического отклика является резонансная локализация электромагнитного поля в нанопорах, что подтверждает проявление гиперболического метаматериального поведения. Полученный материал характеризуется значительным сужением запрещенной зоны вследствие наносекундного лазерного воздействия. Результаты исследования демонстрируют перспективность пористых лазерно-структурированных поверхностей анодированного Ti для фотонных и сенсорных устройств, а также в качестве волноводных структур.

Ключевые слова

лазерное структурирование, пористая поверхность, оксид титана, диэлектрическая проницаемость, плазмонный резонанс, эффект Парселла

Благодарности

Исследование выполнено в рамках Федерального задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWM-2024-0010).

Ссылка для цитирования: Кострина А.А., Цибульников А.В., Слежкин В.А., Лятун И.И., Царьков М.В., Артамонов Д.А., Курицкий М.С., Самусев И.Г., Брюханов В.В. Плазмонный резонанс и аномальная дисперсия диэлектрической проницаемости и показателя преломления пористой лазерно-структурированной поверхности анодированного титана // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 6. С. 1033–1046. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-6-1033-1046

Plasmon resonance and anomalous dispersion of the dielectric permittivity and refractive index of the porous laser-structured surface of anodized titanium

Alena A. Kostrina¹✉, Anna V. Tcibulnikova², Vasily A. Slezhkin³, Ivan I. Lyatun⁴, Maksim V. Tsarkov⁵, Dmitry A. Artamonov⁶, Michael S. Kuritskij⁷, Ilia G. Samusev⁸, Valery V. Bryukhanov⁹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation

¹ aakostrina@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0002-0943-9290>

² memorgold@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>

³ vasily.slezhkin@kigt.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>

⁴ Ilyatun@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>

⁵ max.offreal@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5345-4223>

⁶ euroset2016ig98@icloud.com, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>

⁷ Mix-Mux@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4125-4678>

⁸ ISamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

⁹ Bryukhanov_v.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>

Abstract

In recent years, laser-structured titanium dioxide (TiO₂) surfaces have attracted considerable attention due to their combination of high specific surface area, biocompatibility, and unique optical properties, offering promising opportunities for photonics, sensing, and energy applications. Of particular interest is the study of the optical manifestations of porous Ti/TiO₂ films fabricated via laser structuring, with potential evidence of plasmonic resonances and anomalous dispersion. The samples were prepared from titanium foil subjected to anodization in potassium hydroxide solution, followed by nanosecond laser structuring at the wavelength of 1064 nm and an energy density of $(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^3$ J/cm². Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy and optical profilometry, while optical characteristics were investigated by spectrophotometry and ellipsometry. To interpret the spectral data, a modified Adachi-Forouhi model within the dipole approximation was applied, enabling quantitative description of the contributions of interband transitions and plasmonic modes. The surfaces produced by laser structuring exhibited pronounced porosity (pore sizes of 300–1100 nm, depth ~200 nm), submicron cracks, and nanoparticles of the laser-structured material. Reflection spectra revealed minima corresponding to the excitation of surface plasmons and interference modes. Dielectric permittivity spectra displayed a region of anomalous dispersion and field localization at a wavelength of 625 nm. Calculated parameters included the skin layer thickness, Purcell factor for a nanopore, damping length of plasmon oscillations on the surface, propagation length of surface plasmons, and the critical value of polarizability enhancement in the plasmon resonance localization region. Modeling indicated a narrowing of the bandgap to 1.016 eV. Contributions to the dielectric permittivity of the semiconductor component from interband absorption saturation, changes in band structure, and free carriers were determined. While the bandgap narrowing played a decisive role, the dominant contribution to the experimentally observed dielectric behavior arose from the generation of resonant plasmonic modes. It was established that the key mechanism of the optical response is the resonant localization of the electromagnetic field within the nanopores, confirming the manifestation of hyperbolic metamaterial behavior. The material obtained exhibited significant bandgap narrowing due to the nanosecond laser treatment. The results highlight the potential of porous laser-structured anodized titanium surfaces for photonic and sensing devices, as well as for use in waveguiding structures.

Keywords

laser structuring, porous surface, titanium dioxide, dielectric function, plasmon resonance, Purcell effect

Acknowledgements

This research was carried out within the framework of the Federal Program of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZWM-2024-0010).

For citation: Kostrina A.A., Tcibulnikova A.V., Slezhkin V.A., Lyatun I.I., Tsarkov M.V., Artamonov D.A., Kuritskij M.S., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. Plasmon resonance and anomalous dispersion of the dielectric permittivity and refractive index of the porous laser-structured surface of anodized titanium. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 6, pp. 1033–1046 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-6-1033-1046

Введение

В последнее десятилетие исследование пористых поверхностей диоксида титана (TiO_2) привело к возможности рассматривать его новые прикладные назначения в различных сферах наукоемкого производства. Высокая удельная площадь поверхности, прочность, биосовместимость, химическая активность, высокая способность к адгезии с органическими веществами и клетками, а также относительная дешевизна — эти свойства обуславливают значительную востребованность пористых поверхностей TiO_2 в фотокатализе [1], сенсорах [2], литий-ионных аккумуляторах [3], сенсбилизированных красителем солнечных элементах [4], биомедицине, оптике, электронике и др.

Фотокаталитические свойства пористых поверхностей TiO_2 активно используются в процессах разложения органических загрязнителей и летучих органических соединений [5]. Способность пористой поверхности TiO_2 образовывать реакционноспособные радикалы в результате поглощения ультрафиолетового (УФ) излучения позволяет использовать его в устройствах для очистки воды и воздуха и антибактериальных покрытиях [6].

В области возобновляемой энергетики такие поверхности находят применение в солнечных элементах, самоочищающихся покрытиях и технологиях фотокаталитического расщепления воды для получения водорода. Дополнительно, модифицированные поверхности TiO_2 способствуют повышению чувствительности и эффективности сенсоров, оптических устройств, диодов и транзисторов, а также росту долговечности покрытий [7]. Кроме того, в биомедицине пористые поверхности Ti/TiO_2 , поглощающие УФ-излучение, применяются в качестве каркасов для роста костной ткани, в системах доставки лекарств и для обработки медицинских устройств [8, 9]. Создание материалов с пористой иерархической структурой различной морфологии может улучшать функциональные свойства материала, включая взаимодействие с биомолекулами и клетками [10].

Кроме того, пористые поверхности TiO_2 применяются в области оптики и фотоники ввиду плазмонных свойств и способности проявлять свойства метаматериалов с отрицательным показателем преломления [11]. Такие материалы, обладая отрицательной диэлектрической и магнитной проницаемостями, позволяют реализовать эффекты сверхвысокого разрешения и отрицательного преломления света, что открывает перспективы для создания сверхплоских линз, высокоэффективных сенсоров и фотонных устройств, адаптивных оптических систем и стелс-технологий [11, 12].

Методы модификации поверхности TiO_2 имеют решающее значение в управлении его пористостью и другими свойствами. В частности, методы фемто- и наносекундного лазерного скрайбирования позволяют

синтезировать поверхности с контролируемой микро- и наноразмерной морфологиями, что в дальнейшем определяет ее оптические и фотофизические свойства [13–15]. Исходя из этого, в настоящей работе был использован метод наносекундного лазерного воздействия с заданными энергетическими и геометрическими параметрами скрайбирования.

Отметим, что оптические характеристики материалов из TiO_2 хорошо изучены в основном в УФ-области, соответствующей ширине запрещенной зоны TiO_2 (3,0–3,6 эВ), а рассмотрению проблем взаимодействия излучения на пористой поверхности уделено достаточно мало внимания. Задачи распространения излучения на таких поверхностях сложны из-за физических особенностей материала и требуют дополнительных экспериментальных исследований.

Заметим, что именно модификация поверхности короткими лазерными импульсами позволяет создавать нанопористые образования с контролируемыми геометрическими параметрами, способные дискретно поглощать электромагнитное излучение определенных длин волн. При этом влияние размерности таких образований на оптические процессы в тонкой пленке TiO_2 изучено недостаточно. Научная новизна настоящей работы заключается в экспериментальном выявлении и моделировании резонансного поведения диэлектрической проницаемости и показателя преломления лазерно-структурированного анодированного Ti с пористой поверхностью размером, сопоставимым с длиной волны падающего излучения.

Таким образом, целью работы является исследование оптических процессов, связанных с распределением падающего излучения в тонкой пленке TiO_2 с расположенными на ее поверхности нанопорами, сформированными наносекундным лазерным воздействием в условиях контроля энергетических параметров излучения и морфологических свойств поверхности.

Методика проведения экспериментов и подготовки образцов

Методика подготовки образцов анодированной поверхности Ti . В качестве исходного материала для синтеза поверхности использовалась титановая лента (ВТ1-0, $0,1 \times 100$ мм, ООО «Фор蒂斯 Металл и Дизайн», Россия), которая тщательно обрабатывалась перед началом лазерного структурирования. Нарезанные пластины площадью $S = 25 \text{ см}^2$ подвергались снятию окислов и загрязнений в 40 % азотной кислоте в течение 10 мин, после чего промывались в дистиллированной воде и были проанодированы в 3 % растворе гидроксида калия, что позволяло увеличить механическую устойчивость и улучшить оптические свойства поверхности металла. Схема процесса анодирования включала в себя программируемый источник

питания MAISHENG WSD-60H15 (Китай), резервуар с электролитом, а также две титановых пластины (катод и анод), к которым были присоединены провода для подключения к источнику питания. Провода подсоединялись к пластинам с помощью щупов с зажимом типа «крокодил». Механизм образования и роста оксидного покрытия в значительной степени определяется химическим составом и кристаллическим строением исходного материала, типом применяемого электролита и выбранным технологическим режимом анодирования. В связи с этим были предварительно подобраны оптимальные параметры источника питания и время выдержки образца в электролите для достижения равномерного покрытия Ti пленкой фиолетового цвета толщиной от 70 до 200 нм: 1,4–1,7 А в течение 3 мин [16]. О формировании пленки TiO₂ свидетельствовал характерный цвет поверхности образцов (фиолетовый), коррелирующий с ее толщиной. Далее образцы промывались в дистиллированной воде и сушились при температуре 20 °С. Всего было изготовлено более 600 образцов, часть из которых впоследствии подвергалась лазерному структурированию.

Методика лазерного структурирования образцов анодированного Ti. Лазерное структурирование образцов анодированного Ti проводилось с использованием твердотельного импульсного Nd:YAG-лазера LQ 929A (Solar Laser Systems, Беларусь) с выходной энергией до 1,5 Дж согласно структурной схеме (рис. 1). Лазер генерировал излучение основной гармоники на длине волны $\lambda = 1064$ нм и второй гармоники — на $\lambda = 532$ нм, причем непосредственно для лазерного структурирования поверхностей анодированного Ti использовалась основная. Длительность импульсов составляла 10 нс при частоте следования 10 Гц.

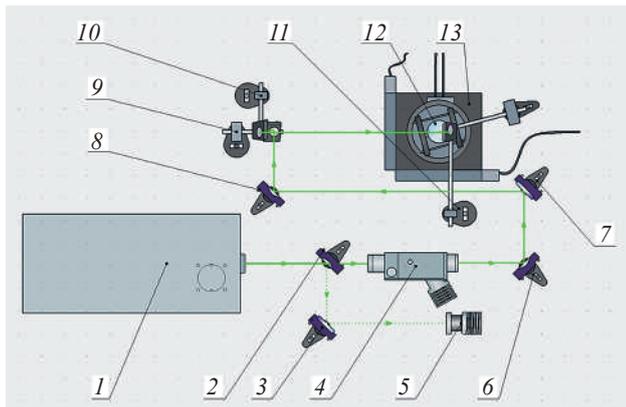


Рис. 1. Структурная схема: 1 — лазерный источник; 2 — светоделитель; 3, 6–11 — зеркала; 4 — ослабитель лазерного излучения; 5 — заглушка; 12 — фокусирующая линза; 13 — моторизованный линейный транслятор (Standa 8MTF) с поворотной платформой (Standa 8MRL120-15-MEn)

Fig. 1. Optical setup: 1 — laser source; 2 — beam splitter; 3, 6–11 — mirrors; 4 — laser beam attenuator; 5 — beam stop; 12 — focusing lens; 13 — motorized linear translator (Standa 8MTF) with a rotation stage installed on it (Standa 8MRL120-15-MEn)

В начале структурной схемы установлен светоделитель 2, предназначенный для отражения излучения с $\lambda = 532$ нм и пропускания излучения с $\lambda = 1064$ нм, которое направляется на зеркало 3 и заглушку 5 соответственно. Таким образом, в экспериментах использовалось только излучение с $\lambda = 1064$ нм и энергией пучка 0,5 Дж, проходящее через ослабитель лазерного излучения 4 (ослабление излучения до 0,36 Дж), а затем — через систему зеркал 6–11. Далее луч попадал на лепестковую диафрагму ($d = 1$ мм) и на фокусирующую линзу 12 ($f = 10$ см), установленную на высоте 10 см от поверхности закрепленного на поворотной платформе анодированного Ti. Пятно лазерного луча направлялось строго в центр линзы под углом 90° к ее плоской поверхности (выпуклая поверхность линзы обращена вниз к образцу), а его размер и морфология контролировались при помощи визуализатора излучения (ЗАО «НПФ «Люминофор», Россия). Диаметр пятна на образце анодированного Ti составил 120 ± 5 мкм. Энергия импульса лазерного излучения, падающего на поверхность Ti после прохождения структурной схемы, составила $0,36 \pm 0,01$ Дж. Отклонения формы пятна от круга были недопустимы, что могло привести к неравномерному распределению энергии по поверхности материала. В результате могли возникнуть локальные дефекты, неоднородное плавление или испарения и, как следствие, формирование нерегулярных или искаженных наноструктур, что может негативно сказаться на результатах эксперимента.

Перед каждым процессом лазерного структурирования проводилось совмещение оси лазерного луча с осью вращения поворотной платформы, синхронизированной с моторизованным линейным транслятором 13. Образец анодированного Ti был закреплен в центре поверхности поворотной платформы при помощи специальных креплений типа «лапки» и липкого слоя, после чего производился выбор геометрии структуры. Управление моторизованной частью схемы 13 осуществлялось с помощью персонального компьютера с установленной программной средой XILab, которая содержала скрипт программного кода с возможностью задания параметров перемещения элементов моторизованной части схемы. В программе XILab были заданы скорость вращения поворотной платформы (постоянное значение скорости или ее изменение для получения определенного заранее заданного количества точек лазерного воздействия на каждое кольцо лазерного трека), начальный радиус первого внутреннего кольца лазерного трека, радиальное расстояние между соседними кольцами и их количество, количество проходов лазерного луча по выбранной траектории и возможность изменения направления движения поворотной платформы при лазерном структурировании.

Плотность энергии излучения, падающего на поверхность Ti, составляла $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$ Дж/см². После окончания лазерного структурирования готовая поверхность подвергалась ультразвуковой чистке в ультразвуковой ванне Elmasonic P (Elma, Германия) в течение 15 мин в дистиллированной воде для удаления осевших во время лазерного структурирования наночастиц TiO₂.

Очищенные образцы были высушены при комнатной температуре.

По методике лазерного структурирования для оценки воспроизводимости результатов была изготовлена серия из 10 образцов. Контроль повторяемости результатов был осуществлен методом сканирующей электронной микроскопии. Учитывая однотипность выявленных структурных характеристик, рассмотрение каждого из образцов представляется нецелесообразным, в связи с чем дальнейшее описание выполнено на примере одного типичного образца анодированного Ti, лазерно-структурированного согласно методике.

Методика исследования образцов. Для характеристики морфологии поверхности оксидной пленки Ti после лазерного воздействия были получены ее изображения методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Cross Beam-540 (FIB-SEM, Германия)). Спектры отражения поверхности в видимой и ближней инфракрасной (БИК) областях были зарегистрированы на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония), а спектры диэлектрической проницаемости и показателя преломления измерены с помощью эллипсометра AUTO SE (HORIBA and Jobin Yvon, Франция). Результаты профилометрии поверхности образцов получены и обработаны с использованием оптического 3D профилометра NanoView-2400 (Nanosystem, КНДР).

Обсуждение

В результате импульсного лазерного воздействия в приповерхностном слое металла развиваются сложные неравновесные процессы, обусловленные фазовыми переходами, локальным испарением, абляцией и действием термокапиллярных сил [17, 18]. Переход материала в жидкое состояние сопровождается нестабильностями расплава, вызванными градиентами температуры и поверхностного натяжения, а также неравномерным тепловым расширением [19]. По завершении воздействия лазерного импульса происходит сверхбыстрое охлаждение и затвердевание, сопровождающееся образованием новой микроструктуры, зерен с близкой кристаллографической ориентацией, термострикционными напряжениями и общим изменением рельефа поверхности. Совокупность вышеперечисленных явлений определяет морфологию формирующихся наноструктур, а наличие, характер и вклад этих явлений, в свою очередь, определяются условиями лазерного структурирования [17–19].

Параметры лазерного структурирования исследуемого образца: плотность энергии — $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$ Дж/см²; расстояние между соседними кольцами — 50 мкм; скорость вращения поворотной платформы — 24 °/с (при радиусе кольца $r < 5$ мм) и 12 °/с ($r > 5$ мм); количество точек лазерного воздействия на кольцо — 150 ($r < 5$ мм) и 300 ($r > 5$ мм).

С учетом известных настроек лазера и задаваемой угловой скорости вращения поворотной платформы было определено количество точек лазерного воздействия в кольце:

$$n = \frac{L}{\omega(T + \tau)} = \frac{2\pi}{\omega(T + \tau)},$$

где L — длина окружности кольца; ω — угловая скорость вращения поворотной платформы; T — период между лазерными импульсами, равный 0,1 с; $\tau \ll T$ — длительность лазерных импульсов, составляющая 10 нс.

Рассмотрим морфологию полученной структуры центральной области поверхности образца (в радиусе до 5 мм от центра колец) (рис. 2).

На рис. 2 можно заметить «гребни» трека лазерного луча и промежутки между ними, а также наличие различных наноструктур. Наблюдаемые структуры могут оказывать значительное влияние на оптические и физико-химические свойства поверхности. Плавление материала свидетельствует о локальном нагреве поверхности свыше 1840 °С.

Снижение скорости вращения поворотной платформы в периферийной области структуры (с 24 до 12 °/с) позволило увеличить частоту точек лазерного воздействия и обеспечить равномерное волнообразное распределение материала с периодичностью около 10 мкм с характерным локальным оплавлением пленки на всей площади структуры (рис. 2, а). В центре полученной структуры наблюдается значительное растрескивание оксидной пленки. Было замечено, что на поверхности образца также наблюдается переосаждение субмикронных частиц и наночастиц TiO₂ диаметром от 110 до 1000 нм (рис. 2, б, в). Наблюдается интенсивная пористость поверхности (рис. 2, в) в центральной области образца (радиусом до 5 мм от центра колец). Ширина пор варьируется от значений субмикронных до 1,1 мкм и демонстрирует квазипериодичность, что является признаком процессов самоорганизации структуры.

Для периферийной области структуры (радиусом от 5 мм от центра колец) характерно образование растрескиваний материала и субмикронных ям, однако пор и их массивов не наблюдается (рис. 2, д). Напротив, центральная область (радиусом до 5 мм от центра колец) характеризуется набором различных микро- и наноструктур, образующих массивы, вследствие чего именно она была выбрана для дальнейшего исследования.

Рассмотрим результаты исследования шероховатости поверхности образца методом оптической профилометрии (рис. 3, таблица).

При наблюдаемых параметрах шероховатости поверхности размеры рельефа сопоставимы с длинами волн видимого и БИК диапазонов. Это создает условия для проявления оптических поверхностных явлений, таких как генерация плазмонных колебаний, генерация плазмон-фононных колебаний и нелинейные эффекты в спектральном составе оптических функций [11, 12]. Отрицательное значение коэффициента асимметрии ($S_{sk} = -0,501$) свидетельствует о преобладании впадин в рельефе. Максимальные параметры рельефа ($S_p = 1,66$ мкм, $S_v = 3,16$ мкм, $S_z = 4,82$ мкм) подтверждают наличие как выступающих участков, так и углублений, сформировавшихся в результате перераспределения материала и, возможно, его локального удаления.

Отметим постепенное увеличение высоты поверхности образца по мере удаления от его центра, что, вероятно, связано с вынесением материала в периферийные зоны и его частичным переосаждением в виде

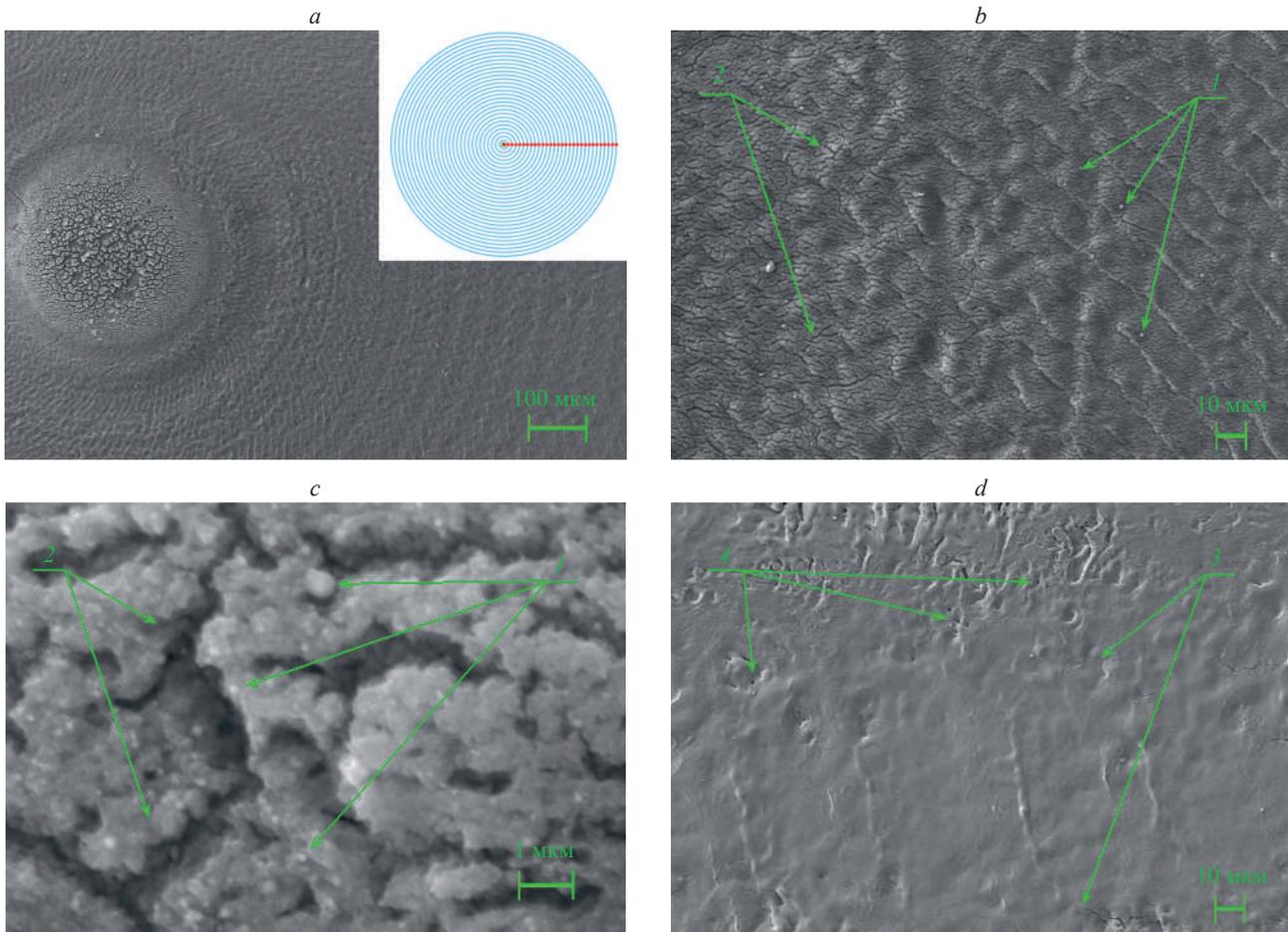


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии центральной (в радиусе до 5 мм от центра колец) (а–с) и периферийной (d) областей образца.

1 — субмикронные частицы и наночастицы; 2 — пористые образования и их массивы; 3 — растрескивания; 4 — субмикронные ямы. На вставке (рис. 2, а) представлено схематичное изображение процесса формирования лазерно-структурированных поверхностей с кольцевой геометрией

Fig. 2. Scanning electron microscopy results of the central region of the sample (within a radius of up to 5 mm from the ring center) (a–c) and the peripheral region (d)

1 — submicron particles and nanoparticles; 2 — porous structures and their arrays; 3 — cracking; 4 — submicron holes.

The inset (Fig. 2, a) shows a schematic representation of the process of forming laser-structured surfaces with a ring-shaped geometry

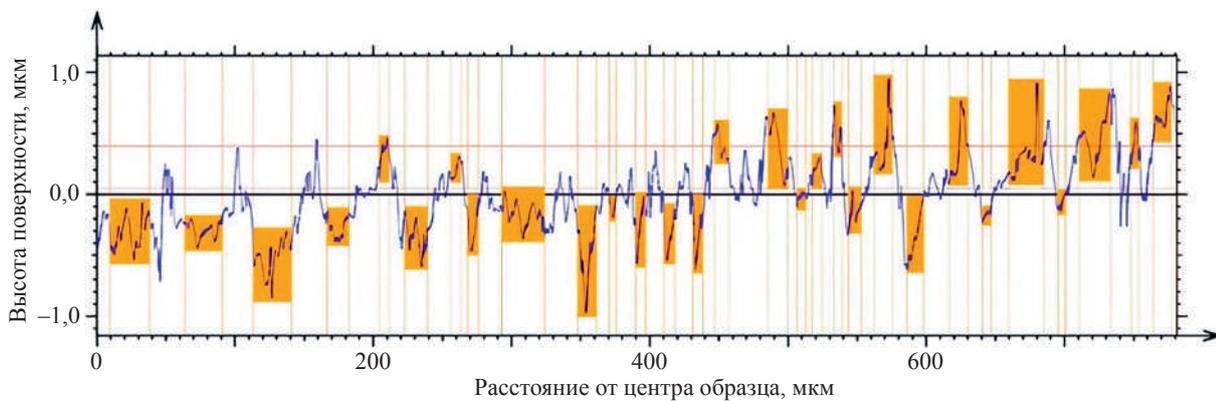


Рис. 3. Результаты профилометрического анализа центральной области образца.

Оранжевым цветом отмечены локальные элементы поверхности образца

Fig. 3. Profilometric analysis results of the central region of the sample.

Local elements of the sample surface are marked in orange

Таблица. Параметры лазерно-структурированной части поверхности образца, полученные методом профилометрического анализа

Table. Parameters of the laser-structured region of the sample surface obtained from profilometric analysis

Параметр	Величина
Среднее квадратичное отклонение высот a , мкм	0,402
Коэффициент асимметрии Ssk	-0,501
Коэффициент эксцесса Sku	4,31
Максимальное отклонение по высоте Sp , мкм	1,66
Максимальная глубина впадин Sv , мкм	3,16
Максимальная высота профиля Sz , мкм	4,82
Средний размер шероховатости $\bar{\xi}^2$, мкм	0,312

субмикронных частиц, наночастиц. Диапазон ширины гребней структуры варьируется от 4,88 до 30,9 мкм, что свидетельствует о значительной гетерогенности (неоднородности) микроструктуры в области, где происходило снижение скорости вращения поворотной платформы (в радиусе 5 мм от центра колец). Средняя глубина пор составляет около 200 нм.

Рассмотрим оптические свойства поверхности образца в видимом диапазоне длин волн (рис. 4). В дальнейшем используются следующие обозначения: R_s — коэффициент отражения s -поляризованного излучения; R_p — коэффициент отражения p -поляризованного излучения; R — коэффициент отражения неполяризованного излучения; $\text{Re } \epsilon$ — действительная компонента функции диэлектрической проницаемости (ДП); $\text{Im } \epsilon$ — мнимая компонента функции ДП; n — показатель преломления.

Аномальная дисперсия, наблюдаемая в спектрах ДП и показателя преломления, может быть обусловлена анизотропией поверхности и неравномерным распределением нанопор [20]. Рассмотрим распределение падающего излучения с длиной волны видимого и ИК диапазона (450–1000 нм) в области локализации нанопор поверхности. Ширина пор составляет от 300 до 1000 нм, расстояние между порами — от 500 до 2000 нм. Отметим, что длина волны поглощения составляет 610 нм, что лежит в диапазоне размера пор. Исходя из этого, электромагнитное излучение длин волн от 450 до 600 нм, поглощается с большей интенсивностью, чем излучение более длинноволновой части спектра ($\lambda > 600$ нм) (рис. 4, *a*). Заметим, что интенсивность отражения p -излучения в указанном диапазоне меньше, чем для s -компоненты на 20 %, что в большей степени обусловлено плазмонной природой поглощения падающего излучения наряду с эванесцентными волнами и потерями в металле [21, 22]. Также спектры поляризованного излучения имеют минимумы на длине волны 725 нм: $R_s = 0,968$, $R_p = 0,781$, что может указывать на наличие дополнительных моды возбуждения, связанной с интерференционными эффектами в пористых структурах [23]. Максимумы в областях 625 и 825 нм свидетельствуют о возбуждении, соответствен-

но, поверхностного плазмонного резонанса ($\lambda \approx 625$ нм) и интерференционного резонанса между дном пористых образований и поверхностью ($\lambda \approx 825$ нм), что связано с субмикронной морфологией и глубиной структур около 200 нм [24].

В спектре отражения на рис. 4, *b* наблюдается минимум на длине волны 560 нм ($R = 3\%$), указывающий на возбуждение плазмонных мод на границе Ti/TiO_2 , при котором падающая энергия концентрируется внутри нанопор. Незначительный скачок в области 825 нм согласуется со вторым максимумом отражения на рис. 4, *a*, который может указывать на возбуждение дополнительной моды резонансного типа, обусловленной, например, интерференционными эффектами.

Спектр ДП (рис. 4, *c*) демонстрирует наличие резонансных процессов в области длины волны 625 нм. Действительная и мнимая части функции в данной области изменяются скачкообразно, что указывает на эффективное поглощение энергии падающего излучения и возбуждение локализованных резонансных мод [22, 23]. За пределами резонансной области ($\lambda < 450$ нм и $\lambda > 720$ нм) обе компоненты стремятся к нулю, что может указывать на реализацию «epsilon-near-zero» (ENZ) состояния [25, 26]. Для лазерно-структурированных пористых сред такое поведение обусловлено взаимной компенсацией влияния свободных носителей, зонных переходов и резонансных эффектов, что сопровождается снижением эффективной поляризуемости и плотности оптических состояний. Отметим, что для поверхности анодированного Ti скачкообразных эффектов не наблюдается (вставка, рис. 4, *c*).

На спектре показателя преломления (рис. 4, *d*) виден скачок скорости распространения электромагнитных волн в области длины волны 625 нм ($n = 67$), что указывает на аномальную дисперсию, связанную с резонансным взаимодействием падающего излучения с плазмонными модами пористой структуры, а отрицательное значение в минимуме на 650 нм ($n = -4$) предполагает наличие обратного эффекта, характерного для метаматериалов и резонансных структур [27, 28]. Далее значение n стремится к нулю вплоть до 1000 нм.

Учитывая высокую степень анизотропности материала, вклад экситонных или фононных мод не оказывает определяющего влияния на оптические характеристики образца. Это может быть обусловлено изменением электронной структуры материала, образованием дефектов, субоксидов, аморфных и частично проводящих фаз, а также особенностями морфологии поверхности в результате ее лазерной модификации.

Рассмотрим данные процессы более подробно.

На рис. 5 представлена трехмерная модель элемента пористой поверхности.

Выполним анализ взаимодействия излучения видимого диапазона длин волн с наноразмерной порой в рамках формализма Парселла [29]. Поскольку размер пор сравним с длиной волны падающего излучения, представляется возможным использовать классический подход к описанию преобразования падающей на шероховатую поверхность электромагнитной волны. Коэффициент Парселла F_p характеризует скорость взаимодействия дипольного излучателя с формой ре-

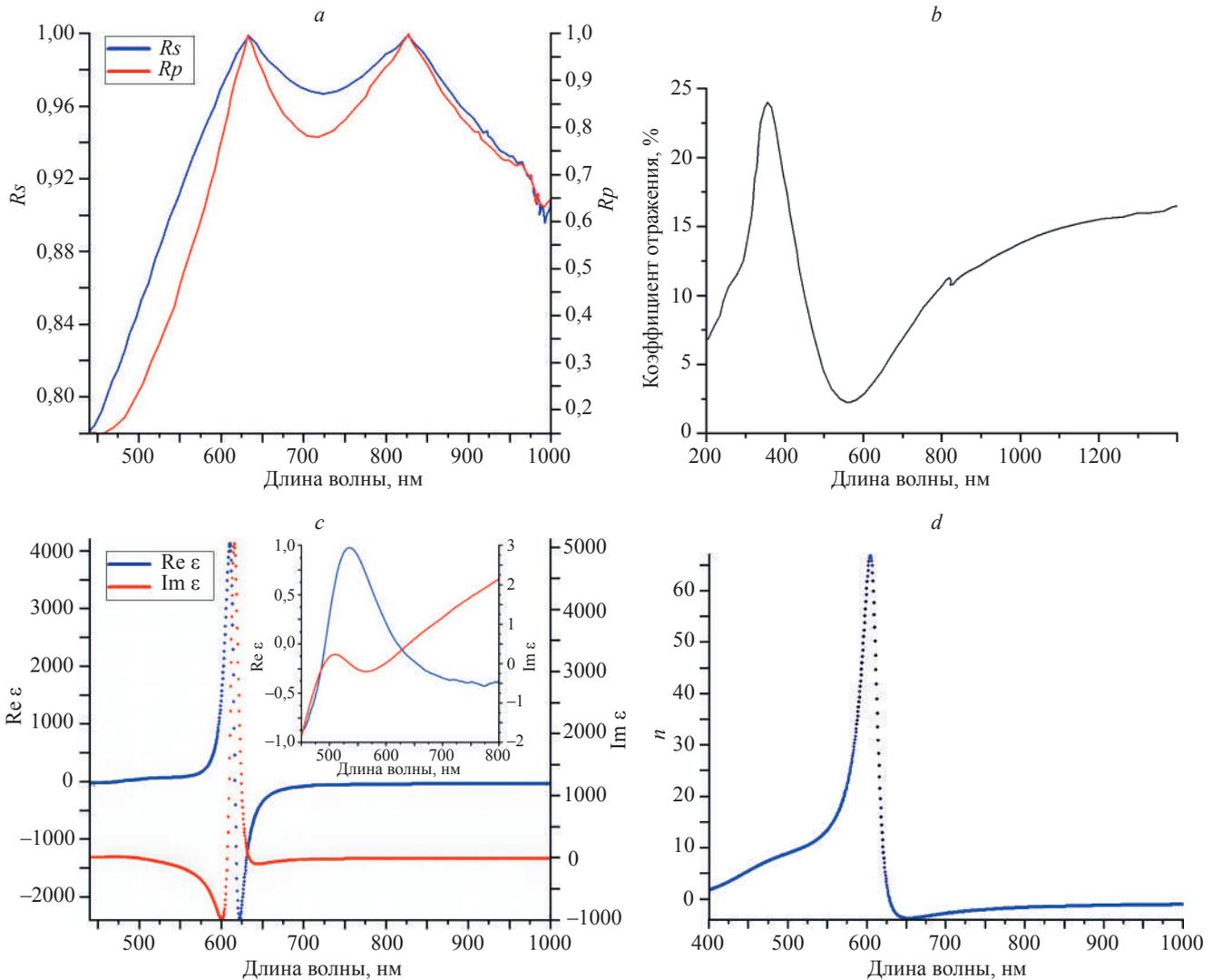


Рис. 4. Оптические характеристики лазерно-структурированной поверхности.

Спектры отражения поляризованного излучения (a); отражения неполяризованного излучения (b); функций диэлектрической проницаемости (c); показателя преломления (d).

Вставка (рис. 4, c) — спектры диэлектрической проницаемости поверхности анодированного титана

Fig. 4. Optical characteristics of the laser-structured surface.

Reflection spectra of polarized radiation (a); reflection spectrum of unpolarized radiation (b); dielectric permittivity functions spectra (c); refractive index spectrum (d).

The inset (Fig. 4, c) shows the dielectric permittivity spectra of the anodized titanium surface

зонатора: геометрические и морфологические свойства резонатора определяют его возможность усиливать взаимодействие излучения с материалом резонатора посредством генерации плазмонных мод различного спектрального состава [30, 31]. Плазмонный отклик в спектрах диэлектрических функций определяет как интенсивность и скорость затухания генерируемых колебательных мод, так и особенности процессов поглощения, отражения и рассеяния на пористой шероховатой поверхности. Спектральная форма резонанса функций ДП демонстрирует свойства гиперболических метаматериалов, для которых характерно различие знаков у действительной и мнимой компонент [20, 29, 32]. Резонансное поведение ДП и показателя преломления в области 625 нм соответствует асимптоте гиперболической функции.

Вычислим фактор Парселла, устанавливающий фактор усиления интенсивности колебания плазмонов в нанопоре [21]:

$$Fp = \frac{3}{4\pi^2} \lambda^3 \frac{Q}{V}, \quad (1)$$

где λ — длина волны в среде; $Q = \alpha/\delta$ — добротность (α — линейный размер резонансной полости, принятый за 900 нм, δ — глубина скин-слоя при данной частоте падающей электромагнитной волны); V — объем резонатора. Таким образом, для вычисления фактора Парселла необходимо найти значение глубины скин-слоя полученного материала. Представленные резонансные полости (нанопоры) можно рассматривать как соединенные между собой составляющие пористых

Δ_0 — значение ширины запрещенной зоны; $n_1(E)$ — действительная часть показателя преломления, описывающая скорость распространения электромагнитной волны в материале и связанная с дисперсией; $\epsilon_1(E) = (n_1(E) + ik_1(E))^2$ — мнимая часть показателя преломления, описывающая поглощение энергии волны материалом и связанная с затуханием.

Коэффициент согласия Пирсона χ^2 для моделирования составляет 0,023 и свидетельствует о возможности применения данной модели для расчета экспериментальных функций.

Результат аппроксимации экспериментальных функций примененной моделью Адачи–Фороухи представлен на рис. 6.

С использованием модифицированной модели Адачи–Фороухи были получены такие параметры как фактор затухания ($\Gamma_0 = 8,76$), ширина запрещенной зоны ($\Delta_0 = 1,016$ эВ), величина размытия в запрещенную зону (0,021 эВ), высокочастотная ДП ($\epsilon_\infty = 6000$), впоследствии использованные для вычислений полупроводниковых вкладов в величину ДП. Отметим, что теоретические значения ширины запрещенной зоны для фазы рутила и анатаза составляют 3,0 и 3,2 эВ соответственно, для брукита — от 2,3 до 3,3 эВ [38], а для диэлектрических пленок TiO_2 значения могут достигать 3,9 эВ [39]. Данные результаты значительно отличаются от полученного значения в настоящей работе — 1,016 эВ. Такое сужение ширины запрещенной зоны указывает на существенное изменение электронных свойств материала и может быть обусловлено образованием дефектных уровней, субоксидов, аморфных фаз, металлических включений и фазовых преобразований.

Так, исходя из диаграммы состояний для оксидов титана, можно предположить, что при лазерной модификации происходят локальный нагрев и восстановление до таких форм как, например, Ti_2O_3 и Ti_3O_5 , для которых Δ_0 составляет от 0,1 до 0,3 эВ [40]. Появление включений указанных и иных оксидов приводит к переходу от диэлектрической среды к узкозонным или проводящим средам, что подтверждается экспериментальными данными.

Поскольку поверхность представляет собой шероховатый рельеф ($\xi^2 = 0,312$ мкм, $a = 0,402$ мкм), а сам

материал является сложной комбинированной средой, процессы трансформации излучения также сложны и функции отклика ДП таких поверхностей представляют собой суммарный отклик физических процессов, связанных в том числе с проводящими и полупроводниковыми свойствами системы [41]:

$$\epsilon_m = \epsilon_g + \Delta\epsilon_{pop} + \Delta\epsilon_{bgs} + \Delta\epsilon_{fcr}$$

где ϵ_g — ДП материала; влияния: $\Delta\epsilon_{pop}$ — насыщения межзонного поглощения; $\Delta\epsilon_{bgs}$ — изменения зонной структуры (сжатия запрещенной зоны); $\Delta\epsilon_{fcr}$ — свободных носителей. Определим воздействие каждой компоненты согласно следующим выражениям:

$$\Delta\epsilon_{pop} = -(\epsilon_g - 1) \frac{N_{e-h}}{N_0}, \quad (5)$$

$$\Delta\epsilon_{bgs} = \epsilon(\hbar\omega + \Delta E_{gap}) - \epsilon(\hbar\omega), \quad (6)$$

$$\Delta\epsilon_{fcr} = -\frac{N_{e-h}e^2}{\epsilon_0 m_{opt}^* m_e \omega^2} \frac{1}{1 + i \frac{1}{\omega\tau_D}} = -\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 + i \frac{1}{\omega\tau_D}}, \quad (7)$$

где N_{e-h} — плотность возбужденных электрон-дырочных пар; N_0 — плотность электронных состояний в валентной зоне; $\Delta E_{gap} \sim \sqrt[3]{N_{e-h}}$ — сдвиг зоны запрещенной энергии из-за плотности носителей; m_{opt}^* — оптическая эффективная масса носителей; τ_D — время затухания электронного газа Друде; $\omega_p = \sqrt{N_{e-h}e^2/\epsilon_0 m_{opt}^* m_e}$ — плазменная частота; e — заряд электрона; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; m_e — масса электрона.

Плотности электронов и возбужденных электрон-дырочных пар были оценены на основе экспериментально полученных спектров ДП и сопоставления с данными научных публикаций для близких по составу и морфологии пленок. Значение $N_0 = 1,87 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что близко к значению, соответствующему пленке TiO_2 [42]. Величина $N_{e-h} \cong 10^{20}$ см⁻³ — совпадает с верхней границей диапазона от 10^{19} до 10^{20} см⁻³ [43], вычисленное значение частоты $\omega = 3,02 \cdot 10^{15}$ рад/с, а значение m_{opt}^* с учетом данных работы [44] составляет

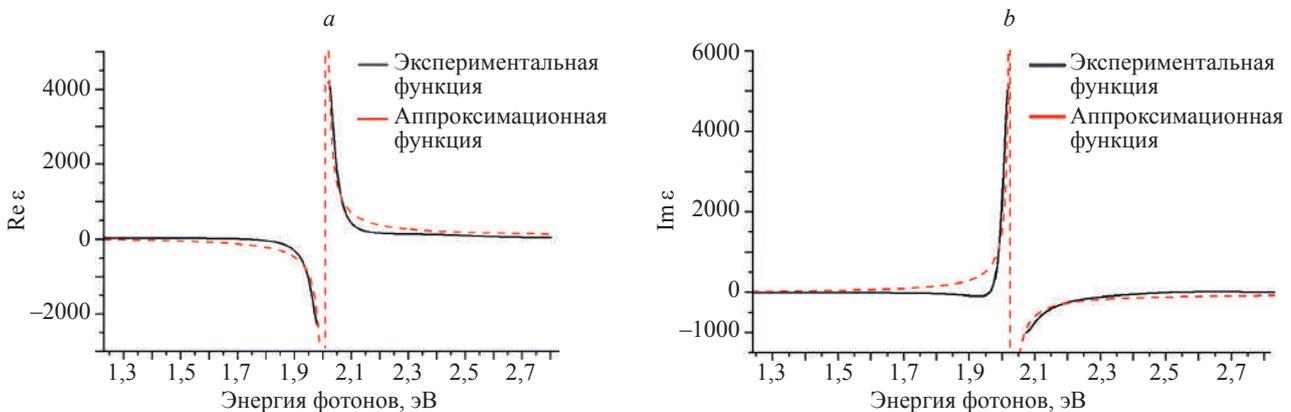


Рис. 6. Спектры действительной (а) и мнимой (б) компонент функции диэлектрической проницаемости

Fig. 6. Spectra of the real (a) and imaginary (b) components of the dielectric permittivity function

0,55. Значение ДП $\varepsilon_g \approx -0,1$ было найдено из экспериментального спектра поверхности фиолетового анодированного Ti (вставка, рис. 4, c). Полученное время затухания плазмонных колебаний (свободные электроны модели Друде) составило 1 пс, что согласуется с длительностью затухания поверхностных плазмонов на металлических шероховатых поверхностях [23].

Полученные по формулам (5)–(7) значения составили: $\Delta\varepsilon_{pop} \approx 2,22$; $\Delta\varepsilon_{bgs} \approx 2138 + 642i$; $\Delta\varepsilon_{fcr} \approx -0,107 + 0,04i$. Таким образом, было установлено, что основной вклад в изменение полупроводниковой компоненты ДП вносят процессы изменения зонной структуры материала (значение действительной части — 2138) в тонкой пленке TiO₂.

Заключение

Анализ оптических спектров выявил резонансные эффекты и аномальную дисперсию, характерные для гиперболических метаматериалов, а также сильную локализацию электромагнитного поля в нанопорах размера, сопоставимого с длиной волны падающего

излучения. Аналитическая модель Адачи–Фороухи позволила выделить физические параметры, характеризующие полупроводниковые свойства и резонансные процессы в нанопорах. В рамках модели установлено, что ключевой вклад в изменение полупроводниковой компоненты функции диэлектрической проницаемости вносит изменение зонной структуры вследствие сужения запрещенной зоны. Решающее значение для наблюдаемого поведения диэлектрической проницаемости имеет генерация плазмонов мод.

Полученные результаты открывают перспективы использования структурированных наносекундным лазерным воздействием пористых поверхностей титана в фотонных и плазмонных приложениях, в частности в качестве волноводных поверхностей с удерживающей модой поверхностных плазмонных колебаний на длине волны 625 нм. Дальнейшие исследования, включая моделирование и структурный анализ, позволят углубить понимание взаимосвязи между морфологией и оптическими свойствами наблюдаемых наноструктур.

Литература

- Macak J.M., Zlamal M., Krysa J., Schmuki P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts // *Small*. 2007. V. 3. N 2. P. 300–304. <https://doi.org/10.1002/sml.200600426>
- Arafat M.M., Dinan B., Akbar S.A., Haseeb A.S.M.A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review // *Sensors*. 2012. V. 12. N 6. P. 7207–7258. <https://doi.org/10.3390/s120607207>
- Ma D., Li K., Pan J.H. Ultraviolet-induced interfacial crystallization of uniform nanoporous biphasic TiO₂ spheres for durable lithium-ion battery // *ACS Applied Energy Materials*. 2020. V. 3. N 5. P. 4186–4192. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00816>
- Ji Y., Zhang M., Cui J., Lin K., Zheng H., Zhu J., Samia A.C.S. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays with double-walled and bamboo-type structures in dye-sensitized solar cells // *Nano Energy*. 2012. V. 1. N 6. P. 796–804. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.08.006>
- Yeung K.L., Yau S.T., Maira A.J., Coronado J.M., Soria J., Yue P.L. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ // *Journal of Catalysis*. 2003. V. 219. N 1. P. 107–116. [https://doi.org/10.1016/s0021-9517\(03\)00187-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9517(03)00187-8)
- Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H., Janfaza S., Gholikhani T., Tayebi L. Biomedical applications of TiO₂ nanostructures: recent advances // *International Journal of Nanomedicine*. 2020. V. 15. P. 3447–3470. <https://doi.org/10.2147/ijn.s249441>
- Hoshian S., Jokinen V., Hjort K., Ras R.H.A., Franssila S. Amplified and localized photoswitching of TiO₂ by micro- and nanostructuring // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. N 28. P. 15593–15599. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5b04309>
- Yavari S.A., van der Stok J., Chai Y.C., Wauthle R., Birgani T.Z., Habibovic P., et al. Bone regeneration performance of surface-treated porous titanium // *Biomaterials*. 2014. V. 35. N 24. P. 6172–6181. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.054>
- Yavari S.A., Wauthle R., Böttger A.J., Schrooten J., Weinans H., Zadpoor A.A. Crystal structure and nanotopographical features on the surface of heat-treated and anodized porous titanium biomaterials produced using selective laser melting // *Applied Surface Science*. 2014. V. 290. P. 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.069>
- Reghunath S., Pinheiro D., Devi K.R.S. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications // *Applied Surface Science Advances*. 2021. V. 3. P. 100063. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100063>
- Kaushik V. Negative Index Materials: Metamaterials. *Research Review International Journal of Multidisciplinary*. 2019. V. 4. Issue 4 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rjournals.com>. (дата обращения: 25.12.2024)

References

- Macak J.M., Zlamal M., Krysa J., Schmuki P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small*, 2007, vol. 3, no. 2, pp. 300–304. <https://doi.org/10.1002/sml.200600426>
- Arafat M.M., Dinan B., Akbar S.A., Haseeb A.S.M.A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 7207–7258. <https://doi.org/10.3390/s120607207>
- Ma D., Li K., Pan J.H. Ultraviolet-induced interfacial crystallization of uniform nanoporous biphasic TiO₂ spheres for durable lithium-ion battery. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, vol. 3, no. 5, pp. 4186–4192. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00816>
- Ji Y., Zhang M., Cui J., Lin K., Zheng H., Zhu J., Samia A.C.S. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays with double-walled and bamboo-type structures in dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2012, vol. 1, no. 6, pp. 796–804. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.08.006>
- Yeung K.L., Yau S.T., Maira A.J., Coronado J.M., Soria J., Yue P.L. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂. *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 219, no. 1, pp. 107–116. [https://doi.org/10.1016/s0021-9517\(03\)00187-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9517(03)00187-8)
- Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H., Janfaza S., Gholikhani T., Tayebi L. Biomedical applications of TiO₂ nanostructures: recent advances. *International Journal of Nanomedicine*, 2020, vol. 15, pp. 3447–3470. <https://doi.org/10.2147/ijn.s249441>
- Hoshian S., Jokinen V., Hjort K., Ras R.H.A., Franssila S. Amplified and localized photoswitching of TiO₂ by micro- and nanostructuring. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 28, pp. 15593–15599. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5b04309>
- Yavari S.A., van der Stok J., Chai Y.C., Wauthle R., Birgani T.Z., Habibovic P., et al. Bone regeneration performance of surface-treated porous titanium. *Biomaterials*, 2014, vol. 35, no. 24, pp. 6172–6181. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.054>
- Yavari S.A., Wauthle R., Böttger A.J., Schrooten J., Weinans H., Zadpoor A.A. Crystal structure and nanotopographical features on the surface of heat-treated and anodized porous titanium biomaterials produced using selective laser melting. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 290, pp. 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.069>
- Reghunath S., Pinheiro D., Devi K.R.S. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. *Applied Surface Science Advances*, 2021, vol. 3, pp. 100063. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100063>
- Kaushik V. Negative Index Materials: Metamaterials. *Research Review International Journal of Multidisciplinary*. 2019. V. 4. Issue 4. Available at: <http://www.rjournals.com>. (accessed: 25.12.2024)

12. Wang G., Li D., Liao W., Liu T., Li X., An Q., Qu Z. Multifunctional metamaterial with reconfigurable electromagnetic scattering properties for advanced stealth and adaptive applications // *Advanced Materials*. 2024. V. 36. N 40. P. 2408216. <https://doi.org/10.1002/adma.202408216>
13. Huang T., Lu J., Zhang X., Xiao R., Yang W., Wu Q. Femtosecond laser fabrication of anatase TiO₂ micro-nanostructures with chemical oxidation and annealing // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 2089. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02369-w>
14. Варламов П.В., Михайлова Ю.В., Андреева Я.М., Сергеев М.М. Исследование влияния параметров лазерной обработки на спектральные характеристики серебросодержащих пленок диоксида титана // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2020. Т. 20. № 5. С. 634–641. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-5-634-641>
15. Вейко В.П., Карлагина Ю.Ю., Романов В.В., Яцук Р.М., Егорова Е.Е., Зерницкая Е.А. [и др.]. Лазерная технология структурирования поверхности дентальных титановых имплантатов. Часть 1 // *Фотоника*. 2020. Т. 14. № 5. С. 462–472. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.5.462.472>
16. Samusev I., Tcibulnikova A., Slezhkin V., Matveeva K., Demin M., Khankaev A., Lyatun I., Bryukhanov V. Transformation of refractive index spectra for titanium rough surfaces // *Proceedings of SPIE*. 2020. V. 11344. P. 1134422. <https://doi.org/10.1117/12.2556727>
17. Завестовская И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 11. С. 942–954.
18. Вейко В.П., Либенсон М.Н. Лазерная обработка. Л.: Лениздат, 1973. 190 с.
19. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Воротеев Н.И., Семиногов В.Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // *Успехи физических наук*. 1985. Т. 147. № 12. С. 675–745.
20. Колмычек И.А., Малышева И.В., Новиков В.Б., Майдыковский А.И., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (Миниобзор) // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2021. Т. 114. № 11-12. С. 727–739. <https://doi.org/10.31857/S1234567821230026>
21. Purcell E.M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // *Physical Review*. 1946. V. 69. P. 681.
22. Климов В.В. Наноплазмоника // *Успехи физических наук*. 2008. Т. 178. № 8. С. 875–880.
23. Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения. М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. 296 с.
24. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics // *Nature*. 2003. V. 424. N 6950. P. 824–830. <https://doi.org/10.1038/nature01937>
25. Kiasat Y., Donato M.G., Hinczewski M., ElKabbash M., Letsou T., Saijaet R., et al. Epsilon-near-zero (ENZ)-based optomechanics // *Communications Physics*. 2023. V. 6. N 1. P. 69. <https://doi.org/10.1038/s42005-023-01186-0>
26. Reshef O., De Leon I., Alam M.Z., Boyd R.W. Nonlinear optical effects in epsilon-near-zero media // *Nature Reviews Materials*. 2019. V. 4. N 8. P. 535–551. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0120-5>
27. Seetharamdoo D. Resonant negative refractive index metamaterials // *Metamaterial*. 2012. P. 171–194. <https://doi.org/10.5772/35153>
28. Padilla W.J., Basov D.N., Smith D.R. Negative refractive index metamaterials // *Materials Today*. 2006. V. 9. N 7-8. P. 28–35. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(06\)71573-5](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(06)71573-5)
29. Francs G.C.D., Barthes J., Bouhelier A., Weeber J.C., Dereux A., Cuche A., Girard C. Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources // *Journal of Optics*. 2016. V. 18. N 9. P. 094005. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/9/094005>
30. Wang W., Yang X., Gao J. Scaling law of Purcell factor in hyperbolic metamaterial cavities with dipole excitation // *Optics Letters*. 2019. V. 44. N 3. P. 471–474. <https://doi.org/10.1364/ol.44.000471>
31. Tan Z.-Q., Lin Q., Du W.-J., Wang L.-L., Liu G.-D. Simultaneously enhance electric and magnetic Purcell factor by strong coupling between toroidal dipole quasi-BIC and electric dipole // *Journal of Applied Physics*. 2025. V. 137. N 3. P. 033103. <https://doi.org/10.1063/5.0251015>
32. Давидович М.В. Плазмон-поляритоны Дьяконова вдоль гиперболического метаматериала // *Компьютерная оптика*. 2021. Т. 45. № 1. С. 48–57. <https://doi.org/10.18287/2412-6179-CO-673>
12. Wang G., Li D., Liao W., Liu T., Li X., An Q., Qu Z. Multifunctional metamaterial with reconfigurable electromagnetic scattering properties for advanced stealth and adaptive applications. *Advanced Materials*, 2024, vol. 36, no. 40, pp. 2408216. <https://doi.org/10.1002/adma.202408216>
13. Huang T., Lu J., Zhang X., Xiao R., Yang W., Wu Q. Femtosecond laser fabrication of anatase TiO₂ micro-nanostructures with chemical oxidation and annealing. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, pp. 2089. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02369-w>
14. Varlamov P.V., Mikhailova J.V., Andreeva Ya.M., Sergeev M.M. Effect of laser processing parameters on spectral characteristics of silver-impregnated titanium dioxide thin films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 5, pp. 634–641. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-5-634-641>
15. Veiko V.P., Karlagina YU.YU., Romanov V.V., Yacuk R.M., Egorova E.E., Zernickaya E.A., et al. Laser technology for structuring the surface of dental titanium implants. Part 1. *Photonics Russia*, 2020, vol. 14, no. 5, pp. 462–472. (in Russian). <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.5.462.472>
16. Samusev I., Tcibulnikova A., Slezhkin V., Matveeva K., Demin M., Khankaev A., Lyatun I., Bryukhanov V. Transformation of refractive index spectra for titanium rough surfaces. *Proceedings of SPIE*, 2020, vol. 11344, pp. 1134422. <https://doi.org/10.1117/12.2556727>
17. Zavestovskaya I.N. Laser nanostructuring of materials surfaces. *Quantum Electronics*, 2010, vol. 40, no. 11, pp. 942–954. <https://doi.org/10.1070/qe2010v040n11abeh014447>
18. Veiko V.P., Libenson M.N. *Laser Processing*. Leningrad, Lenizdat, 1973, 190 p (in Russian)
19. Akhmanov S.A., Emel'yanov V.I., Koroteev N.I., Seminogov V.N. Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: Nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics. *Soviet Physics Uspekhi*, 1985, vol. 28, no. 12, pp. 1084–1124. <https://doi.org/10.1070/PU1985v028n12ABEH003986>
20. Kolmychek I.A., Malysheva I.V., Novikov V.B., Maidikovskii A.I., Leontev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Optical Properties of Hyperbolic Metamaterials (Brief Review). *JETP Letters*, 2021, vol. 114, no. 11, pp. 653–664. <https://doi.org/10.1134/S0021364021230089>
21. Purcell E.M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 1946, vol. 69, pp. 681.
22. Klimov V.V. Nanoplasmonics. *Physics-Uspekhi*, 2008, vol. 51, no. 8, pp. 839–844. <https://doi.org/10.1070/PU2008v051n08ABEH006794>
23. Maier S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. 250 p.
24. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 2003, vol. 424, no. 6950, pp. 824–830. <https://doi.org/10.1038/nature01937>
25. Kiasat Y., Donato M.G., Hinczewski M., ElKabbash M., Letsou T., Saijaet R., et al. Epsilon-near-zero (ENZ)-based optomechanics. *Communications Physics*, 2023, vol. 6, no. 1, pp. 69. <https://doi.org/10.1038/s42005-023-01186-0>
26. Reshef O., De Leon I., Alam M.Z., Boyd R.W. Nonlinear optical effects in epsilon-near-zero media. *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, no. 8, pp. 535–551. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0120-5>
27. Seetharamdoo D. Resonant negative refractive index metamaterials. *Metamaterial*, 2012, pp. 171–194. <https://doi.org/10.5772/35153>
28. Padilla W.J., Basov D.N., Smith D.R. Negative refractive index metamaterials. *Materials Today*, 2006, vol. 9, no. 7-8, pp. 28–35. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(06\)71573-5](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(06)71573-5)
29. Francs G.C.D., Barthes J., Bouhelier A., Weeber J.C., Dereux A., Cuche A., Girard C. Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources. *Journal of Optics*, 2016, vol. 18, no. 9, pp. 094005. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/9/094005>
30. Wang W., Yang X., Gao J. Scaling law of Purcell factor in hyperbolic metamaterial cavities with dipole excitation. *Optics Letters*, 2019, vol. 44, no. 3, pp. 471–474. <https://doi.org/10.1364/ol.44.000471>
31. Tan Z.-Q., Lin Q., Du W.-J., Wang L.-L., Liu G.-D. Simultaneously enhance electric and magnetic Purcell factor by strong coupling between toroidal dipole quasi-BIC and electric dipole. *Journal of Applied Physics*, 2025, vol. 137, no. 3, pp. 033103. <https://doi.org/10.1063/5.0251015>
32. Davidovich M.V. Dyakonov plasmon-polaritones along a hyperbolic metamaterial surface. *Computer Optics*, 2021, vol. 45, no. 1, pp. 48–57. (in Russian). <https://doi.org/10.18287/2412-6179-CO-673>

33. Wu S., Luo X., Long Y., Xu B. Exploring the phase transformation mechanism of titanium dioxide by high temperature in situ method // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 493. N 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/493/1/012010>
34. Mett R.R., Sidabras J.W., Hyde J.S. Radio frequency skin depth concepts in magnetic resonance // *Current Topics in Biophysics*. 2005. V. 29. N 1-2. P. 83–88.
35. Бродский А.М., Урбах М.И. Оптика шероховатых поверхностей металлов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1985. Т. 89. № 2. С. 680–695.
36. Ordal M.A., Bell R.J., Alexander R.W., Long L.L., Querry M.R. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W // *Applied Optics*. 1985. V. 24. N 24. P. 4493–4499. <https://doi.org/10.1364/ao.24.004493>
37. Forouhi A.R., Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics // *Physical Review B*. 1986. V. 34. N 10. P. 7018–7026. <https://doi.org/10.1103/physrevb.34.7018>
38. Mohamad M., Haq B.U., Ahmed R., Shaari A., Ali N., Hussain R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 31. P. 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.027>
39. Al-Mudhaffer M.F. Optical properties, interband transition strength and the surface, volume energy loss function of titanium dioxide film // *Journal of Basrah Researches (Sciences)*. 2010. V. 36. N 6. P. 31–38.
40. Li A.Y., Yang Y., Shu X., Wan D., Wei N., Yu X., et al. From titanium sesquioxide to titanium dioxide: oxidation-induced structural, phase, and property evolution // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. N 13. P. 4383–4392. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01739>
41. Sokolowski-Tinten K., von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon // *Physical Review B*. 2000. V. 61. N 4. P. 2643–2650. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.2643>
42. Sun J., Yang Y., Khan J.I., Alarousu E., Guo Z., Zhang X., et al. Ultrafast carrier trapping of a metal-doped titanium dioxide semiconductor revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. V. 6. N 13. P. 10022–10027. <https://doi.org/10.1021/am5026159>
43. Highfield J.G., Graetzel M. Discovery of reversible photochromism in titanium dioxide using photoacoustic spectroscopy: implications for the investigation of light-induced charge-separation and surface redox processes in titanium dioxide // *The Journal of Physical Chemistry*. 1988. V. 92. N 2. P. 332–333. <https://doi.org/10.1021/j100313a043>
44. Huy A.H., Aradi B., Frauenheim T., Deák P. Calculation of carrier-concentration-dependent effective mass in Nb-doped anatase crystals of TiO₂ // *Physical Review B*. 2011. V. 83. N 15. P. 155201. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.155201>
33. Wu S., Luo X., Long Y., Xu B. Exploring the phase transformation mechanism of titanium dioxide by high temperature in situ method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 493, no. 1, pp. 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/493/1/012010>
34. Mett R.R., Sidabras J.W., Hyde J.S. Radio frequency skin depth concepts in magnetic resonance. *Current Topics in Biophysics*, 2005, vol. 29, no. 1-2, pp. 83–88.
35. Brodskii A.M., Urbakh M.I. Optics of rough surfaces of metals. *Soviet Physics — JETP*, 1985, vol. 62, no. 2, pp. 391–399.
36. Ordal M.A., Bell R.J., Alexander R.W., Long L.L., Querry M.R. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W. *Applied Optics*, 1985, vol. 24, no. 24, pp. 4493–4499. <https://doi.org/10.1364/ao.24.004493>
37. Forouhi A.R., Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Physical Review B*, 1986, vol. 34, no. 10, pp. 7018–7026. <https://doi.org/10.1103/physrevb.34.7018>
38. Mohamad M., Haq B.U., Ahmed R., Shaari A., Ali N., Hussain R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 31, pp. 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.027>
39. Al-Mudhaffer M.F. Optical properties, interband transition strength and the surface, volume energy loss function of titanium dioxide film. *Journal of Basrah Researches (Sciences)*, 2010, vol. 36, no. 6, pp. 31–38.
40. Li A.Y., Yang Y., Shu X., Wan D., Wei N., Yu X., et al. From titanium sesquioxide to titanium dioxide: oxidation-induced structural, phase, and property evolution. *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, no. 13, pp. 4383–4392. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01739>
41. Sokolowski-Tinten K., von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 4, pp. 2643–2650. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.2643>
42. Sun J., Yang Y., Khan J.I., Alarousu E., Guo Z., Zhang X., et al. Ultrafast carrier trapping of a metal-doped titanium dioxide semiconductor revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 13, pp. 10022–10027. <https://doi.org/10.1021/am5026159>
43. Highfield J.G., Graetzel M. Discovery of reversible photochromism in titanium dioxide using photoacoustic spectroscopy: implications for the investigation of light-induced charge-separation and surface redox processes in titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, vol. 92, no. 2, pp. 332–333. <https://doi.org/10.1021/j100313a043>
44. Huy A.H., Aradi B., Frauenheim T., Deák P. Calculation of carrier-concentration-dependent effective mass in Nb-doped anatase crystals of TiO₂. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no. 15, pp. 155201. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.155201>

Авторы

Кострина Алёна Андреевна — техник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 59762280900](https://orcid.org/0009-0002-0943-9290), <https://orcid.org/0009-0002-0943-9290>, aakostrina@gmail.com

Цибульникова Анна Владимировна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57193169565](https://orcid.org/0000-0001-8578-0701), <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>, memorgold@mail.ru

Слежкин Василий Анатольевич — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 6506061436](https://orcid.org/0000-0002-2801-7029), <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>, vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Лятун Иван Игоревич — старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 56600612300](https://orcid.org/0000-0002-4988-8077), <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>, ILyatun@kantiana.ru

Царьков Максим Владимирович — технический руководитель Астрономического сообщества, инженер лаборатории астрофизики, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,

Authors

Alena A. Kostrina — Technician, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 59762280900](https://orcid.org/0009-0002-0943-9290), <https://orcid.org/0009-0002-0943-9290>, aakostrina@gmail.com

Anna V. Tcibulnikova — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57193169565](https://orcid.org/0000-0001-8578-0701), <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>, memorgold@mail.ru

Vasily A. Slezhkin — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 6506061436](https://orcid.org/0000-0002-2801-7029), <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>, vasiliy.slezhkin@klgtu.ru

Ivan I. Lyatun — Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 56600612300](https://orcid.org/0000-0002-4988-8077), <https://orcid.org/0000-0002-4988-8077>, ILyatun@kantiana.ru

Maksim V. Tsarkov — Technical Director of the Astronomical Society, Engineer of the Astrophysics Laboratory, Immanuel Kant Baltic Federal

Калининград, 236041, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0000-5345-4223>, max.offreal@gmail.com

Артамонов Дмитрий Александрович — техник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>, euroset2016ig98@icloud.com

Курицкий Михаил Сергеевич — лаборант-исследователь, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-4125-4678>, Mix-Mux@yandex.ru

Самусев Илья Геннадьевич — кандидат физико-математических наук, доцент, директор Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника»; Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, ISamusev@kantiana.ru

Брюханов Валерий Вениаминович — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 7003848491](https://orcid.org/0000-0003-4689-7207), <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>, Bryukhanov_v.v@mail.ru

University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0000-5345-4223>, max.offreal@gmail.com

Dmitry A. Artamonov — Technician, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-2141-8900>, euroset2016ig98@icloud.com

Michael S. Kuritskij — Laboratory Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-4125-4678>, Mix-Mux@yandex.ru

Ilya G. Samusev — PhD (Physics & Mathematics), Associate Professor, Head of the Research & Educational Center “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, ISamusev@kantiana.ru

Valery V. Bryukhanov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Leading Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 7003848491](https://orcid.org/0000-0003-4689-7207), <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>, Bryukhanov_v.v@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19.08.2025

Одобрена после рецензирования 20.10.2025

Принята к печати 26.11.2025

Received 19.08.2025

Approved after reviewing 20.10.2025

Accepted 26.11.2025



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»