

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П. Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Данилов Павел Александрович

**ПРЕЦИЗИОННОЕ ЛАЗЕРНОЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ
СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК**

01.04.21 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Ионин Андрей Алексеевич

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, доцент

Кудряшов Сергей Иванович

Москва - 2021 г.

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Электронная динамика в металлах. Электрон-электронное рассеяние.	13
1.2. Литографические методы фабрикация nano- и микроструктур.....	18
1.3. Лазерные методы формирования микро- и наноструктур	21
1.3.1. Лазерная абляция	21
1.3.2. Механизмы формирования nano- и микроструктур на металлических тонких пленках под действием лазерного излучения	22
1.3.3. Достоинства и недостатки лазерных методов фабрикация микро- и наноструктур.....	25
1.4. Применение микро- и наноструктур.	27
1.5. Двухтемпературная модель.....	29
Глава 2. Экспериментальная часть.....	34
2.1. Экспериментальная установка	34
2.2. Облучаемые мишени.....	37
2.3. Методы анализа результатов.....	38
Глава 3. Механизмы вложения энергии при лазерной абляции серебряных пленок.	39
3.1. Увеличение пропускания ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона через серебряные пленки	40
3.2. Усиление поглощения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона в пленках серебра.....	49
3.3. Физические механизмы формирования микро- и наноструктур на поверхности серебряной пленки под действием фемтосекундных лазерных импульсов	55
3.4. Микромасштабное перераспределение материала при фемтосекундной лазерной абляции тонкой серебряной пленки.....	63

3.5. Выводы	70
Глава 4. Фемтосекундное лазерное формирование микро- и наноструктур на металлических пленках и их применения.	72
4.1. Мультипучковая импульсная фемтосекундная лазерная печать сложным распределением интенсивности на поверхности металлических пленок	72
4.2. Ультрабыстрое лазерное сканирование линейным растром	85
4.3. Выводы	91
Заключение.....	92
Список сокращений и условных обозначений.....	94
Благодарности.....	95
Список литературы	96

Введение

Актуальность темы исследований. Пристальное внимание исследователей в области нанофотоники, фотовольтаики, фотокатализа, а также в ультрачувствительном химическом и биологическом анализе в течение последних десятилетий приковано к различного рода функциональным нано-, микроэлементам и их регулярным массивам [1]. Ввиду сложной морфологии для изготовления передовых нано- и микроструктур применяют универсальные, современные, но сложные, дорогостоящие и трудоемкие процедуры: электронную, ионную и фотолитографию [2]. В результате большинство прототипов функциональных микро- и наноструктур создается только для демонстрации принципа действия (*modus operandi*), требуя недорогих, высокопроизводительных и гибких технологий для последующего массового производства.

Быстроразвивающиеся технологии лазерного структурирования в перспективе способны конкурировать с хорошо развитыми литографическими нано- и микропроцессами с точки зрения финансовых и энергетических затрат на изготовление структур и эксплуатацию установок, производительности, отсутствия токсичных веществ в техпроцессе (экологичность), гибкости применения и внедрения в экспериментальные схемы [3]. При помощи методов прямой нано-, пико- и фемтосекундной лазерной записи при различных геометриях фокусировки [4-7] на поверхности тонких металлических пленок создается большое количество разнообразных структур нано-, субмикро- и микро размеров: наноотверстия [8], наноострия [9], микроконусы [10] и микроотверстия [11]. Перечисленные выше элементы лежат в основе оптических устройств, которые обладают уникальными нелинейными спектральными свойствами и применимы в биосенсорике, нанофотонике [12, 13]. Одним из таких эффектов является поверхностно-усиленное поглощение или отражение излучения в среднем и дальнем ИК-диапазоне [14].

Лазерное структурирование металлических и полупроводниковых пленок при высоких числовых апертурах ($NA > 0.1$) фокусирующей оптики опирается в основном на физические процессы, которые либо сохраняют (трансляционные), либо нарушают (аблятивные) целостность пленки.

Как правило, сами по себе металлические пленки используются из-за легкого, быстрого и недорогого способа получения (например, магнетронного напыления) по сравнению с плазменным или эпитаксиальным осаждением полупроводниковых пленок. При этом морфология структур при лазерном воздействии сфокусированных ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) на поверхность пленок определяется микро- и наномасштабными процессами энерго- и массопереноса после вложения энергии. Абляционные механизмы приводят к появлению нано- и микроотверстий, обычно украшенных гладкими нанободками (Рис. 1с) или самоорганизующимися нанокоронами (Рис.1d, е) после кристаллизации [15].

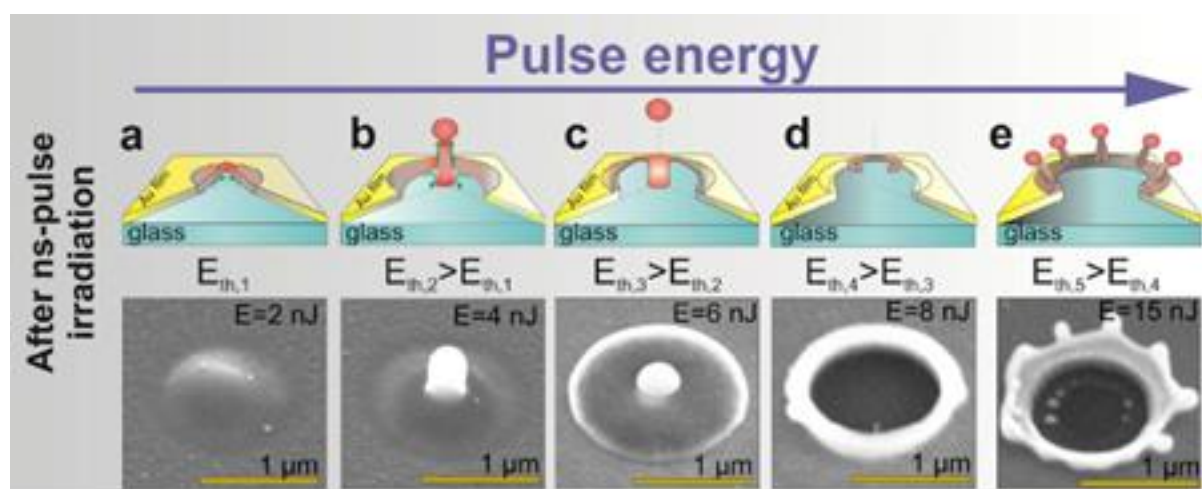


Рисунок. 1.1 – Схематический вид лазерно-индуцированных нано- и микроструктур на тонких металлических пленках: а-наноконус (бамп), б – наноконус с наностержнем, с – микробамп с частицей, d – микроотверстие с гладким ободком, е – микроотверстие с нанокоронай [15].

Процессы, протекающие при формировании лазерно-индуцированных наноострий обусловлены несколькими факторами. В первую очередь влияние на

конечную морфологию оказывает: 1) вложение энергии, определяющее механизмы абляционного удаления; 2) транспорт энергии, определяющий потери; 3) непосредственно удаление материала согласно одному из известных механизмов в результате определенного сочетания гидродинамических и кавитационных эффектов; 4) гидродинамическая неустойчивость формируемой нано- или микроструктуры [17, 18]. Вместе с тем до сих пор не проведены систематические исследования влияния толщины металлической пленки, а также фокусировки УКИ (области вложения энергии) на геометрические размеры и параметры возникающих в результате массопереноса наноструктур. Также известны данные молекулярно-динамического моделирования, указывающие на нанокристаллическую структуру микроконусов в случае золота [19], однако экспериментальные исследования в этой области отсутствуют. При этом суть проблемы заключается в том, что несмотря на достаточно большое количество теоретических и экспериментальных работ [4-19], стадии вложения и последующего транспорта энергии (в решетку) еще имеют достаточное количество «пробелов» в виду сложности изучения такой динамики. Также не сформирована целостная картина количественных оценок потоков распределения расплавленного материала при формировании микро- и нанорельефа в тонких металлических пленках под действием УКИ.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование физических механизмов и режимов формирования микро- и nanoотверстий, микроконусов и nanoострий с различными параметрами на поверхности тонких пленок металлов под действием фемтосекундных лазерных импульсов (длительность около 300 фс). В частности, 1) исследованы механизмы формирования и кристаллическая структура микроконусов в зависимости от энергии лазерного излучения и толщины пленки; 2) экспериментально обнаружено и теоретически подкреплено увеличение коэффициента пропускания лазерного излучения ближнего ИК-диапазона через серебряные пленки с ростом интенсивности излучения; 3) выявлен ряд эффектов, лежащих в основе формирования микро- и наноструктур на поверхности тонких металлических пленок.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы являлось количественное исследование основных стадий формирования нанопичков и микроотверстий при взаимодействии ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) с тонкими металлическими пленками, начиная с процессов вложения энергии УКИ и последующей электронной динамики, включая транспорт энергии в ионную подсистему (решетку).

Соответственно, были поставлены и решены следующие конкретные задачи:

1. Изучить условия вложения энергии путем исследования пропускания и поглощения УКИ в тонких металлических пленках.
2. Исследовать области вложения энергии УКИ при острой фокусировке излучения, оценить процессы теплопереноса в металлических (серебряных) пленках
3. Количественно исследовать перераспределение материала расплава тонкой пленки после воздействия одиночных остросфокусированных УКИ варьируемой энергии. Сделать выводы о характере движения потоков расплава, сравнить предложенный метод с известными способами анализа микро- и наноструктур.
4. Исследовать применения мультиплексирования лазерного пучка для реализации высокой (более 10^6 элементов/с) производительности фабрикации функциональных элементов.

Научная новизна работы

1. Обнаружено увеличение пропускание ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (1030 нм) с длительностью 200 фс в диапазоне интенсивностей от $\sim 0.1 - 5$ ТВт/см² при воздействии на серебряную пленку толщиной ~ 100 нм. Рост коэффициента пропускания связан с нагревом электронной подсистемы и значительным увеличением частоты электро-электронных соударений. Экспериментальные результаты и их анализ в рамках двухтемпературной модели позволили определить константу электрон-электронного рассеяния серебра (материала с сильным межзонным поглощением)

$K_{ee} = (5,5 \pm 0,5) \text{ эВ}^{-2} \text{ фс}^{-1}$ в случае двухтемпературной (2Т) стадии эволюции электронной подсистемы ($T_e \gg T_l$).

2. В абляционном режиме для серебряных пленок определен характерный размер области вложения энергии лазерных фемтосекундных (~ 300 фс) импульсов видимого (515 нм) диапазона в случае двухтемпературного (2Т) состояния электрон-ионной подсистемы при пиковых интенсивностях лазерных импульсов $\sim 10 \text{ ТВт/см}^2$.

3. Для количественного анализа перераспределения вещества в процессе одноимпульсной фемтосекундной (~ 300 фс) лазерной абляции серебряной пленки толщиной ~ 100 нм предложен и использован метод пространственного радиально-симметричного профилирования на основе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Полученные нанопочки и микроотверстия проанализированы с точки зрения количественного соотношения долей перемещенного и удаленного материала расплава.

Практическая значимость работы

На основе проведенных исследований непосредственно в данной работе установлены нелокальные абляционные эффекты при формировании микро- и нанодоверстий в серебряной пленке, связанные с латеральной теплопроводностью, ударно-волновым воздействием плазмы, подповерхностным кипением и фазовым взрывом в расплавленном материале пленке при воздействии сильно фокусированных фемтосекундных лазерных импульсов. Предложенный в работе метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа применим для определения распределения массы вещества пленки по радиальным сечениям и анализа баланса вещества в пределах фокального пятна. Полученные в ходе экспериментальных исследований структуры используются в качестве ключевых элементов больших периодических структур (массивов), применимых в сенсорике, резонансной спектроскопии поверхностных плазмонов, поляризационно-селективном возбуждении люминесценции на структурированных поверхностях.

Методология и методы исследования

Экспериментальные результаты работы получены с помощью передовых лазерных систем фемто-, пико- длительности путем и схем лазерной обработки. Аналитические исследования проведены с использованием высокоточных разноплановых, методов структурного и химического анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Под действием ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) ближнего ИК-диапазона с длительностью ~ 200 фс и с интенсивностями $\sim 0,1 - 5$ ТВт/см² на серебряные пленки (толщина ~ 100 нм) происходит нагрев электронной подсистемы металла и значительное увеличение частоты электрон-электронных соударений, что вызывает рост коэффициента пропускания УКИ на порядок.

2. При одноимпульсной абляции серебряных пленок толщиной $\sim 30 - 380$ нм ультракороткими лазерными импульсами видимого и ближнего ИК-диапазона длительностью ~ 300 фс, размер латеральной области теплового воздействия на $\sim 0,5 - 1$ мкм превышает характерный гауссовский радиус фокусировки вследствие быстрой термодиффузии горячих электронов.

3. Предложено и апробировано применение метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) для профилометрического измерения радиального-симметричного распределения массы серебряных пленок толщиной ~ 100 нм при одноимпульсной центросимметричной абляции ультракороткими лазерными импульсами видимого диапазона. Впервые количественно охарактеризовано соотношение удаленной и перемещенной долей расплава материала мишени.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертации опубликованы 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 публикациях в материалах конференций.

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Данилов П. А., Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Руденко А. А., Кучмижак А. А., Витрик О. Б., Кульчин Ю. Н., Жаховский В. В., Иногамов Н. А. Перераспределение материала при фемтосекундной лазерной абляции тонкой серебряной пленки // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 104. – №. 11. – С. 780-786.
2. Bezhanov S. G., Danilov P. A., Klekovkin A. V., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Uryupin S. A. Prompt increase of ultrashort laser pulse transmission through thin silver films // Appl. Phys. Lett. – 2018. – Т. 112. – №. 11. – С. 113104.
3. Danilov P. A., Drozdova E. A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Odinson S. B., Rudenko A. A., Yurovskikh V. I., Zayarny D. A. Single-shot front-side nanoscale femtosecond laser ablation of a thin silver film // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2014. Т. 117. – №. 3. – С. 981-985.
4. Данилов П. А., Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Руденко А. А., Юровских В. И., Кульчин Ю. Н., Витрик О. Б., Кучмижак А. А., Дроздова Е. А., Одиноков С. Б. Механизмы формирования суб-микро-и микромасштабных отверстий в тонких металлических пленках под действием одиночных нано-и фемтосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – №. 6. – С. 540-546.
5. Данилов П.А., Кудряшов С. И., Мигдал К. П., Ривнюк А. С., Ионин А. А. Усиление поглощения излучения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона в пленке серебра // Письма в ЖЭТФ – 2021 – Т.113. - №6. – с. 299-303.
6. Kuchmizhak A. A., Porfirev A. P., Syubaev S. A., Danilov P. A., Ionin A. A., Vitrik O. B., Kudryashov S. I. Multi-beam pulsed-laser patterning of plasmonic films using broadband diffractive optical elements // Opt. Lett. – 2017. – Т. 42. – №. 14. – С. 2838-2841.
7. Kudryashov S. I., Danilov P. A., Porfirev A. P., Saraeva I. N., Nguyen T. H. T., Rudenko A. A., Khmel'nitskii R. A., Zayarny D. A., Ionin, A. A., Kuchmizhak A. A., Khonina S. N., Vitrik O. B. (2019). High-throughput micropatterning of plasmonic

surfaces by multiplexed femtosecond laser pulses for advanced IR-sensing applications. //Appl. Surf. Sci. – 2019. – Т. 484. – С. 948-956.

Публикации в материалах научных конференций:

1. P. A. Danilov, D.A Zayarny, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, I. N. Saraeva, A.A. Rudenko. The femtosecond laser generation of regular arrays of nanostructures (nanospikes and nanoparticles based on them) on thin films of advanced nanoplasmonic materials. // International symposium FLAMN-16. 27 июня – 1 июля 2016: Программа, аннотации докладов секции «Laser-Matter Interaction». Санкт Петербург, Россия, 2016. С.38.

2. P. A. Danilov, E. P. Litovko, S. I. Kudryashov, A. A. Kuchmizhak, O. B. Vitrik, S. Ph. Umanskaya. High-performance femtosecond laser fabrication of plasmon elements using DOE. IV International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO-2017, 18-22 сентября, Владивосток, Россия, 2017 г. (<https://metanano.itmo.ru/2017/#program>); AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – Т. 1874. – №. 1. – p. 040004.

3. P. A. Danilov, S. I. Kudryashov, A. A. Kuchmizhak, A. A. Rudenko, S. N. Khonina, A. P. Porfirev, S. Ph. Umanskaya. High-throughput ablative pulsed-laser patterning of various nanoplasmonic films. 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications – ICPEPA 11, Programme Book of Abstracts, 10 – 14 September, 2018, Vilnius, Lithuania, p. 170, 2018.

4. P. A. Danilov, S. I. Kudryashov A. A. Kuchmizhak A. P. Porfirev A. A. Rudenko, S. F. Umanskaya. High-precision direct laser processing of plasmonic films by a structured laser beam. Сборник тезисов конференции «International Conference on Ultrafast Optical Science», 01 – 05 октября 2018 г., г. Москва, Россия, с. 99, 2018.

Результаты, представленные в диссертационной работе, также докладывались автором на научных семинарах ФИАН, а соответствующие исследования были поддержаны молодежным грантом РФФИ №16-32-00880 «мол-а».

Достоверность результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается

использованием сертифицированного высокоточного оборудования, воспроизводимостью, согласием с результатами теоретического моделирования, докладами на международных конференциях и публикациями в ведущих мировых научных журналах.

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в получении результатов диссертационной работы, осуществлял постановку задач исследований, реализовывал экспериментальные схемы измерений, разрабатывал протоколы измерений, выполнял интерпретацию результатов и проводил их обсуждение с квалифицированными сотрудниками ФИАН и других организаций.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 129 наименований. Объём диссертации составляет 107 страниц, включая 34 рисунка и 2 таблицы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Электронная динамика в металлах. Электрон-электронное рассеяние.

Изучение процессов энерго- и теплопереноса при взаимодействии металлических мишеней с лазерным излучением является важной задачей как экспериментальной, так и фундаментальной физики в виду сложности и трудоемкости моделирования электронной динамики и электрон-фононного взаимодействия при интенсивном возбуждении системы. Воздействие лазерных УКИ на металлы приводит к возникновению неравновесных состояний, при которых температура электронной подсистемы T_e значительно превышает температуру ионной подсистемы (решетки) T_l [19]. При этом процессы релаксации возбужденных лазерным излучением электронов и последующее перераспределение вложенной энергии определяется взаимодействием электронов между собой (электрон-электронное рассеяние), с ионами решетки (электрон-фононное рассеяние), диффузией термализованных электронов, а также степенью оптического возбуждения и переносом энергии за счет неравновесных носителей [19].

Технический прогресс в области лазерной физики и появление высокостабильных фемтосекундных источников когерентного излучения открыли широкие возможности для изучения динамики основных процессов при взаимодействии УКИ с веществами, в том числе с металлами. При возбуждении металлов фемтосекундными лазерными импульсами создается прямоугольное распределение электрон-дырочных пар с центром вблизи уровня Ферми, ширина и высота которого зависит от энергии фотонов накачки и плотности поглощенной (вложенной) энергии (рисунок 1.2).

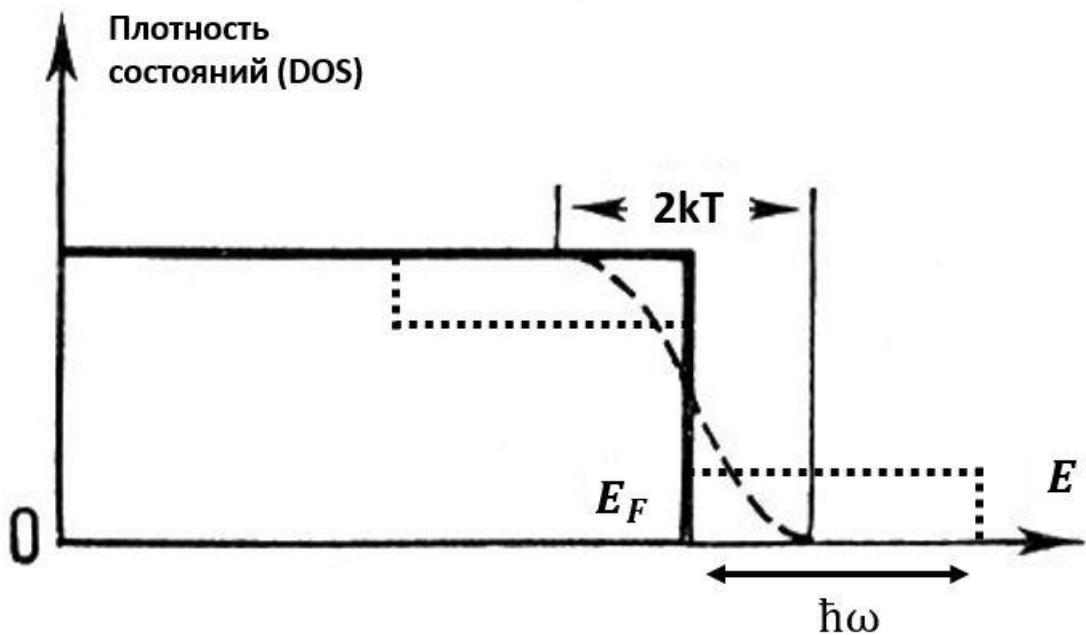


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение распределения электронов в зоне проводимости при возбуждении лазерными импульсами с энергией фотона $\hbar\omega$. Сглаживание прямых линий (пунктирная линия в центре) изображает плотность состояний после термализации.

Итак, воздействие лазерных УКИ на металлическую мишень приводит к возникновению двух конкурирующих релаксационных процессов, связанных с переносом энергии неравновесными носителями и неупругими электрон-электронными столкновениями [19-21]. Изначально, глубина определяется толщиной скин-слоя, который для металлов составляет $\sim 10 - 20$ нм [21]. Однако, увеличение глубины проникновения поля при баллистическом переносе энергии лазерных УКИ происходит за несколько десятков фемтосекунд (фс) при скорости Ферми $\sim 10^6$ м/с [20]. В таком случае увеличение частоты электрон-электронных столкновений до типичного значения $\nu_{ee} \sim 10^{14}$ Гц [20, 21] приводит также к значительному росту электронной температуры T_e , что в свою очередь вызывает усиление процессов термализации электронов. Следовательно, уменьшается число свободных носителей и снижается вклад переноса баллистической энергии.

С другой стороны, при росте электронной температуры и увеличении числа горячих электронов увеличивается влияние процессов диффузионного переноса энергии. В случае $T_e \gg T_l$, когда электронный газ и решетка находятся в

неравновесном состоянии, диффузия электронов становится преобладающим механизмом энергопереноса и определяется большим коэффициентом электронной диффузии. Соответственно, скорость теплопереноса уменьшается как $1/\sqrt{t}$ и эта величина $\approx 2 * 10^5$ м/с для благородных металлов и $t = 1$ ps [20]. Далее на временах порядка нескольких пикосекунд (пс) может наступить локальное тепловое равновесие ($T_e = T_l$) за счет передачи энергии электронного газа решетке (электрон-фононное рассеяние). При этом T_e и T_l могут немонотонно меняться с глубиной, особенно в случае объемного материала или толстых пленок, когда толщина мишени намного больше длины свободного пробега и глубины диффузии электронов [20].

Наличие градиентов T_e и T_l должно приводить к нарушению теплового равновесия между электронами и фононами из-за высокой (по сравнению с фононной) электронной теплопроводности. С другой стороны, увеличение разницы температур за счет градиентов ограничивается электрон-фононным взаимодействием, и поэтому процессы термодиффузии скоррелированы и для решетки, и для электронного газа и не могут рассматриваться отдельно друг от друга. Это уже формирует картину общей диффузии всего образца, причем скорость теплопереноса для металлов при $t \sim 1$ нс (характерное время диффузии) обычно составляет ~ 650 м/с [20]. В результате, устанавливается тепловое равновесие до некоторого начального значения температуры T_0 (температура до лазерного воздействия) с небольшой прибавкой ΔT , которая зависит от плотности вложенной энергии и теплоемкости образца.

Для оценки вклада электрон-электронного рассеяния в процесс транспорта вложенной энергии в электронном газе можно начать с использования уравнения Больцмана [22]:

$$\frac{dn_1}{dt} = K_{ee} \iiint [n_3 n_4 (1 - n_1)(1 - n_2) - n_1 n_2 (1 - n_3)(1 - n_4)] \times \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) dE_2 dE_3 dE_4, \quad (1.1)$$

где $n_i = n(E_i)$ обозначает распределение электронов при энергии E_i , а коэффициент $K_{ee} = m^3 / (8\pi^4 \hbar^6) W_{ee}$ – константа электрон-электронного

рассеяния, зависящая от усредненной по углу вероятности рассеяния W_{ee} . Начиная с момента возбуждения первого неравновесного электрона ($t=0$) и перехода его в возбужденное состояние с энергией выше уровня Ферми ($E - E_F$), рассеяние происходит на невозбужденных электронах, описываемых распределением Ферми. Поэтому, релаксацию в таком случае можно отразить следующим линейным уравнением [22]:

$$\frac{dn_p}{dt} = -\frac{n_p}{\tau_{ee}}, \quad (1.2)$$

где время жизни τ_{ee} определяется выражением:

$$\tau_{ee} = K_{ee}^{-1} \frac{1 + \exp[(E_F - E)/k_B T_e]}{(\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2}. \quad (1.3)$$

В случае возбуждения УКИ и горячего электронного газа $E - E_F \gg k_B T_e$ выражение (1.3) преобразуется в следующий вид:

$$\tau_{ee} = \frac{1}{K_{ee} (E - E_F)^2}. \quad (1.4)$$

При этом время жизни тепловых электронов в случае $E - E_F = k_B T_e$ определяется выражением [22, 23]:

$$\tau_{ee} = K_{ee}^{-1} \frac{1 + 1/e}{(\pi^2 + 1) (k_B T_e)^2} \approx \frac{0.126}{K_{ee} (k_B T_e)^2}. \quad (1.5)$$

Данное выражение также демонстрирует, что $\nu_{ee} \sim T_e^2$. Вычисления же константы электрон-электронного рассеяния K_{ee} проводятся в случае свободных электронов в рамках модели приближения случайных фаз (ПСФ или RPA) с применением диэлектрической функции Линдхарда [23]. С учетом этих условий уравнение для K_{ee} в случае электрон-дырочной плазмы с высокой плотностью [24] приобретает вид:

$$K_{ee} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p}{128 * E_F^2}. \quad (1.6)$$

Например, для золота Au и серебра Ag экспериментально найденные значения константы электрон-электронного рассеяния $K_{ee} \sim 0,02 \text{ эВ}^{-2} \text{ фс}^{-1}$ [25, 26].

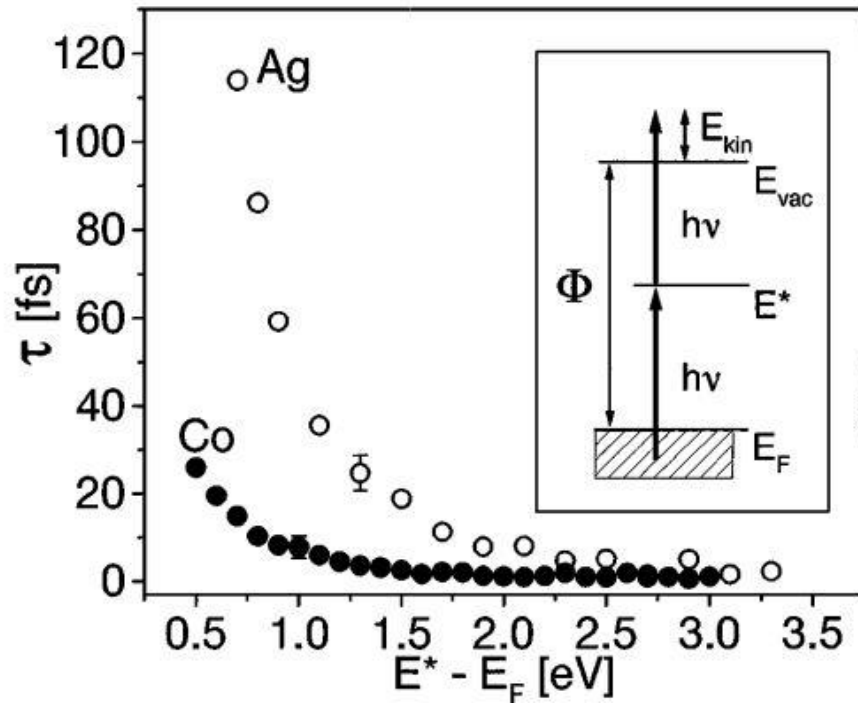


Рисунок 1.3 – Время жизни τ_{ee} для кобальта Co (черные круги) и серебра Ag (светлые круги) в зависимости от промежуточного состояния выше энергии Ферми E_F . На вставке изображена схема уровней энергии при двухфотонной фотоэмиссии. Изображение взято из [26].

Согласно данным [26], кобальт имеет более сильное электрон-электронное рассеяние в сравнении с серебром при одинаковых условиях возбуждения (рисунок 1.3). Такой эффект согласуется с результатами работы [27], в которой утверждается, что помимо s -электронов существенный вклад в электрон-электронное рассеяние вносят и d -электроны (см. также работу [28]), поэтому полное сечение электрон-электронных столкновений можно представить в виде:

$$\sigma_{ee} = \sigma_{ee,0} + n_d \sigma_{ee,d}, \quad (1.7)$$

где $\sigma_{ee,0}$ учитывает рассеяние на s - p орбиталях, $\sigma_{ee,d}$ описывает рассеяние на одной d -орбитали, а n_d обозначает число свободных d -орбиталей.

Таким образом, процессы электронной динамики и релаксации при возбуждении металлов лазерными УКИ находятся в корреляции с количеством вложенной энергии и последующим нагревом электронного газа. В нашем случае для теоретического описания взаимодействия УКИ с серебром необходимо учитывать инжекцию дополнительных свободных носителей из d -зон.

1.2. Литографические методы фабрикации нано- и микроструктур

Нано- и микроструктуры на поверхности тонких металлических пленок находят широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека. Но в то же время реальные функциональные устройства накладывают определенные требования на создание структур с контролируемой морфологией. Чаще всего процессы формирования больших лабораторных образцов начинаются с более громоздких элементов, которые путем травления или других подобных процессов уменьшаются до наноразмеров. Другой подход заключается в том, чтобы из отдельных атомов и молекул «по кирпичикам» создавать наноструктуру требуемой геометрии.

Одним из самых известных и широко применяемых методов формирования наномасштабных элементов и периодических структур является фотолитография. Обычно обработка маски выполняется излучателями или лазерами УФ или видимого диапазонов, потому конечный размер структуры определяется дифракционным пределом источника (до нескольких десятков нанометров). Применение различных альтернативных способов экспонирования позволяет ее больше уменьшить размеры получаемых элементов. Далее немного подробнее остановимся на широко распространенных литографических методах, и рассмотрим принцип их работы, основные преимущества и недостатки.

Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) значительно расширяет возможности получения небольших (наномасштабных) структур. Данная методика использует специальные полимеры, чувствительные к излучению – резисты, которые используются в качестве маски и растворимы в органических растворах после облучения. Это позволяет создавать структуры с хорошо контролируемой геометрией и максимальным разрешением до 20 нанометров [29]. К недостаткам метода можно отнести использование химических процессов для удаления слоев резиста и маски с используемым металлом.

Ионно-лучевая литография (ИЛЛ). Принцип работы аналогичен ЭЛЛ, однако основным отличием является использование ионного пучка для лучшей

фокусировки в среде и более быстрому удалению резиста за счет разрушения связей. Кроме того, возможно использование данного метода в режиме сканирования без использования каких-либо масок, непосредственно нанося атомы на нужную подложку.

Основным недостатком ЭЛЛ и ИЛЛ является трудоемкость и энергозатратность создания необходимых структур, что не подходит для массового производства. Поэтому необходимо использовать альтернативные методы для увеличения производительности и масштаба получаемых наноструктур. Из литографических процессов такую альтернативу могут предоставить наносферная и коллоидная литография.

Наносферная литография (НСЛ) является недорогим и универсальным методом создания периодических структур на поверхности различных материалов [30]. В основе наносферной литографии лежит создание масок кремниевых или латексных сферических частиц в виде плотной гексагональной структуры с эффективной площадью до 100 мкм^2 [31]. Три соседние частицы в агломерате образуют полости, которые используются в качестве маски для процессов травления и осаждения. Периодические структуры формирует материал, осевший в промежутках между сферами и оставшийся там после воздействия специального раствора [32].

Преимуществами метода НСЛ является ее низкая стоимость и возможность формирования упорядоченных структур с периодами до 100 нм. Параметры конечной морфологии поверхности можно варьировать, изменяя толщину осаждаемого слоя, число слоев и размеры используемых сфер в коллоидном растворе. Описанные выше методы позволяют формировать нанорельеф с разрешением до 10 нм.

Атомная нанолитография. Предыдущие методы основывались на использовании различных материальных шаблонов – масок – для управления движением отдельных атомов. Атомная нанолитография основана на соотношениях между частотой лазерного излучения и резонансной частоты электронных колебаний. Отдельные атомы перемещаются из области слабого

оптического поля в сторону более сильных полей. В работе [33] продемонстрирована возможность фокусировки атомного пучка с использованием лазерного источника. Образующиеся суперпозиции лазерных пучков позволяют создавать сложные наноструктуры и массивы большой площади [33].

Метод сфокусированных ионных пучков является универсальным высокоточным способом получения наноструктур с высоким (до 5 нм) пространственным разрешением. Сфокусированным ионным пучком (ФИП или FIB) можно осуществить разрез наноструктуры для профилирования, проводить разрушение отдельных кристаллических и химических связей, создавать тонкие слои новых химических соединений [34]. При этом за счет высокой энергии ионов модификация может быть настолько сильной, что нет необходимости использовать дополнительные резисты, т.к. используемое вещество самостоятельно выполняет эту функцию [35].

Оптическая литография (фотолитография). Принципиальной особенностью является использование световых источников видимого и УФ диапазонов. На подложку наносится слой фоторезиста, который при обработке световым источником формирует специальную маску. После осуществляется травление технологического слоя через маску в фоторезисте.

Рентгеновская литография. Данная технология применяется для изготовления электронных микросхем, а в качестве источника для экспонирования резиста используется рентгеновское излучение с длинами волн 0,4 – 50 нм. Обладает более высоким разрешением по сравнению с другими методами и позволяет создавать большие рисунки с высокой детализацией. Благодаря малым длинам волн имеет высокую разрешающую способность (около 10 нм), высокую глубину резкости и слабое влияние на материал подложки.

1.3. Лазерные методы формирования микро- и наноструктур

1.3.1. Лазерная абляция

Лазерная абляция (ЛА) (*laser ablation*) — процесс удаления вещества с обрабатываемой поверхности лазерным импульсом [36] (рисунок 1.4). Данный метод начал развиваться сразу же после появления первых лазерных источников (импульсных рубиновых лазеров) в 1960-х годах. С того момента проведено огромное количество экспериментов по лазерной абляции в жидкостях, газообразных средах и в вакууме. Метод лазерной абляции применим как к модификации различных типов материалов (металлов, диэлектриков, полимеров), так и к техникам лазерного осаждения и напыления тонких пленок. Изменение параметров лазерного излучения, таких как длина волны, плотность энергии, длительность импульса, позволяет получать структуры различной геометрии.

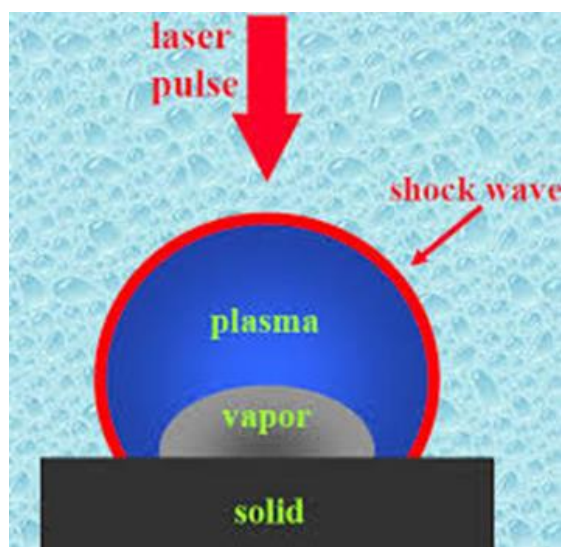


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение лазерной абляции твердой мишени.

Механизмы лазерной абляции включают в себя сложное взаимодействие материала мишени с лазерным излучением. Основными сопутствующими процессами является образование плазменного факела, испарение материала мишени и кристаллизация образующегося расплава. При высоких мощностях

лазерного излучения (при высокой плотности энергии) в области пятна фокусировки происходит быстрое поглощение излучения, вызывающее развитие локальных нелинейных процессов и неустойчивостей, взрывообразному испарению вещества с поверхности, что сопровождается развитием ударных волн в окружающей среде.

1.3.2. Механизмы формирования нано- и микроструктур на металлических тонких пленках под действием лазерного излучения

Широко распространенным и универсальным методом формирования микро- и наноструктур на поверхности тонких металлических пленок является прямая лазерная запись с использованием одиночных или периодических ультракоротких (в том числе фемтосекундных) лазерных импульсов [6,8]. Прежде всего, это связано с относительной простотой (по сравнению с литографией) использования данного метода в научных и практических целях, а также бесконтактной природой взаимодействия.

Как известно, при взаимодействии лазерного пучка с поверхностью мишени излучение поглощается и нагревает материал, что приводит к его плавлению и, если плотность энергии достаточно высокая, испарению с выносом материала из области взаимодействия. При этом морфология конечной структуры зависит от длительности лазерных импульсов. В случае наносекундных и пикосекундных длительностей процесс взаимодействия является равновесным, происходит сравнительно медленный нагрев и плавление материала мишени с гидродинамическим вылетом нанок капель из облучаемой зоны, что в итоге приводит к формированию так называемых бортиков на границах отверстий или застывших капель расплава в области взаимодействия с излучением.

Неравновесные нелинейные процессы при взаимодействии лазерного излучения с веществом (лазерной абляции) мишени возникают при высоких пиковых значениях интенсивности, которые легко достигаются при короткой (менее 1 пс) длительности лазерных импульсов [20]. Непосредственно вложении энергии лазерного излучения происходит за короткое время, тогда как характерные

времена тепловой диффузии вглубь мишени намного больше длительности лазерного импульса.

При воздействии острогофокусированного лазерного излучения, помимо лазерной абляции, влияние на конечную морфологию структур оказывают лазерно-индуцированные гидродинамические течения расплава, перераспределяющие вещество на мишени, которые еще не до конца изучены экспериментально. Например, в работе [37] представлены результаты моделирования развития наноструи. Для начала отметим, согласно [37], из-за разницы теплопроводности металлической пленки и диэлектрической подложки в процессе формирования структуры образуется неустойчивое состояние с нормальным градиентом температуры T , направленного вглубь мишени. Данный эффект имеет термокапиллярную природу. За счет неустойчивости расплава его толщина локально увеличивается $h(\mathbf{r},t) = h_m + h_1(\mathbf{r},t)$, где $h_m = \text{const}$, $h_1(\mathbf{r}) \ll h_m$, $\mathbf{r} = \{x, y\}$, а термокапиллярные силы вызывают восходящие потоки, усиливающие флуктуацию $h_1(\mathbf{r},t)$, которая подчиняется полученному в длинноволновом приближении двумерному гидродинамическому уравнению типа уравнения Курамото–Сивашинского [37]. Применение данного уравнения позволяет теоретически описывать возникновение и последующий рост аксиально-симметричного нано- или микропика, диаметр которого имеет порядок толщины слоя расплава h_m , что также подтверждается экспериментальными наблюдениями на начальном этапе формирования наноструи [18, 37].

С увеличением плотности энергии (переход в нелинейный режим) в случае острой фокусировки начинает доминировать последний член уравнения Курамото–Сивашинского [37]. В итоге можно получить «взрывное» решение, в одномерном приближении, которое в одномерном приближении численно исследовано в работе [38]. «Взрывное» нарастание микропика приводит к формированию наноострия, при этом восходящие потоки расплава формируют на острие шаровую наночастицу. Также в литературе описан альтернативный механизм образования наноострия, связанный с неустойчивостью Рэлея [15].

Исследования в области лазерного формирования микро- и нанотверстий отражают систематические результаты зависимости диаметра элементов и периода (для массивов) от основных лазерных параметров: длины волны излучения, энергии и длительности лазерных импульсов, условий фокусировки [39]. В работе [16] обнаружено нехарактерное для лазерной микрообработки уменьшение размеров получаемых микро- и нанотверстий для нано- и пикосекундных импульсов. Все это создает некоторое противоречие с тем, что воздействие ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) приводит к формированию элементов меньшего размера за счет высокого пространственного разрешения, но при этом не всегда учитываются процессы нано- и микромасштабного перераспределения энергии и тепла в области взаимодействия, влияющие на физические механизмы формирования конечной поверхностной структуры. Таким образом, в большом количестве экспериментальных работ [4-15] рассмотрены основные стадии образования микро- и нанотверстий в тонких металлических пленках под действием лазерных УКИ, однако целостной картины наномасштабного взаимодействия излучения с веществом до настоящего момента сформировать не удалось.

Предполагаемыми механизмами формирования микро- и наноструктур при фемтосекундной (как и при наносекундной) лазерной абляции являются:

- 1) отрыв материала пленки вследствие термоупругих напряжений в твердом и жидком состоянии [40];
- 2) кавитационные процессы в расплавах [41, 42];
- 3) гидродинамический разлет расплава, находящегося в сверхкритическом состоянии [41].

Все эти процессы могут определять различные типы наномасштабной морфологии поверхностных наноструктур. Но в то же время полной корреляции обозначенных выше процессов с конкретными физическими механизмами при генерации поверхностных структур под действием лазерных импульсов ультракороткой длительности до сих пор экспериментально не установлено. В случае пико- и фемтосекундной лазерной абляции сообщается о появлении

различного рода нелинейностей и воздействия ударных волн, приводящих к формированию отверстий и других структур, размеры которых намного больше пятна фокусировки лазерного излучения [43,44].

В связи с этим нельзя не отметить работы [20, 43-46], в которых описывается нагрев металлов под действием лазерных УКИ. При достаточной величине поглощенной плотности энергии значительное влияние на образование поверхностного рельефа оказывают процессы механического откольного отрыва вещества мишени [46]. В такой ситуации в материале, за счет увеличения давления в зоне прогрева, образуются две волны сжатия, направленные в противоположных направлениях [20, 47]. Одна из волн движется в сторону границы раздела, трансформируясь в волну растяжения, вызывающую соответствующую модификацию слоя прогрева в сторону внешней среды. Также влияние на конечную морфологию поверхности может оказывать формирование плазменного факела, характеристика которой успешно проводится методами накачка-зондирование (pump-probe) и сверхбыстрой интерферометрии [48, 49]. В случае же тонких пленок воздействие высокоинтенсивных УКИ вызывает появление ударных волн, область распространения которых вдоль границы пленка-подложка может совпадать с латеральными размерами микроотверстий, полученных на поверхности мишени [43]. Приведенные выше данные в очередной раз подтверждают тот факт, что физические механизмы формирования микро- и нанорельефа еще далеки от однозначной интерпретации.

1.3.3. Достоинства и недостатки лазерных методов фабрикация микро- и наноструктур.

Одним из обнаруженных недостатков метода лазерной фабрикация нано- и микроотверстий является некоторое ограничение на фабрикации структур малых размеров, связанное с частичным или сквозным нагревом материала. К этому можно добавить сложности с преодолением дифракционного предела фокусирующей оптики для одноимпульсной лазерной абляции и получения идеальной стабильности выходного излучения.

Как уже было отмечено выше, литографические методы не могут обеспечить достаточно высокой производительности получения упорядоченных микро- и наноструктур. С точки зрения производственных технологий лазерные методы имеют ряд преимуществ, связанных с высокими (до десятков МГц) частотами повторений импульсов, а также за счет использования в качестве систем позиционирования сканаторных головок и полигонов, обеспечивающих скорость сканирования в несколько сотен м/с.

Еще одним достоинством непосредственно высокопроизводительной лазерной фабрикация микро- и наноструктур является высокая скорость обработки, которая еще может быть увеличена в несколько раз за счет применения специальных оптических устройств мультиплексирования – разложения основного лазерного пучка на множество микропучков при прохождении через дифракционно-оптический элемент [50] или охлаждаемые жидкокристаллические пространственные модуляторы света [51–54]. Методы сканирования и мультиплексирования обеспечивают широкую гибкость при лазерной обработке ультракороткими лазерными импульсами для изготовления масштабных плазмонных и полностью диэлектрических метаповерхностей. Помимо средней ИК-области спектра, где расположены типичные характерные полосы колебаний белков и более мелких органических молекул [55], существует также потребность в высококачественных поверхностных структурах, резонирующих при длинах волн возбуждения, близких к ИК, где различные плазмонные основы (чипы) сенсорных устройств могут быть легко реализованы с помощью ряда недорогих лазерных источников. Однако сверхбыстрые гальванометрические сканирующие системы с *F*-тета-линзами вряд ли могут быть применимы для получения структур субмикронного масштаба с периодами в несколько мкм, т. к. характерное для них пятно фокусировки порядка 10-20 мкм. Использование же дополнительных фокусирующих асферических линз значительно сокращает область лазерной обработки.

1.4. Применение микро- и наноструктур.

Одним из перспективных направлений в прикладном использовании технологии прямой лазерной записи является создание довольно больших регулярных поверхностных массивов различных плазмонных нанообъектов, которые интенсивно изучаются в нанооптике метаповерхностей для эффективного пространственно-временного управления светом, а также для молекулярной и биосенсорики. Искусственно созданные материалы, обладающие уникальными оптическими, электрическими, магнитными и другими свойствами (метаматериалы) уже довольно давно вызывают интерес у различных научных групп. Упорядоченные массивы микро- и наноотверстий, сформированных на тонких металлических пленках, демонстрируют экстраординарное пропускание света по сравнению с единичными (невзаимодействующими) отверстиями, что позволяет отнести их к метаматериалам [56-58]. Причина появления таких свойств связывается с возбуждением поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ), которые вызывают локальное усиление электромагнитного поля у поверхности в так называемых «горячих» точках [59]. Например, интересным и давно известным нелинейным эффектом является гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР) и гигантское инфракрасное поглощения света (ГИПС), полученное на массивах микро- и наноотверстий. Такого рода текстуры служат основой для создания био- и молекулярных сенсоров с высокой чувствительностью [60-63].

Нано- и микроструктурированные плазмонные и диэлектрические пленки используют нано- и микроэлементы в форме нано- и микроотверстий или кратеров, которые представляют собой структуры, с оптическими/плазмонными откликами отдельных элементов и коллективными резонансами с точки зрения пропускания, отражения или поглощения излучения. Благодаря малым размерам нано- или (суб)микромасштаба, локализованные плазмонно-поляритонные или чистые поляритонные моды в металлических или диэлектрических структурах, соответственно, становятся доминирующими в их электромагнитном отклике, независимо от их «закрытого» (материала с наноразмерными элементами или

структурами) или «открытого» (наноразмерная дыра в металлической или диэлектрической пленке). Кроме того, по сравнению с наноразмерными элементами из плазмонных материалов со значительными диссипативными потерями значительно увеличивается оптическая прочность для «полых» наноэлементов из-за эффективного теплоотвода к окружающим металлическим пленкам, что в настоящее время является решающим фактором в плазмонике и диэлектрическом нанофотонном зондировании. Кроме того, повышенная адгезия поверхности, химическая стабильность и механическая прочность характерны для «полых» элементных массивов в тонких неметаллических пленках.

Лазерная обработка различных материалов, таких как металлы, полимеры и полупроводники с помощью структурированных спиральных (вихревых) пучков обеспечивает прямой и простой в использовании способ получения хирального рельефа поверхности путем «закручивания» потоков расплавленного вещества [64]. Многочисленными исследованиями было установлено, что микро- и наномасштабное перераспределение расплавленного вещества на поверхности мишеней обусловлено влиянием оптического орбитального момента вихревого пучка [64]. Однако, в данной работе представлены результаты формирования различных «закрученных» микро- и наноструктур с использованием пучков со спиральным распределением интенсивности, т. е. с нулевым орбитальным оптическим моментом. В частности, для металлических мишеней показано, что формирование хирального рельефа определяется поверхностными температурными градиентами, влияющими на процессы перераспределения расплавленного вещества [64].

Хиральность полученных микро- и наноструктур, «отпечатков» распределений интенсивности можно контролировать путем создания различных дифракционных оптических элементов с необходимыми распределениями и параметрами. Таким образом, в настоящем исследовании показано, что, варьируя шаблоны распределения интенсивности лазерного пучка, есть возможность создавать сложные структуры для различных применений в нанофотонике и биосенсорике.

1.5. Двухтемпературная модель.

Воздействие лазерных УКИ на металлы приводит к формированию так называемой 2Т-стадии, при которой теплопроводность к материала резко возрастает в сравнении со справочными значениями [20].

Для оценки коэффициента теплопроводности κ по модели Друде можно воспользоваться следующим выражением:

$$\kappa = \frac{v_F^2 C_e}{3 \nu_e}, \quad (1.8)$$

где v_F – скорость Ферми, $\nu_e = 1/\tau_e$ – частота электронных столкновений с временем свободного пробега электрона τ_e . Рост теплопроводности обусловлен ростом электронной теплоемкости C_e из-за частичного снятия вырождения, вызванного сильным нагревом электронной подсистемы [65]. В таком случае $C_e = \gamma T_e$, и в приближении Ферми-газа $\gamma = \pi^2 n_e k_B^2 / (2E_F)$, где n_e – концентрация электронов в зоне проводимости, k_B – постоянная Больцмана и E_F – энергия Ферми [20].

Частота $\nu_e = \nu_{ee} + \nu_{ei}$ включает в себя как электрон-электронное, так и электрон-ионное взаимодействие. Если представить, что ν_{rt} – частота столкновений при комнатной температуре, то при сильном нагреве электронного газа ($T \sim 1$ кК и выше) и $T_e \sim T_i$ (T_i – температура решетки) выражение (1.8) с учетом частичного снятия вырождения принимает вид:

$$\kappa = \frac{v_F^2 \gamma T_e}{3 \nu_{rt} (T_e/T_i)} = \kappa_{rt} \frac{T_i}{T_{rt}}, \quad (1.9)$$

т. е. теплопроводность κ линейно растет по мере увеличения электронной температуры, а коэффициент κ_{rt} линейно убывает по мере увеличения ионной температуры [19, 66].

Выражение (1.9) не может применяться в случае сильного нагрева электронного газа до температур $T_e \sim 10$ кК, т. к. при этом нужно учитывать вклад

электрон-электронного рассеяния и частота ν_{ee} становится существенно выше ν_{ei} [19, 66, 67]. В предыдущей главе и классических работах [68, 69] было показано, что $\nu_{ee} \sim T_e^2$. Но по мере увеличения электронной температуры частота электрон-электронных столкновений растет медленнее (рисунок 1.5), что проявляется в насыщении квадратичной зависимости [70].

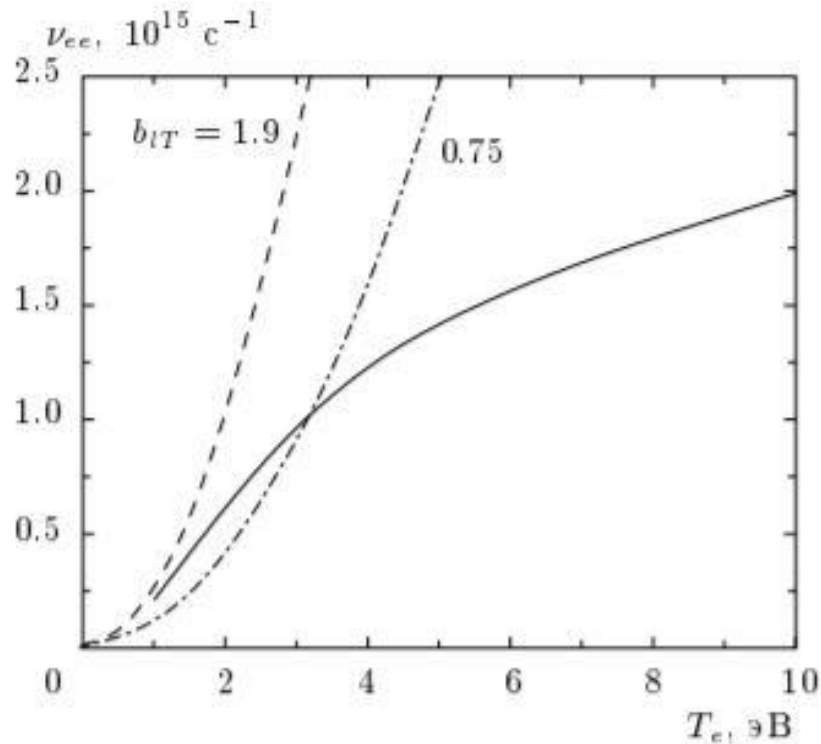


Рисунок 1.5 – Зависимость частоты электрон-электронных столкновений ν_{ee} от электронной температуры T_e , представленная в работе [70]. Штриховая парабола показывает низкотемпературную асимптотику ($T_e < 1$ эВ); сплошная кривая демонстрирует более медленный рост ν_{ee} по мере увеличения T_e .

Взаимодействие высокоинтенсивных лазерных УКИ с металлами на 2Т-стадии приводит к формированию слоя прогрева d_T материала с толщиной больше скин-слоя. При этом тепловой слой расширяется по закону $x = 2\sqrt{\chi t}$, где χ – коэффициент температуропроводности [20]. В ситуации низких электронных температур $T_e < 1$ эВ (изохорическая 1Т-стадия) $\chi \approx \kappa/C_i$, поскольку электронная теплоемкость намного ниже C_i . Напротив, переход в 2Т-стадию сопровождается изменением характера температуропроводности χ , связанного с разделением

энергетических балансов для электронной и ионной подсистем. Высокие значения электронной температуры T_e приводят к более быстрому установлению равновесия в электронной подсистеме по сравнению с электрон-ионным взаимодействием. Для описания тепловых балансов 2Т-стадии используется теоретическая двухтемпературная модель (ДТМ), предложенная Анисимовым в 1974 году [71].

В рамках данной модели электронный газ и решетка рассматриваются как две различные системы с предположением, что в каждой из них устанавливается локальное равновесие. Теплопроводность в таком случае описывается уравнением:

$$\nabla(K_i \nabla T_i) + C_i * \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{dU_i}{dt}, \quad (1.10)$$

в котором индекс i относится к электронам (e) или решетке (l), а U_i обозначает плотность энергии внутри соответствующей подсистемы. Учитывая, что нагрев электронного газа осуществляется под действием оптического возбуждения, уравнения двухтемпературной модели принимают вид:

$$C_e(T_e) * \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + f(\mathbf{r}, t) \quad (1.11)$$

$$C_l * \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) - g(T_e - T_l). \quad (1.12)$$

Слагаемое $f(\mathbf{r}, t)$ определяется оптическими свойствами конкретного металла и интенсивностью возбуждающего лазерного импульса $I(\mathbf{r}, t)$, и может быть записано в виде:

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{A * I(\mathbf{r}, t) * e^{-z/\lambda_s}}{\lambda_s * (1 - e^{-d/\lambda_s})}, \quad (1.13)$$

где $A = 1 - R - T$ – коэффициент поглощения, $\lambda_s = 1/\alpha$ – оптическая глубина скин-слоя. Множитель $(1 - e^{-d/\lambda_s})$ обеспечивает сохранение энергии для образцов конечной глубины d , при этом $\int_0^d f(\mathbf{r}, t) dz = A * I(\mathbf{r}, t)$. Обычно в экспериментах по лазерной абляции металлов размер пятна фокусировки значительно превышает глубину вложения энергии. Выбрав систему координат таким образом, чтобы плоскость xy совпадала с поверхностью мишени, а ось z была направлена вертикально вглубь образца, можно пренебречь вкладом

температурных градиентов от параллельных по глубине плоскостей. С учетом этого и $K_l = 0$, выражения (1.11) и (1.12) приводятся к более простому виду [71]:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \chi \Delta T_e - g(T_e - T_l) + f(\mathbf{r}, t), \quad (1.14)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l). \quad (1.15)$$

Для решения уравнений (1.14) и (1.15) необходимо выбрать граничные условия таким образом, чтобы поток энергии из образца отсутствовал. Решение ДТМ позволяет вычислить изменение локальной плотности энергии в электронном газе и фононной подсистеме относительно времени. Соответствующие временные зависимости зависят от локальной скорости вложения (передачи) энергии (слагаемые $f(\mathbf{r}, t)$ и $g(T_e - T_l)$), а также от транспорта энергии в результате термодиффузии [71].

В целом, ДТМ применима и дает хорошо согласующиеся с экспериментом результаты для временных задержек, когда учитывается влияние переноса вложенной баллистической энергии неравновесными носителями на временной профиль электронной температуры в точке, отвечающей времени термализации электронов.

Таким образом, процессы, протекающие при взаимодействии лазерных УКИ с металлическими пленками и лежащие в основе формирования лазерно-индуцированного рельефа, имеют сложную многостадийную динамику и обусловлены несколькими основными факторами. В первую очередь влияние на конечную морфологию оказывает: 1) вложение энергии, определяющее механизмы абляционного удаления материала и всю последующую динамику; 2) транспорт энергии, определяющий потери; 3) непосредственно удаление материала согласно одному из известных механизмов в результате определенного сочетания гидродинамических и кавитационных эффектов; 4) гидродинамическая неустойчивость формируемой нано- или микроструктуры. Если по последним двум стадиям известно большое количество экспериментального материала [1-20, 36-55], то новые подходы в экспериментальных исследованиях первых двух, равно как нахождение уточненных значений фундаментальных констант (например,

константы электро-электронных соударений K_{ee}) и граничных условий, позволит улучшить уровень теоретического моделирования неравновесных состояний и внесет значительный вклад в целостную картину физических механизмов формирования микро- и наноструктур в тонких металлических пленках под действием лазерных УКИ.

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1. Экспериментальная установка

В экспериментах, представленных в диссертации, формирование нано- и микроструктур на поверхности металлических пленок выполнялось на специальном стенде (рисунок 2.1), который включает в себя волоконный фемтосекундный лазер на ионах иттербия (Satsuma, Amplitude Systemes) со следующими основными параметрами: излучение основной длины волны 1030 нм с длительностью 200-300 фс и максимальной энергией в импульсе до 10 мкДж в ТЕМ₀₀-моде. Система оборудована генератором гармоник на основе нелинейного кристалла ВВО с генерацией излучения на длине волны 515 нм, длительностью 300 фс и максимальной энергией в импульсе до 4 мкДж. Частоты следования импульсов регулируются встроенным акустооптическим модулятором в диапазоне от 1 Гц (режим одиночных импульсов) до 2 МГц. Система оборудована компрессором для плавной перестройки длительности импульса от 0.3 фс до 12 пс.

Основные элементы стенда для лазерного микро- и наноструктурирования представлены на рис. 2.1. При помощи откидных зеркал (ОЗ) осуществляется контроль и изменение падающей энергии лазерных импульсов и их длительности за счет отбрасывания пучка на пироэлектрический измеритель мощности (ИМ) и автокоррелятор (АК). Отражательный ослабитель (ООС) использовался для последующего перестройки энергии лазерных импульсов. Далее излучение направлялось в окуляр оптического микроскопа и фокусировалось на поверхность мишени в воздухе через объективы со значением числовой апертуры $NA = 0.1 - 0.8$ в пятно радиусом $R_{1/e} \approx R_{1/e} \approx 1.57 - 4.4$ мкм. Визуализация во время эксперимента и фокусировка на поверхность производилась с помощью цифровой окулярной CCD видеокамеры и нижней подсветки микроскопа. Схема была собрана и установлена на оптическом столе с пневматической системой вибрационной изоляции.

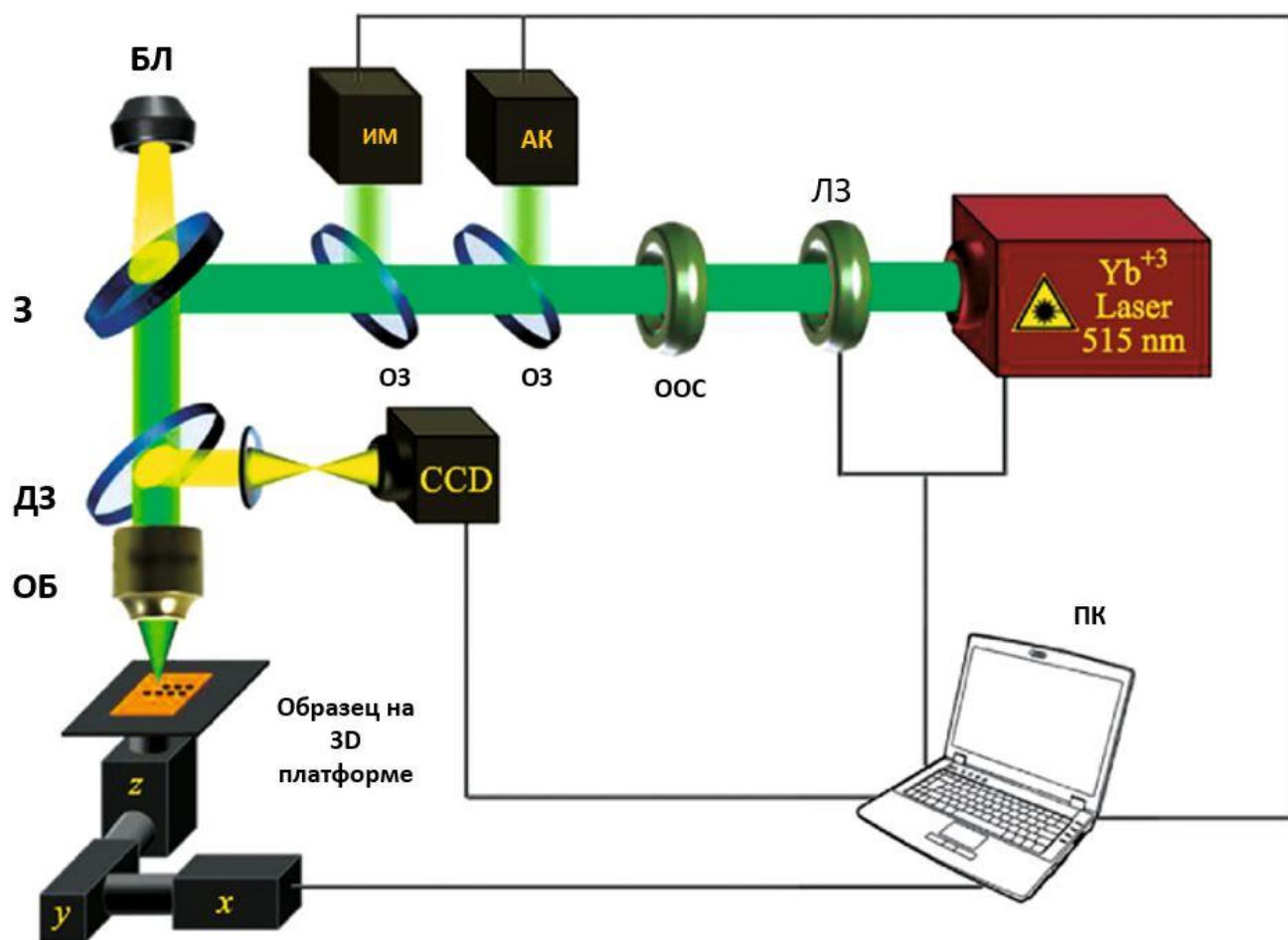


Рисунок. 2.1 – Стенд для микро- и наноструктурирования: (АК) автокоррелятор, (ИМ) пирозлектрический измеритель мощности, (ООС) отражающий ослабитель, (БЛ) лампа подсветки, (ССD) камера для визуализации структур и фокусировки на поверхность образца, (ОЗ) делители пучка, (ПК) компьютер для управления параметрами лазера и перемещениями трансляционной платформы.

В процессе лазерной обработки мишени размещались моторизированной трансляционной платформе (Standa) с шаговыми двигателями, расположенными по трем осям управляемыми при помощи компьютера, с минимальным шагом перемещения 150 нм и диапазоном скоростей перемещения от 1.25 мкм/с до 6250 мкм/с и диапазоном перемещений до 3 см по каждой оси.

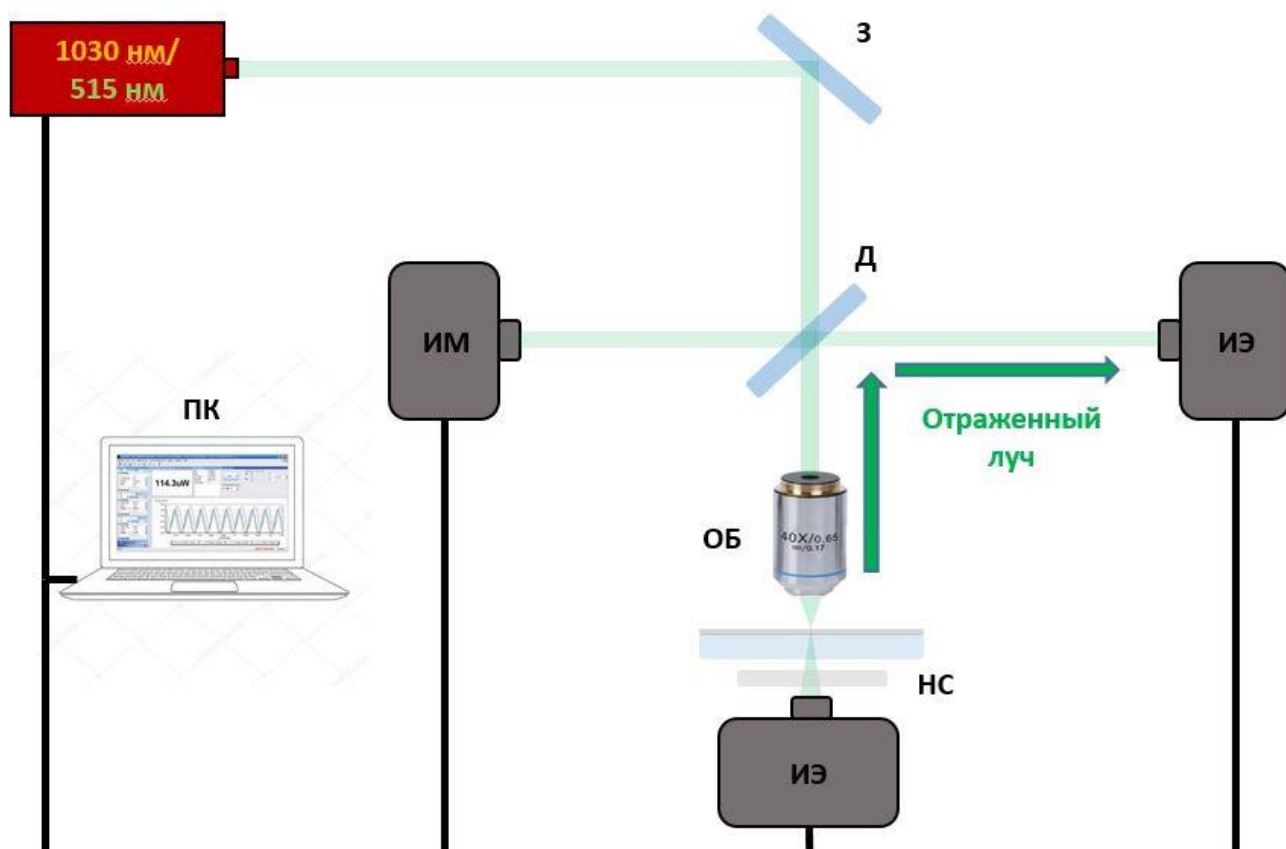


Рисунок 2.2 – Стенд для измерения отражения/пропускания пленок: (ИМ) пироэлектрический измеритель мощности, (ИЭ) – измеритель энергии лазерных импульсов на основе кремниевого фотодиодного датчика; (З) 99%-отражающее диэлектрическое зеркало; (Д) 50%-делитель пучка, (ПК) компьютер для управления параметрами лазера и перемещениями трансляционной платформы, (ОБ) – фокусирующий микрообъектив, (НС) – нейтральные светофильтры.

Измерение зависимостей коэффициентов пропускания и отражения от интенсивности падающих лазерных импульсов видимого диапазона осуществлялось на стенде, показанном на рисунке 2.2. Излучение на длине волны 515 нм, отражаясь от диэлектрического зеркала (З), проходит через 50%- делитель пучка (Д) и фокусируется микрообъективом (ОБ) на поверхность пленки. Прошедшие или отраженные лазерные импульсы фиксируются широкополосным измерителем энергии (Ophir PD10-C) или высокочувствительным фотодиодом Thorlabs DET410 (InGaAs), энергия падающих импульсов регистрируется

пирозлектрическим измерителем (ИМ) мощности (Ophir). Нейтральные фильтры (НС) используются для ослабления прошедших лазерных импульсов и сохранения линейного режима работы детектора. Перемещение образца осуществляется трехкоординатным трансляционным позиционером с шаговыми двигателями Standa (минимальный шаг ~ 150 нм).

2.2. Облучаемые мишени

В качестве мишеней использовались металлические пленки серебра Ag толщиной 30 – 380 нм, напыленные в атмосфере аргона на поверхности подложки (К-8) путем магнетронного распыления, осуществляемого на установке SC7620 Quorum Technologies (рисунок 2.2). Для лазерной печати с использованием фазовых пластинок использовались также пленки золота Au толщиной 50 нм на подложке К-8, напыленные с помощью метода электронно-лучевого напыления.



Рисунок 2.3. – Внешний вид установки магнетронного напыления SC7620, Quorum Technologies

Выбор мишеней обусловлен их распространенностью в технологических применениях, так как золото, серебро, – основные материалы микроэлектроники, широко применяются в медицине, оптике и технике, в том числе и как конструкционные материалы.

2.3. Методы анализа результатов

Визуализация микро- и нанорельефа на поверхности тонких пленок осуществлялась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F (увеличение до 200000 раз). Химические свойства поверхности с наномасштабным пространственным разрешением изучались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) при помощи дополнительной встроенной приставки-детектора (INCA Oxford Instruments.). Обработка экспериментальных данных выполнялась при помощи программ Origin 8.5 и JMicroVision.

Глава 3. Механизмы вложения энергии при лазерной абляции серебряных пленок.

В данной главе приводятся экспериментальные данные физических процессов, протекающих при формировании микро- и наноструктур в тонких металлических пленках под действием одиночных фемтосекундных остросфокусированных лазерных импульсов видимого диапазона. Зависимости размеров отверстий от энергии импульсов топология модификации пленок в области отверстий изучены с помощью электронной и оптической микроскопии. Чаще всего известные методы анализа уже сформированных структур, исключая разрезы ионным пучком [72], не позволяют произвести количественные оценки долей удаленного и перераспределенного материала расплава [73, 74]. В этом плане необходим поиск новых методов количественной характеристики, один из которых представлен в данной работе. Немаловажным фактором является исследование процессов вложения энергии лазерных импульсов, особенно когда длительность не превышает время электрон-фононной релаксации системы. В таком случае образуется сильно неравновесное состояние, когда электронная температура значительно превышает температуру решетки. Следовательно, могут изменяться нелинейно-оптические свойства материалов, в частности, металлов. Например, изменение коэффициента отражения металлов при сильном нагреве электронного газа наблюдалось в работах [28, 75, 76]. Использование двухтемпературной модели совместно с экспериментальными измерениями коэффициентов пропускания/поглощения позволит оценить величину и константы электрон-электронных соударений (K_{ee}) для различных металлов, находящихся в сильно неравновесном состоянии.

3.1. Увеличение пропускания ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона через серебряные пленки

Воздействие одиночных фемтосекундных лазерных импульсов высокой плотности энергии на тонкую металлическую, а в нашем случае - серебряную пленку может вызывать изменения в оптических свойствах металлов [63], в том числе вызывать быстрый нагрев электронов за счет поглощения энергии электромагнитного поля. Время установления равновесия между электронами и решеткой больше, чем длительность импульса, поэтому образуется сильно неравновесное состояние, в котором температура электронов намного превышает температуру решетки. Повышение температуры электронов приводит к росту частоты столкновений электронов, что изменяет нелинейно-оптические свойства металла. Именно поэтому были проведены эксперименты и численное моделирование для пропускания лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (1030 нм) при различных интенсивностях через серебряные пленки зернистой структуры (средний размер зерна ~ 20 нм) с толщинами 40 – 125 нм (рисунок 3.1). Толщина пленки измерялась на сканирующем профилометре Taylor&Hobson Talystep с максимальной точностью до 1 нм контактным способом с размером иглы 0.1 мкм. Теоретически коэффициент пропускания рассчитывался, используя уравнения для поля в металле вместе с двухтемпературной моделью, большинство параметров которой хорошо известны. Далее будет показано, что для плотностей потока энергии ниже 10^{13} Вт/см² экспериментальные данные хорошо согласуются со значениями, полученными при численном моделировании.

Зернистая структура пленок (рисунок 3.1) ограничивает длину свободного пробега электрона в пределах размера зерна еще до поглощения импульса. Соответствующая частота столкновений в несколько раз превышает частоту электрон-фоонных столкновений при комнатной температуре. Тот факт, что длина свободного пробега меньше толщины пленки, позволяет нам игнорировать баллистический перенос электронов [77] в начале импульса. Когда пленка

нагревается, эффективная частота столкновений электронов увеличивается до значений 10^{15} с^{-1} и даже выше, что уменьшает длину свободного пробега до значения порядка 1 нм. Это еще одна причина пренебрегать движением баллистического электрона при рассмотрении теплообмена.

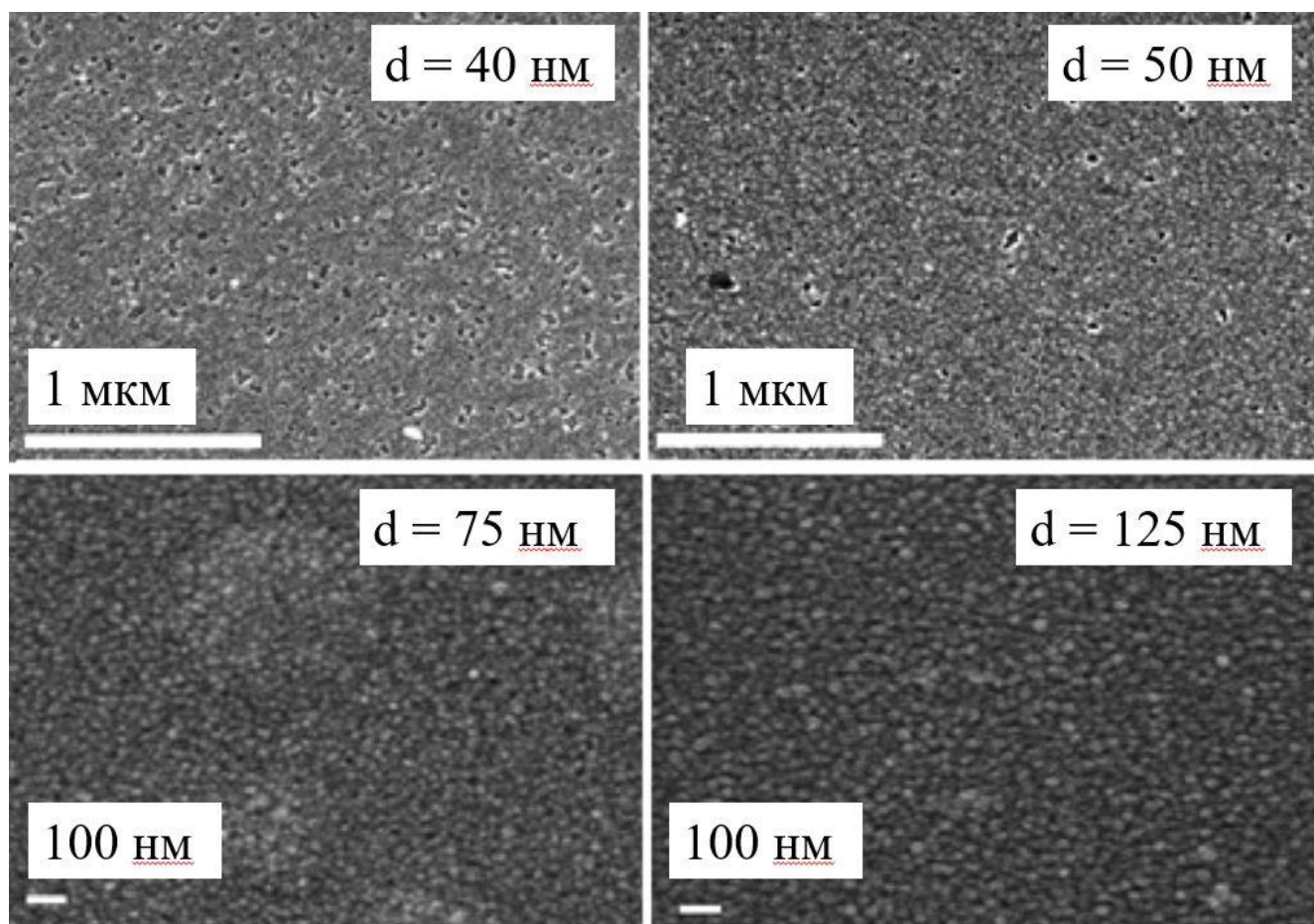


Рисунок 3.1. – СЭМ-изображения поверхности серебряных пленок с зернистой структурой.

Измерения коэффициента пропускания лазерных УКИ ближнего ИК-диапазона (1030 нм, ~ 200 фс) осуществлялись при помощи фотодетектора Thorlabs DET410 с выводом сигнала на осциллограф через сопротивление 50 Ом и накоплением по 20 импульсам. Предварительно по известным значениям падающих лазерных импульсов (измерены пирозлектрическим датчиком Ophir Nova) производилась калибровка сигнала фотодетектора без образца. Для обеспечения линейного режима работы диода прошедшее излучение до попадания

на фоточувствительный элемент ослаблялось нейтральными светофильтрами (НС) с известными оптическими параметрами. Результаты измерения коэффициента пропускания представлены в таблице 1. Стоит отметить, что точность измерений составила 13% - среднеквадратичное отклонение от усредненного по 20 импульсам значения сигнала. Облучение осуществлялось в одноимпульсном режиме (частота 1 Гц) с перемещением образца на свежий участок пленки от импульса к импульсу. Первичный анализ результатов демонстрирует увеличение коэффициента пропускания для всех толщин пленок по мере роста энергии $E_{\text{имп}}$ лазерного излучения.

Таблица 1. Экспериментальные значения коэффициента пропускания T (%) относительно энергии $E_{\text{имп}}$ падающих лазерных импульсов длительностью 300 фс для серебряных пленок различной толщины d . Погрешность измерений $\sim 13\%$.

E_p , мкДж	$d = 40 \pm 2$ нм	$d = 50 \pm 2$ нм	$d = 75 \pm 5$ нм	$d = 125 \pm 5$ нм
0.2	1.3	0.31	0.020	0.00024
0.4	1.7	0.43	0.038	0.00030
0.8	3.6	0.8	0.053	0.00068
1.0	4.3	0.98	0.061	0.00076
2.0	10.9	1.86	0.116	0.00151
4.0	17	3.71	0.219	0.00334
6.0	25.6	6.39	0.341	0.00454
8.0		8.52	0.438	0.00606
10.0		10.94	0.485	0.00684

Экспериментальные значения коэффициента пропускания в зависимости от плотности энергии падающих лазерных импульсов длительностью 200 фс и длине волны 1030 нм для разных толщин серебряных пленок приведены на рисунке. 3.2. Результаты моделирования представлены на рисунке 3.2 в виде сплошных линий для энергий в импульсе <4 мкДж.

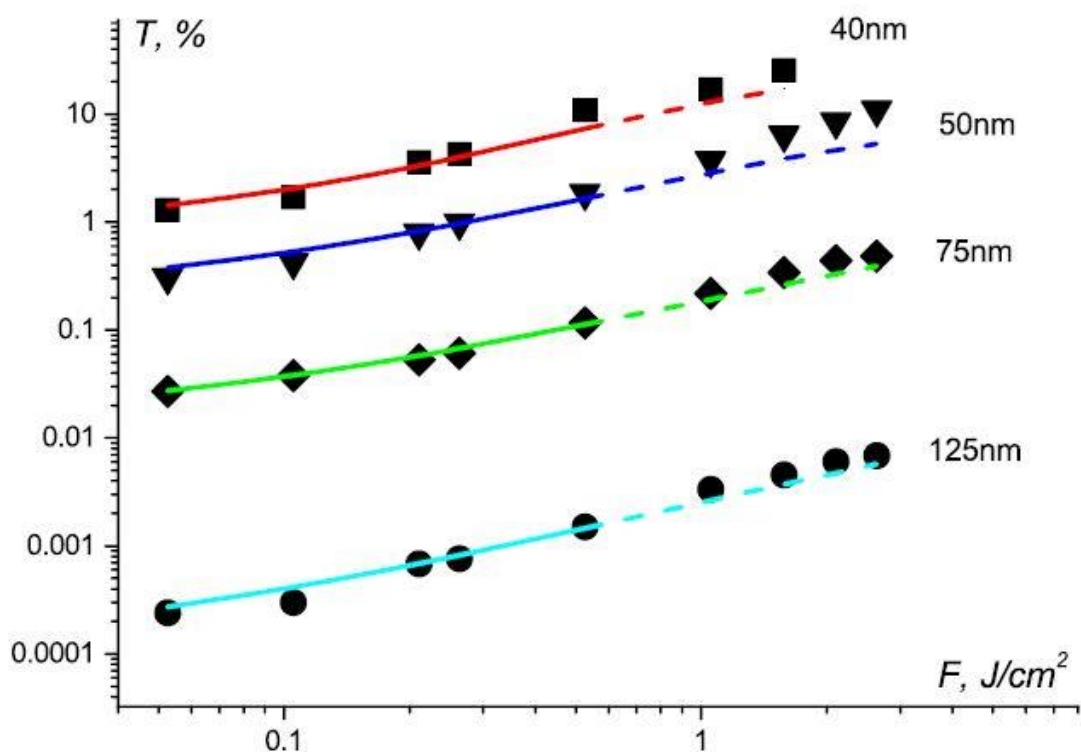


Рисунок 3.2 – Численно смоделированные и экспериментальные значения пропускания серебряных пленок для лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм и длительностью 200 фс: (40 ± 2) нм - квадраты (эксперимент) и красные линии (теория); (50 ± 2) нм - треугольники и синие линии; (75 ± 5) нм - ромбы и зеленые линии; (125 ± 5) нм - круги и голубые линии. Экспериментальная ошибка меньше размера маркера.

Процесс передачи энергии от электронной подсистемы к решетке происходит за времена порядка нескольких пс, что намного больше длительности действующего лазерного импульса. Из-за этого никакие эффекты (такие как индуцированный нагревом фазовый переход [78]) не может способствовать увеличению коэффициента пропускания. Одним из возможных объяснений данного эффекта является увеличение вклада переходных процессов в частоту соударений из-за небольшого расстояния (~ 1 эВ) от поверхности Ферми серебра до границы зоны Бриллюэна [79, 80]. Во время поглощения импульса электронная температура достигает значений ~ 2-3 эВ, поэтому можно ожидать снижение

коэффициента поглощения (экстинкции) и увеличение коэффициента пропускания пленки.

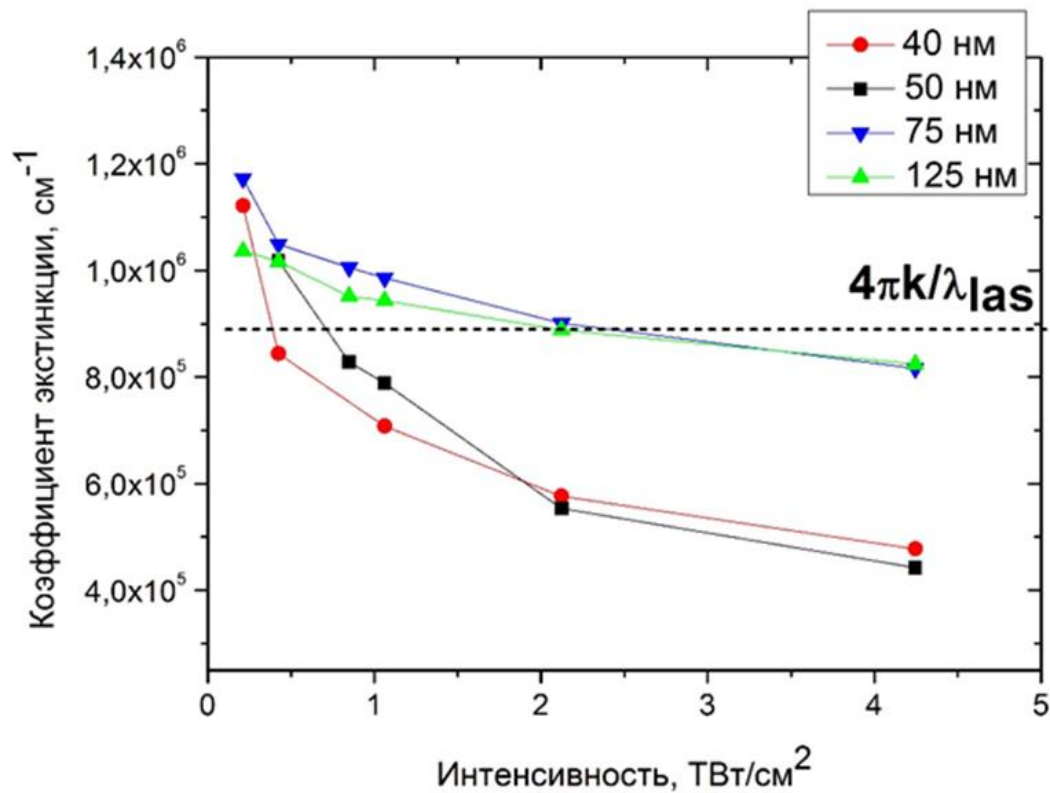


Рисунок 3.3 – Коэффициент экстинкции для серебряных пленок (40 ± 2) нм, (50 ± 2) нм, (75 ± 5) нм, (125 ± 5) нм в зависимости от интенсивности падающих лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм и длительностью 200 фс. Пунктирной линией на графике отмечено табличное значение коэффициента экстинкции [81].

Следовательно, рассмотрим полученную экспериментально зависимость коэффициента экстинкции (поглощения) для использованных в нашей работе серебряных пленок в зависимости от интенсивности (до 5 ТВт/см^2) падающих фемтосекундных (~ 200 фс) лазерных импульсов (рисунок 3.3) ближнего ИК-диапазона (1030 нм). Пунктирной линией на графике изображено табличное поглощение [81]. Мы видим, что для всех пленок по мере роста интенсивности коэффициент экстинкции уменьшается и становится значительно ниже табличного, что может свидетельствовать о сильном межзонном поглощении на фоне уменьшения поглощения на свободных носителях. Такой же немонотонный

характер изменения пропускания ультракоротких фемтосекундных лазерных импульсов при прохождении через металлические пленки золота, связанный с насыщением двухфотонного межзонного поглощения, был показан в работе [82].

Для получения теоретического обоснования усиления пропускания рассмотрим фемтосекундный лазерный импульс, распространяющийся вдоль оси z и взаимодействующий с серебряными пленками толщиной d в области $0 < z < d$. Расчеты по интерпретации экспериментальных данных выполнены сотрудниками Лаборатории теории плазменных явлений ФИАН Бежановым С.Г. и Урюпиным С.А. Более подробно обоснование можно посмотреть в работе [83].

Обратим внимание на частоту столкновений в нашей системе, которая зависит от температуры электронов и температуры решетки и сильно меняется в процессе поглощения лазерного импульса в пленке. В таком случае частота столкновений содержит три члена:

$$\nu = \nu_{inh} + \nu_{ee} + \nu_{ep}, \quad (3.1)$$

где ν_{inh} – не зависящая от температуры частота столкновений, связанная с неоднородностью (зернистостью) пленки; ν_{ee} – частота электрон-электронных столкновений и ν_{ep} – частота электрон-фононных столкновений. Все три члена хорошо описываются следующими выражениями [84-86]:

$$\nu_{inh} = \frac{v_F}{\min(d, d_{зерна})}, \quad \nu_{ep} = \nu_0 \frac{T_l}{T_0}, \quad \nu_{ee} = a \frac{\varepsilon_F}{\hbar} \left(\frac{kT_e}{\varepsilon_F} \right)^2 \quad (3.2)$$

В выражении (3.2) v_F – скорость Ферми [84]; T_l – температура решетки, которая значительно превышает температуру Дебая (220 К) при комнатной температуре; ν_0 – частота электрон-фононных столкновений при комнатной температуре. Зависимость для ν_{ee} в соотношениях (3.2) пропорциональна T_e^2 для температур меньших чем ε_F/k ; a – числовая константа для конкретного металла. В работе [87] выражение для частоты электрон-электронных столкновений получено

для сильно вырожденного электронного газа и не будет выполняться при температурах, приближающихся к энергии Ферми:

$$v_{ee,eff} = \frac{v_{ee}}{1 + \gamma \hbar v_{ee} / \varepsilon_F}, \quad (3.3)$$

со значением $\gamma \approx 2.5$ для золота и $\gamma \approx 10$ для алюминия [87] при электронных температурах выше 5×10^4 К. Такое приближение дает приемлемую точность аппроксимации как для высоких, так и для низких температур в нашем случае, если подставить значения v_{ee} в (3.1) из (3.2) с учетом соотношения (3.3) при $\gamma \approx 0.7$.

Временная эволюция электронной температуры T_e и температуры решетки T_l описывается при помощи двухтемпературной модели [71]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G(T_e - T_l) + Q, \quad (3.4)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l), \quad (3.5)$$

где C_e – удельная теплоемкость электронов, λ – теплопроводность электронов, G – коэффициент электрон-фононной связи, C_l – теплоемкость решетки и Q – объемная поглощенная мощность. Параметр a в выражении (3.2) выберем как параметр аппроксимации. Были проведены серии численного моделирования выражений (3.4) и (3.5) в широком диапазоне значений a . Для каждого значения был определен коэффициент пропускания с интенсивностью падающих лазерных импульсов, определяющийся соотношением:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{4r^2}{D^2} - \frac{(4 \ln 2)t^2}{\tau^2} \right] \sin^2(\omega t) \quad (3.6)$$

где $I_0 = 16\sqrt{\ln 2} E_p / (\pi^2 \tau D^2)$ [83].

При частичном поглощении падающих лазерных импульсов быстрый нагрев электронов и последующий нагрев решетки изменяют эффективную частоту

столкновений, и, следовательно, меняется вклад свободных электронов в диэлектрическую функцию среды:

$$\delta\varepsilon = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad (3.7)$$

Для того, чтобы продемонстрировать величину изменений, происходящих при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм и длительностью 200 фс при прохождении через металлические пленки, мы представим временные зависимости электронной температуры и температуры решетки на передней и задней поверхности для самой тонкой ($d = 40 \pm 2$ нм) и толстой ($d = 125 \pm 5$ нм) пленок для энергии в импульсе $E_p = 1$ мкДж, что соответствует плотности энергии $F \approx 0.3$ Дж/см² (рисунок 3.4). Неравновесное состояние формируется, когда быстро нагретые электроны значительно горячее решетки. На зависимостях рисунке 3.4 можно увидеть значительную разницу между температурами по всей пленке, т.к. теплопроводность недостаточно высока для быстрой передачи энергии на ее заднюю поверхность.

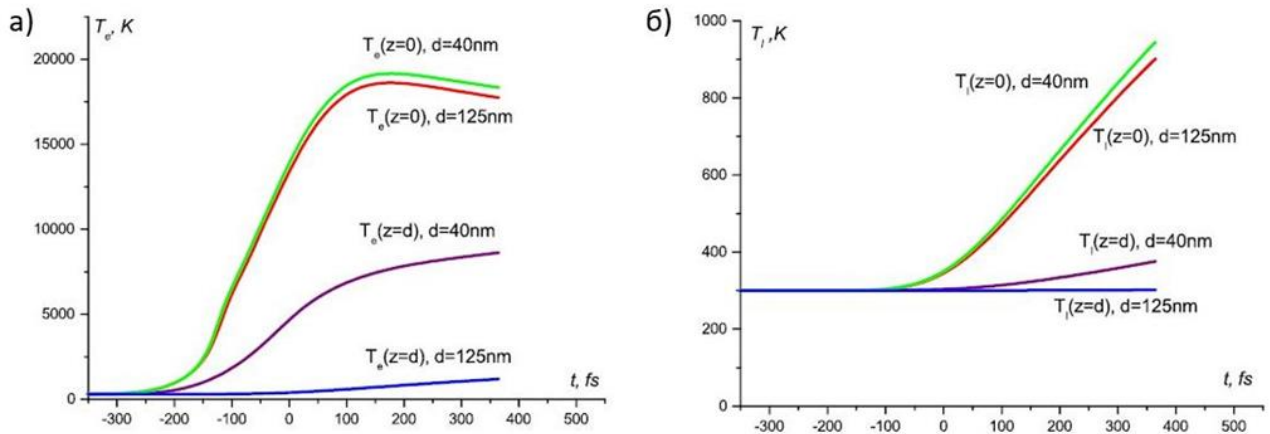


Рисунок 3.4 – Временной профиль электронной температуры T_e (а) и температуры решетки T_l (б) на передней и задней поверхности серебряных пленок толщиной $d = (40 \pm 2)$ нм и $d = (125 \pm 5)$ нм при плотности энергии 200 фс-лазерного импульса $F \approx 0.3$ Дж/см², длина волны 1030 нм.

Частота столкновений из выражения (3.1) также испытывает значительные пространственные и временные изменения (рисунок 3.5). Это в свою очередь вызывает быстрое изменение оптических констант и влияет на коэффициент пропускания пленки.

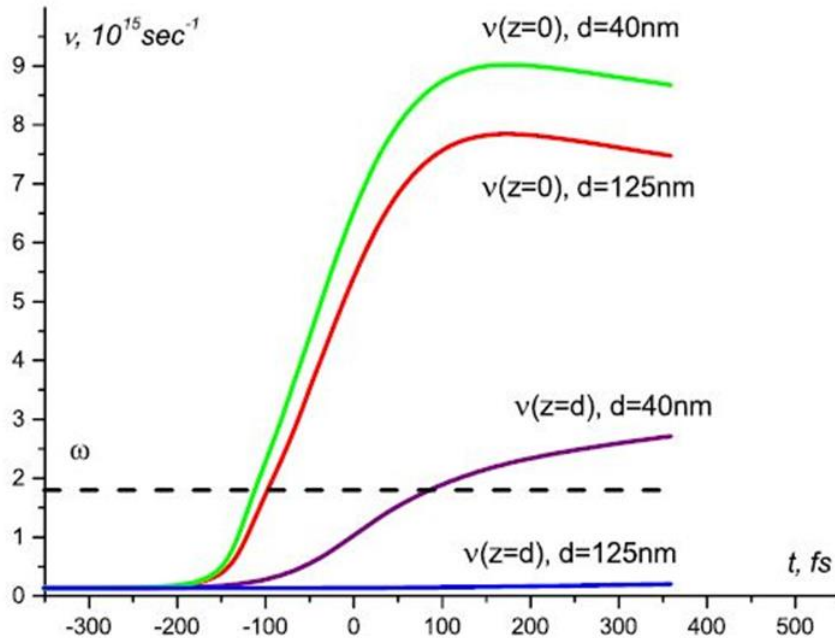


Рисунок 3.5 – Временной профиль частоты столкновений на передней и задней поверхности серебряных пленок толщиной $d = (40 \pm 2)$ нм и $d = (125 \pm 5)$ нм при плотности энергии 200 фс-лазерного импульса (1030 нм) с плотностью энергии $F \approx 0.3$ Дж/см². Пунктирной линией показана несущая частота падающего лазерного импульса.

Согласно выражению (3.7), если частота столкновений имеет значение порядка несущей частоты падающего импульса, то это может существенно влиять на свойства пленки. Действительно, для частот столкновений $\nu \ll \omega$ глубина проникновения электромагнитного поля $\delta = c/\omega_p$, в то время как для $\nu \gg \omega$ – $\delta = c/\omega_p \sqrt{\nu/\omega} \gg c/\omega_p$. Поэтому, большая глубина проникновения поля (скин-слой) приводит к большим значениям поля на задней стороне пленки, что увеличивает коэффициент пропускания.

Полученное значение параметра a значительно выше, чем указано в работах [87] ($a = 0.65$) и в [22] ($a = 2$). Например, для золота Au, которое, как и серебро,

является благородным металлом и имеет похожую зонную структуру [88], значение $a \sim 6$ [89]. Также для данного значения $a = 20$ был оценен параметр электро-электронного рассеяния параметр $K_{ee} = a/(\hbar E_F) \approx 6 \text{ фс}^{-1} * \text{эВ}^{-2}$, $E_F \approx 5.5 \text{ эВ}$ и $\hbar \approx 0.6 \text{ эВ} * \text{фс}$, в то время как другие известные для серебра значения $K_{ee} \sim 0.04 - 0.3 \text{ фс}^{-1} * \text{эВ}^{-2}$ существенно ниже [22].

Таким образом, экспериментально обнаруженное увеличение коэффициента пропускания фемтосекундных ($\sim 200 \text{ фс}$) лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (1030 нм) через серебряные пленки различной толщины с хорошей точностью описывается в рамках численного решения уравнения электромагнитного поля в металле и двухтемпературной модели. Согласие теории с экспериментом достигается путем варьирования эффективной частоты электрон-электронных соударений (а именно константы a , относящейся к конкретному металлу). Поэтому при условии, что толщина пленки хорошо известна, измерение коэффициента пропускания (меняется более чем на порядок) может быть более удобным способом изучения электро-электронных столкновений в металле в сильно неравновесном состоянии по сравнению со стандартными методами измерения через коэффициент отражения [90].

3.2. Усиление поглощения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона в пленках серебра.

Для сравнения, рассмотрим в этой главе на примере серебра изменения оптических свойств металла под действием возбуждающего ультракороткого лазерного импульса видимого (515 нм) диапазона. Данный материал обладает высокой начальной плотностью состояний s -электронов, поэтому нагрев электронного газа приводит к монотонному росту коэффициента поглощения серебра в зависимости от электронной температуры. Однако, дополнительная фотоинжекция неравновесных свободных носителей ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) за счет многофотонных межзонных d - s переходов из квазисвязанных d -состояний ниже уровня Ферми также неплохо качественно описывает поведение коэффициента

поглощения серебра в зависимости от пиковой интенсивности лазерного излучения.

Также было интересно сравнить полученные здесь результаты с представленными в предыдущей главе (для импульсов ИК-диапазона 1030 нм), где был обнаружен монотонный спад коэффициента поглощения серебряных пленок из-за увеличения частоты соударений носителей выше лазерной частоты за счет сильного преобладающего нагрева электронного газа [91]. Для импульсов видимого диапазона (515 нм) наблюдается необычный рост коэффициента поглощения по мере увеличения пиковой интенсивности УКИ. Соответственно, данный эффект был проанализирован с учетом нагрева электронного газа и межзонными переходами дополнительных неравновесных свободных носителей.

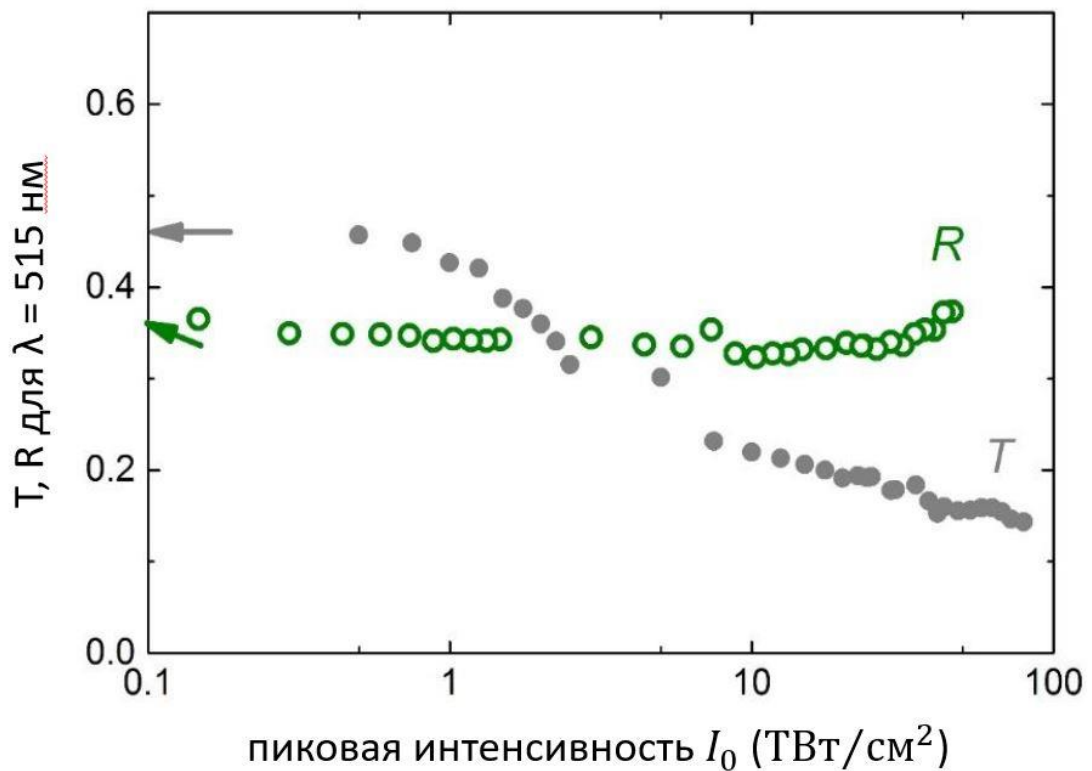


Рисунок 3.6. — Зависимость коэффициента отражения R (зеленые окружности) и коэффициента пропускания T (серые окружности) серебряной пленки толщиной 30 нм от пиковой интенсивности I_0 на длине волны 515 нм. Стрелками отмечены начальные значения соответствующих коэффициентов T и R для невозбужденной пленки.

На рисунке 3.6 представлены полученные экспериментально зависимости коэффициентов пропускания T и отражения R для серебряной пленки толщиной $d=30$ нм от пиковой интенсивности I_0 лазерных импульсов видимого диапазона (300 фс, 515 нм). Коэффициент пропускания T демонстрирует монотонный спад от начального значения 0.45 до асимптотической величины 0.15 ± 0.01 . При этом, соответствующий коэффициент экстинкции $\kappa(I_0)$ определяется выражением $\kappa(I_0) \approx \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_0}{(1-R(I_0))T(I_0)} \right)$, где T_0 – коэффициент пропускания стеклянной подложки, $R(I_0)$ и $T(I_0)$ – зеркальное отражение и пропускание пленки в зависимости от I_0 . Здесь стоит отметить, что $\kappa(I_0)$ демонстрирует в первую очередь поглощение, т.к. рассеяние, даже несмотря на зернистую структуру пленки, невелико.

Коэффициент отражения R претерпевает незначительные изменения в диапазоне 0.32-0.38 по мере роста пиковой интенсивности I_0 (рисунок 3.6), поэтому разложение κ по малой величине R приводит к следующему выражению:

$$\kappa(I_0) \approx \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_0}{(1 - R(I_0))T(I_0)} \right) \quad (3.9)$$

В нашем эксперименте начальная величина $\kappa \approx 3 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ уступает табличному значению для невозбужденного серебра при длине волны 515 нм $\kappa_0 \approx 7.5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ [88] из-за зернистости пленки и дополнительного плазмонно-индуцированного пропускания по границам зерен, и требует дополнительную корректировку на множитель ≈ 2.5 .

Если учитывать данный множитель 2.5, то величина $\kappa(I_0)$ по мере роста пиковой интенсивности I_0 увеличивается приблизительно в 2 раза. Такой результат находится в прямой противоположности к данным предыдущей главы, где в результате воздействия УКИ ближнего ИК-диапазона в похожих условиях облучения κ_0 с увеличением I_0 . Различие возникает, по-видимому, из-за того, что соотношение зонной щели и энергии фотона ИК-диапазона вдвое меньше, чем для видимого излучения (515 нм). При этом рост поглощения может происходить как из-за увеличения концентрации свободных носителей (электронов) на величину N

в результате процессов термической ионизации d -зон или двухфотонной инжекции, так и за счет лазерного нагрева электронного газа со значительным ростом частоты электрон-электронных соударений ниже частоты лазерного излучения [91].

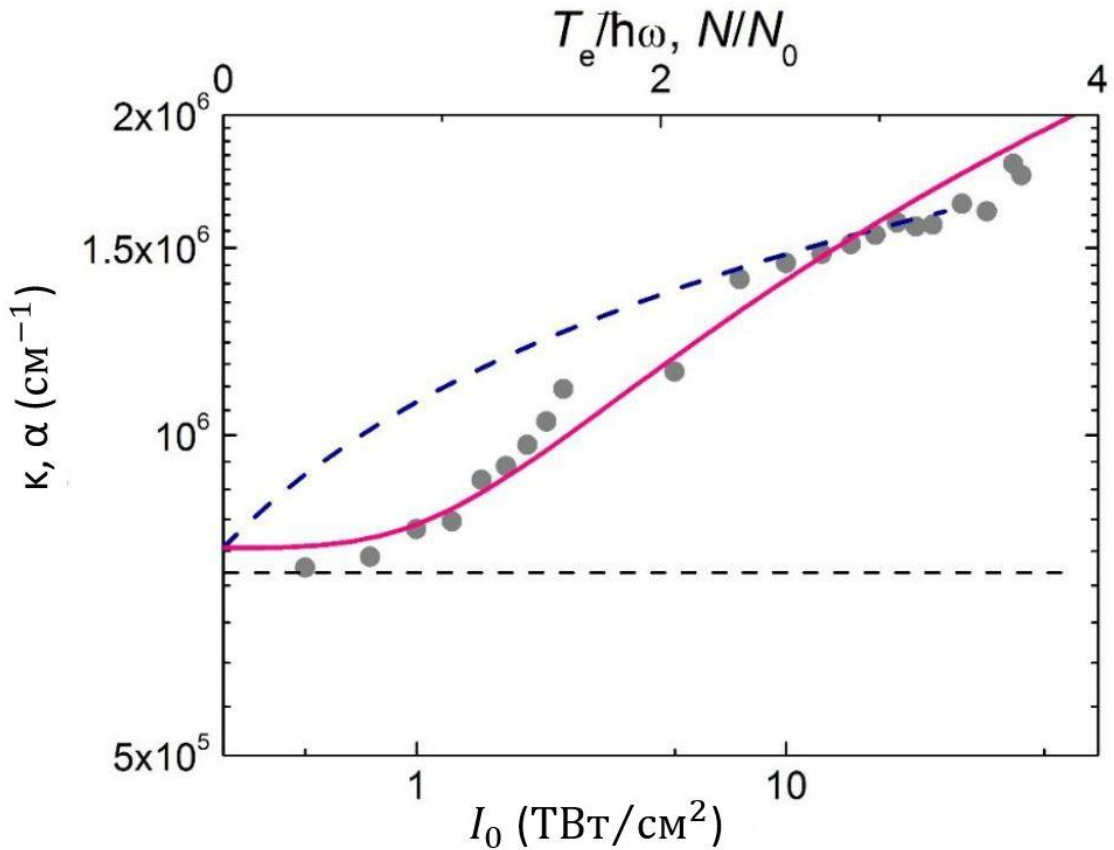


Рисунок 3.7. – Экспериментальная зависимость (с учетом поправки на отражение) коэффициента экстинкции κ_0 серебряной пленки толщиной 30 нм от пиковой интенсивности I_0 (нижняя ось, серые окружности) и расчетные зависимости коэффициента поглощения α серебра на длине волны 515 нм от безразмерных параметров N/N_0 (синяя пунктирная кривая) и $T_e/\hbar\omega$ (розовая кривая) на верхней оси. Диапазоны изменения $N = (0 - 2) \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и $T_e = 0 - 10 \text{ эВ}$. Горизонтальная пунктирная линия означает начальное значение коэффициента поглощения невозбужденного серебра для длины волны 515 нм [88].

Возможные причины роста коэффициента поглощения серебра можно выяснить, рассмотрев два предельных модельных случая: 1) фотоинжекции дополнительных свободных носителей N (полная концентрация $N + N_0$) при

слабом нагреве электронного газа («холодный» электронный газ); 2) сильный нагрев электронного газа до температуры T_e с сохранением постоянной концентрации свободных носителей N_0 . Реальная ситуация является качественно промежуточной ввиду возникновения дырок в d -зоне в результате межзонных переходов фотоинжектированных d -электронов в лазерном поле, что сопровождается процессами рекомбинации по Оже-механизму с одновременной генерацией надтепловых свободных электронов. В совокупности с внутризонными переходами свободных s -электронов, это еще сильнее усложняет динамику релаксационных процессов.

Линейный оптический отклик носителей при возбуждении УКИ (515 нм) преимущественно связан с внутризонными переходами свободных s -электронов, который определяется только вкладом Друде [92,93]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \frac{\omega_{pl}^2}{\nu^2 + \omega^2} + i \frac{\omega_{pl}^2 \nu}{\omega(\nu^2 + \omega^2)}, \quad (3.10)$$

где $\omega \approx 3.6$ ПГц, ω_{pl} и ν – частоты лазерного излучения, плазменных колебаний s -электронов и частота их взаимного рассеяния соответственно. Аппроксимация для $\omega_{pl} \approx 14$ ПГц получена путем оценки табулированных данных для оптических постоянных невозбужденного серебра [88] по алгоритму из работы [94] с учетом выражения для частоты рассеяния из теории Ферми-жидкости [22, 24]:

$$\nu = K_{ee} \frac{(\hbar\omega)^2 + (\pi T_e)^2}{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T_e}\right)}, K_{ee} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_{pl}}{128 E_F^2}, \quad (3.11)$$

где ν зависит от энергии фотона, температуры электронного газа и коэффициента рассеяния K_{ee} , в то время как последний зависит только от концентрации свободных носителей через плазменную частоту $\omega_{pl} \propto N_0^{1/2}$ и энергию уровня Ферми $E_F \propto N_0^{2/3}$. Величина $K_{ee} \approx 0.4$ фс⁻¹ * эВ⁻² при комнатной температуре и энергии фотона лазерного излучения 2.4 эВ при начальной концентрации $N_0 \approx 6 \times 10^{22}$ см⁻³, что соответствует частоте рассеяния $\nu \sim 1$ ПГц $\ll \{\omega, \omega_{pl}\}$. Отметим, что в предыдущей главе для УКИ ближнего ИК-

диапазона для падающего с ростом I_0 коэффициента поглощения серебра был измерен параметр $K_{ee} = a/(\hbar E_F) \approx 6 \text{ фс}^{-1} * \text{эВ}^{-2}$ для $a = 20$, $E_F \approx 5.5 \text{ эВ}$ и $\hbar \approx 0.6 \text{ эВ} * \text{фс}$, в то время как другие известные для серебра значения $K_{ee} \sim 0.04 - 0.3 \text{ фс}^{-1} * \text{эВ}^{-2}$ существенно ниже [22].

В случае доминирующей роли процессов внутризонного поглощения в первом приближении вероятно пренебречь соответствующим слагаемым ν^2 в выражении (3.10). Тогда можно использовать табличные значения оптических постоянных невозбужденного серебра $\varepsilon_{1,0} \approx -10$, $\varepsilon_{2,0} \approx 0.8$ [88]. При этом увеличение концентрации свободных носителей на величину N можно учитывать, используя безразмерный множитель $(1 + N/N_0)$ следующего вида:

$$\varepsilon_1(N) \approx \varepsilon_{1,0} \left(1 + \frac{N}{N_0}\right), \quad \varepsilon_2(N) \approx \varepsilon_{2,0} \left(1 + \frac{N}{N_0}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.12)$$

Аналогично, для нагрева электронного газа при постоянной концентрации носителей N_0 оптические постоянные записать с множителем $[1 + (\frac{\pi T_e}{\hbar \omega})^2]$:

$$\varepsilon_1(N) \approx \varepsilon_{1,0}, \quad \varepsilon_2(N) \approx \varepsilon_{2,0} \left[1 + \left(\frac{\pi T_e}{\hbar \omega}\right)^2\right] \quad (3.13)$$

Полученные на основе (3.12) и (3.13) расчетные зависимости коэффициента поглощения α серебра от безразмерной концентрации электронов $N/N_0 = 0 - 3$ или их температуры $T_e/\hbar\omega = 0 - 4$ представлены на рисунке 3.7. Данные кривые для обоих случаев объясняют рост коэффициента поглощения серебра при увеличении пиковой интенсивности I_0 УКИ в диапазоне $0,5 - 50 \text{ ТВт/см}^2$. В случае «холодной» фотоинжекции по мере роста пиковой интенсивности растет полная концентрация свободных носителей $(N + N_0)$ на величину N до $2 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, что соответствует примерно 3 d -электронам. Однако, из-за сопутствующего вырождения электронного газа частота рассеяния носителей падает.

Напротив, в «тепловой» модели (с постоянной концентрацией поглощающих свободных носителей) коэффициент поглощения увеличивается вслед за частотой рассеяния электронов, которая по значению стремится к частоте

падающего лазерного излучения при изменении T_e до 10 эВ. Стоит отметить, что в рамках данного подхода параметры T_e и N определяются кубическими степенными зависимостями от I_0 , на что указывает линейная шкала для переменных N/N_0 и $T_e/\hbar\omega$ в отличие от логарифмической для пиковой интенсивности.

Нельзя не отметить, что реальная электронная динамика намного сложнее, связана не только с нагревом электронного газа и фотоинжекцией дополнительных свободных носителей, но и с сильно неравновесными носителями, появляющимися в процессах оже-рекомбинации и генерации надтепловых электронов [95]. Поэтому, переменные N/N_0 и $T_e/\hbar\omega$ представляют собой средние значения за время действия УКИ.

В заключение возбуждение серебряной пленки фемтосекундными лазерными импульсами видимого (515 нм) диапазона приводит к росту коэффициента поглощения материала при увеличении пиковой интенсивности возбуждающего излучения. Данный эффект не обнаружен для лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (1030 нм). Рост коэффициента поглощения серебряной пленки может быть сопоставлен как с нагревом электронного газа, так и с многофотонной межзонной инжекцией дополнительных свободных носителей из d-зон за счет соотношения межзонной щели между уровнем Ферми и потолком d-зон, и энергией фотона.

3.3. Физические механизмы формирования микро- и наноструктур на поверхности серебряной пленки под действием фемтосекундных лазерных импульсов

В данной главе представлены результаты анализа масштабов вложения энергии и последующего теплопереноса при воздействии одиночных остросфокусированных ($NA=0.1 - 0.8$) фемтосекундных лазерных импульсов видимого (515 нм) диапазона с длительностью ~ 300 фс на поверхность серебряных пленок различной толщины. Также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология и пороги формирования лазерно-индуцированного рельефа — субмикро- и микромасштабных отверстий и

микроконусов. Было обнаружено, что размер микроотверстий с характерным диаметром до 5 мкм определяется латеральной электронной теплопроводностью в пленке в процессе воздействия лазерного импульса.

При фемтосекундной лазерной фабрикации микроотверстий в серебряных пленках (толщиной 30 и 60 нм) и фокусировке просветленной асферической линзой с числовой апертурой $NA = 0.5$ установлено два различных режима взаимодействия (рисунок 3.8). Первому режиму (I) соответствуют отверстия правильной практически круглой формы с характерными диаметрами отверстий в пленке от 1 до 3 мкм. Линейная аппроксимация зависимостей квадратов радиусов R структур от натурального логарифма энергии $\ln(E/E_0)$ позволяет найти характерные радиусы отверстий на уровне $1/e$, которые составляют $w_{\text{dep,I}} = (0.55 \pm 0.2)$ мкм для пленки $d = 30$ нм и (0.7 ± 0.2) мкм для пленки $d = 60$ нм соответственно (рисунок 3.9). Расчетный радиус пятна фокусировки для длины волны 515 нм составляет $w_{\text{opt}}(515 \text{ нм}) \approx 0.25$ мкм для линзы с числовой апертурой $NA = 0.5$, что существенно ниже экспериментальных значений. При этом несоответствие может быть вызвано неточностью фокусировки, однако несовпадение осей фокусирующей линзы и падающего пучка должно приводить к формированию отверстий эллиптической формы, чего не наблюдается. Возможно, размер области вложения энергии лазерных УКИ зависит от латеральной электронной теплопроводности на характерных временах формирования структуры.

По мере увеличения энергии лазерных импульсов – более 1 мкДж – с сохранением условий фокусировки морфология поверхности меняется, соответствуя более жесткому режиму воздействия фемтосекундного излучения – режим (II). Увеличиваются до 5 мкм диаметры отверстий (рисунок 3.8 в, г), искажается правильная круглая форма, характерная для более низких энергий – появляются рваные, неровные края отверстий и небольшой кратер круглой формы в стеклянной подложке. При этом расчетная плотность лазерной энергии $\Phi = E_{\text{crat}}/\pi w^2$ достигает 50-100 Дж/см², которой соответствуют пиковые интенсивности $\sim (1-2) \times 10^2$ ТВт/см². Но даже при меньших значениях в результате интерференции падающего и отраженного лазерных импульсов в

приповерхностном слое может возникать слой воздушной плазмы, который приводит к дефокусировке излучения и увеличению размеров конечных структур [96, 97].

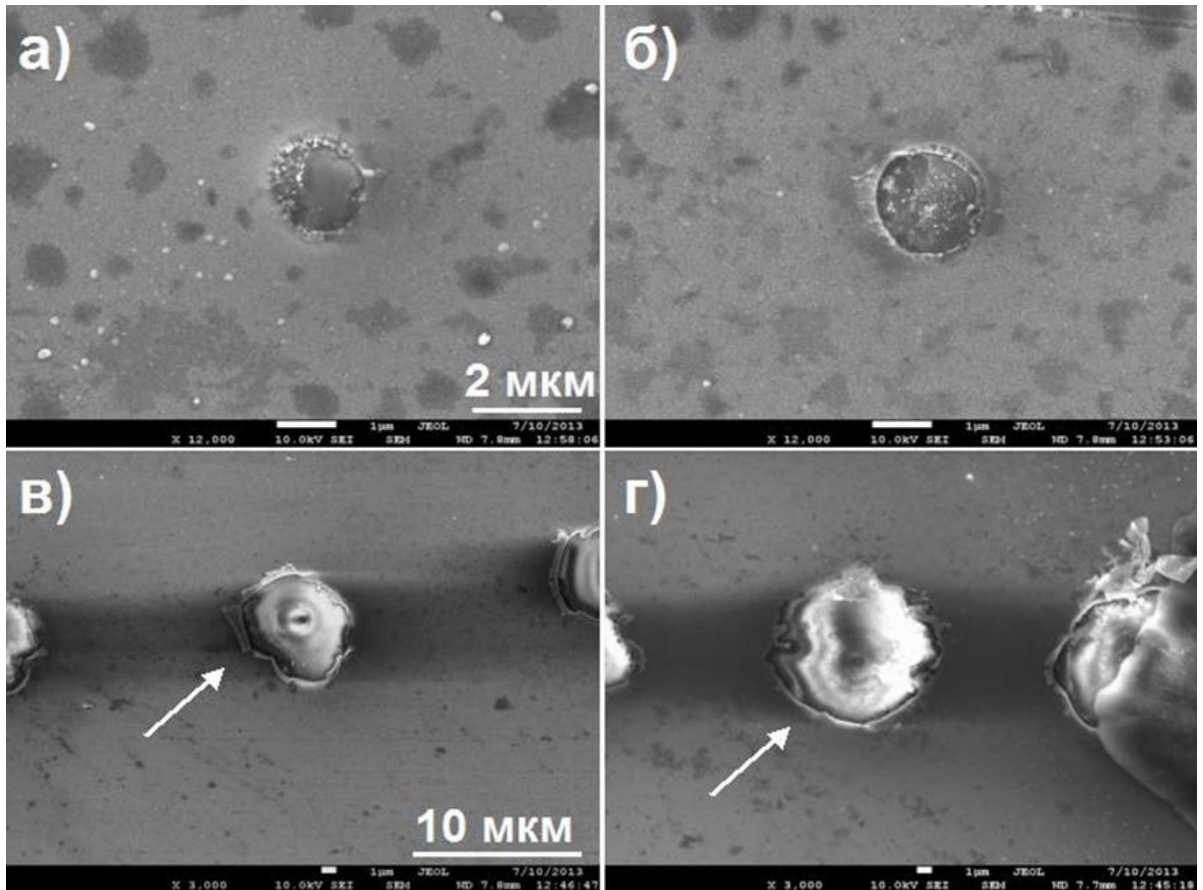


Рисунок 3.8 – СЭМ-снимки микроотверстий (показаны стрелками) в серебряной пленке с $h = 30$ нм при разных энергиях фемтосекундных лазерных импульсов: $E = 15$ нДж (а) и 75 нДж (б), 2.2 мкДж (в) и 5 (г) мкДж. Масштабные метки для пар снимков (а,б) и (в,г) совпадают.

Приблизительная оценка характерного времени формирования микроотверстий для известного значения температуропроводности серебра $\chi_{Ag}(1000 \text{ K}) \approx 1.6 \text{ см}^2/\text{с}$ [98] дает величину порядка 1 нс [99]. Время электрон-фононной релаксации материала для константы электрон-фононного взаимодействия $\sim 10^{11} \text{ Вт}/\text{см}^3\text{K}$ [88] и времени установления кипения $\sim 1 - 10$ нс [100] приближенно равно 10 пс, что вполне согласуется с оценкой времени формирования отверстий.

Если рассматривать наносекундную динамику формирования микро- и нанорельефа – наноострий и нанопичков – на поверхности металлических пленок под действием лазерных УКИ [101], то нельзя уверенно заявить о превосходстве фемто- и пикосекундных лазерных импульсов над наносекундными при создании микроотверстий наименьшего возможного диаметра в рамках испарительного механизма. Оценка пороговых значений плотности энергии в нашем случае дает значения $\Phi_{I,30} \approx (0.6 \pm 0.2) \text{ Дж/см}^2$ (для серебряной пленки толщиной 30 нм) и $\Phi_{I,60} \approx (1.0 \pm 0.3) \text{ Дж/см}^2$ (для серебряной пленки толщиной 60 нм), что с учетом коэффициента отражения невозбужденной поверхности серебра $R(515 \text{ нм}, 0^\circ) \approx 0.75$ для $n(516.6 \text{ нм}) \approx 1.9$ и $k(516.6 \text{ нм}) \approx 4.78$ [81], соответствует объемной плотности вложенной энергии $\varepsilon_I \approx 40\text{-}50 \text{ кДж/см}^3$ на уровне энтальпии пара $\Delta H(\text{пар}) \approx 32 \text{ кДж/см}^3$ [99].

Удаление пленки лазерными УКИ в случае режима (II) характеризуется радиусом вложения энергии $w_{\text{dep,II}} \approx 2\text{-}3 \text{ мкм}$, что значительно выше расчетного и $w_{\text{dep,I}}$. Возможно, увеличение размеров микроотверстий происходит как за счет частичной расфокусировки лазерных фемтосекундных импульсов и с участием латеральной электронной теплопроводности, так и под действием плазменного нагрева или ударно-волнового воздействия [97], на что указывают оторванные края пленки вдоль кромки отверстия на рисунке 3.8 в. Примерная оценка объемной плотности вложенной энергии лазерных импульсов (без учета поглощения в плазме из-за невозможности точно установить средний коэффициент отражения пленки при сильном возбуждении лазерными УКИ) для данного режима дает значение $\varepsilon \approx (1-R(0^\circ))\Phi_{II}/h \sim 10^2 \text{ кДж/см}^3$ для $\Phi_{II} = E_{II}/(\pi w_{\text{dep,II}}^2) \approx 3\text{-}6 \text{ Дж/см}^2$, которое указывает на весьма вероятный тепловой характер удаления пленки [96, 97].

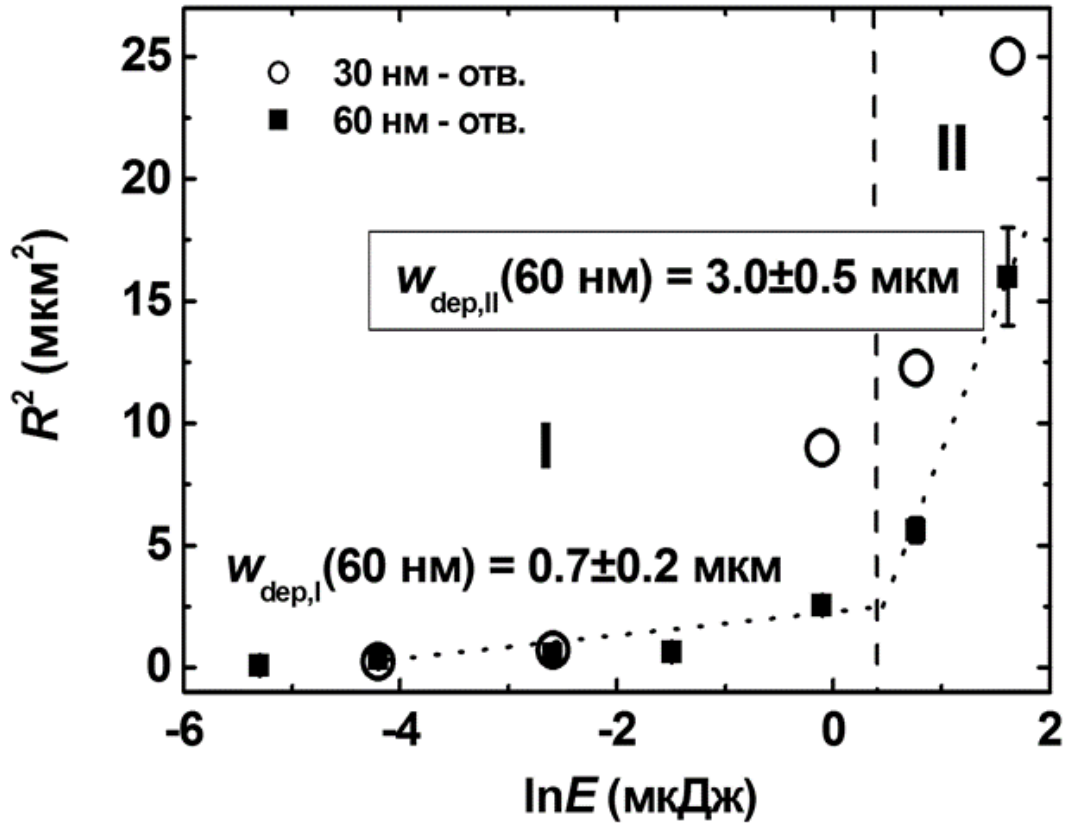


Рисунок 3.9 – Зависимости квадрата радиуса R микроотверстий в серебряных пленках толщиной 30 нм и 60 нм от натурального логарифма энергии E фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона (515 нм, 300 фс), демонстрирующие два режима лазерного воздействия (I-II) с соответствующими характерными радиусами $w_{dep,I}(60 \text{ нм})$ и $w_{dep,II}(60 \text{ нм})$. Величина погрешности определения квадрата радиуса для большинства экспериментальных точек не превышает размера символов.

Таким образом, при формировании микроотверстий в тонких серебряных пленках под действием остросфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона проявляются нелокальные абляционные эффекты, связанные с наносекундной латеральной теплопроводностью и дальнедействующим нагревом пленки тормозным излучением плазмы (или даже ее ударно-волновым воздействием) и влияющие на конечную морфологию поверхности.

Немаловажную роль в объяснении природы наблюдаемых режимов формирования дают зависимости радиуса кратера R_{crat} на поверхности стеклянной подложки (рисунок 3.8 в) внутри сформированных микроотверстий. Ранее такие кратеры уже наблюдались, например, в работе [102] и, по-видимому, ошибочно связывались с абляцией стекла высшими гармониками сильного лазерного поля. Фокусировка фемтосекундного лазерного излучения на поверхность серебряных пленок с большой плотностью энергии и модификация в стеклянной подложке происходит только в области фокусировки из-за невысокой теплопроводности стекла, тогда как в самой пленке происходит латеральный теплоперенос посредством электронной теплопроводности.

Для проверки этой гипотезы мы провели эксперименты по одноимпульсной лазерной абляции серебряной пленки толщиной $d \approx (50 \pm 5)$ нм лазерными импульсами видимого (515 нм) диапазона с длительностью ~ 300 фс и фокусировкой различными микрообъективами с $NA = 0.1, 0.25$ и 0.65 . После обработки кратеры в стекле и пленке анализировались при помощи сканирующего электронного микроскопа. В результате для каждого режима фокусировки по зависимости $R^2 - \ln E$ были найдены характерные размеры пятна фокусировки w_{opt} и w_{dep} для пленки и стекла соответственно. Результаты измерений, а также пороговые значения плотности энергии представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характерные радиусы фокусировки в пленке и стекле и пороговые значения плотности энергии F для микроотверстий в серебряной пленке толщиной $d \approx (50 \pm 5)$ нм при различных условиях фокусировки (NA).

NA	w_{opt} МКМ	w_{dep} , МКМ	F_{dep} , Дж/см ²
0.1	3.6 ± 0.4	2.53 ± 0.04	0.07 ± 0.01
0.25	1.9 ± 0.2	2.8 ± 0.3	0.37 ± 0.03
0.65	1.15 ± 0.06	1.9 ± 0.6	0.46 ± 0.15

Зависимости характерных областей фокусировки от пороговых значений плотности энергии и числовой апертуры NA фокусирующего объектива представлены на рисунке 3.10.

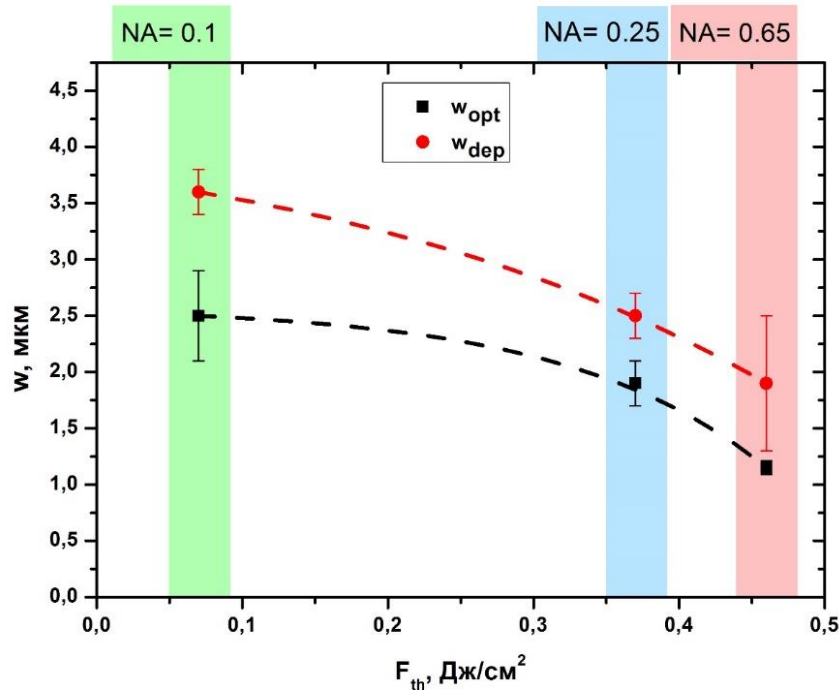


Рисунок 3.10 – Зависимости характерной области фокусировки для кратера в стекле (w_{opt}) и микроотверстий (w_{dep}) в серебряной пленке толщиной ~ 50 нм от порога абляции серебра для различных фокусирующих числовых апертур NA.

Анализ данных показывает, что характерный размер области фокусировки в пленке, определяемый аппроксимацией размеров микроотверстий для всех режимов фокусировки на 0.5 - 1 мкм превышает таковой для кратера в стеклянной подложке. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии лазерного импульса с серебряной пленкой после непосредственного вложения энергии и разогрева электронной подсистемы металла происходит латеральный теплоперенос (даже при низких околопороговых значениях плотности энергии), определяющий конечный размер сформированного микроотверстия.

Подобный эффект наблюдается и для более толстых пленок при острых фокусировках (NA = 0.65). При этом на серебряных пленках с толщиной в диапазоне $\sim 30 - 380$ нм при значениях плотности энергии падающих лазерных

импульсов $F \leq 1.4$ Дж/см² на поверхности образуются микроконусы и нанопички, кристаллическая структура которых заслуживает отдельного внимания. Примечательным гидродинамическим эффектом является то, что на более толстой серебряной пленке (~ 150 – 380 нм) формируются микроконусы, стенки которых имеют меньшую толщину (рисунок 3.9 в), при этом в рассеянных электронах на СЭМ-снимке видна темная подложка, в то время как на тонких (<100 нм) пленках наоборот, возникают микроконусы с более толстыми стенками. СЭМ-изображения демонстрируют их неоднородную структуру с растрескиванием поверхности, что свидетельствует о меньшей механической устойчивости по сравнению с однородными тонкостенными конусами на толстой пленке. Высокие плотности энергии обычно приводят к уменьшению времени протекания процессов рекристаллизации, что приводит к постепенному отжигу поверхности. Т.к. микроконусы на поверхности толстой пленки образуются при больших по сравнению с тонкими пленками интенсивностях, то различия в однородности структуры могут быть обусловлены более высокотемпературным режимом их формирования.

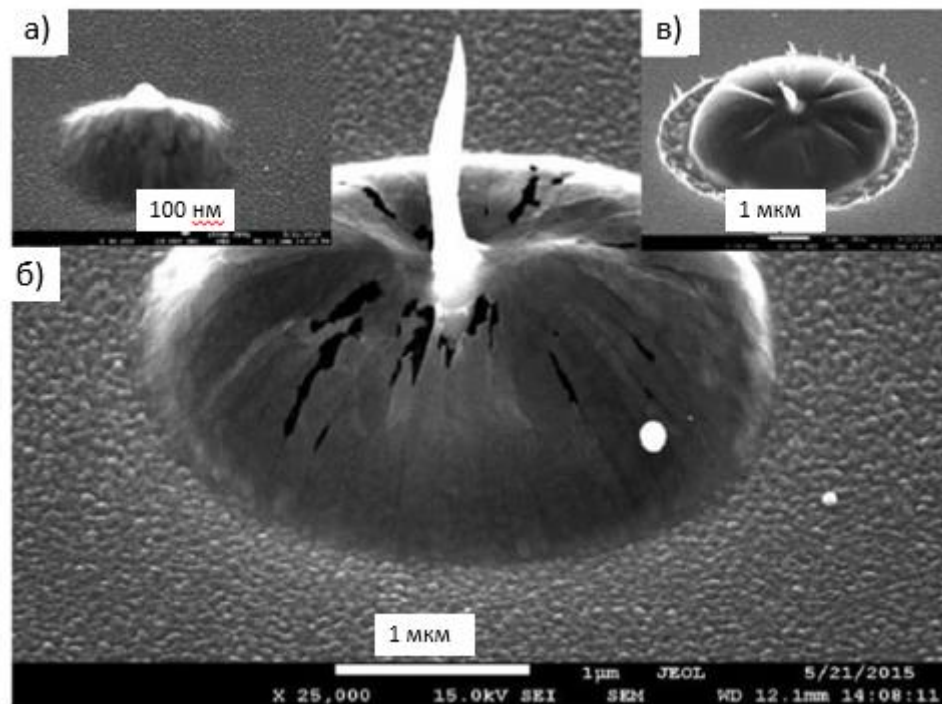


Рисунок. 3.11 – Снимки СЭМ, показывающие нанокристаллическую структуру микроконусов. а) и б) для 100 нм пленки и в) для 380 нм.

СЭМ-изображения микроконусов, сформированных на поверхности серебряных пленок толщиной 100 нм и 380 нм под действием остросфокусированных ($NA = 0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и длительностью 300 фс представлены на рисунке 3.11. Анализ снимков показывает, что микроконусы имеют выраженную нанокристаллическую структуру. Размер зерен немодифицированной пленки ~ 50 нм, однако нанокристаллиты микроструктуры на толстой пленке имеют размер зерна >200 нм. Подобная морфология наблюдалась в работах [103, 104]. Интересно, что в [104] нанокристаллиты вытягивались по направлению «закручивания» расплава при печати с помощью спирального распределения интенсивности лазерного пучка. При этом зерна имеют различную форму. На рисунке 3.11 а изображен микроконус с зародышем наноструи на вершине. В этом случае потоки расплава незначительны и зерна имеют вытянутую по образующей форму. С другой стороны, при наличии развитой наноструи, что предполагает интенсивные потоки перераспределения расплава в оболочке микроконуса, нанокристаллиты наблюдаются в виде изогнутых пластинок с шириной ~ 200 нм и длиной в несколько микрометров (рисунок 3.11 б).

Таким образом, при формировании микроконусов и СЭМ-анализе их оболочки на поверхности серебряных пленок различной толщины под действием фемтосекундных лазерных импульсов видимого (515 нм) диапазона обнаружены необычные вытянутые вдоль потоков перераспределения расплавленного материала мишени нанокристаллиты различного размера. Механизмы их образования могут быть связаны с отжигом поверхности при больших плотностях энергии лазерного излучения (наблюдается в различии топологии микроконусов на толстых и тонких пленках) и требуют дальнейших исследований.

3.4. Микромасштабное перераспределение материала при фемтосекундной лазерной абляции тонкой серебряной пленки.

Кроме лазерно-индуцированного удаления (абляции) материала жесткофокусированными гауссовскими пучками, вязкие наномасштабные

гидродинамические течения расплава материалов приводят к быстрому интенсивному перемещению вещества, которое после воздействия лазерного излучения затвердевает в виде радиально-симметричных нано- и микромасштабных структур. Характерные временные масштабы (около нескольких наносекунд) и небольшие размеры областей перемещения материала [105] пока что не позволяют динамически визуализировать локальные потоки. Поэтому в качестве индикаторов направления и интенсивности потоков расплава являются уже кристаллизованные микро- и наноструктуры, исследуемые методами электронной микроскопии – сканирующей (СЭМ) или просвечивающей (ПЭМ). Получить количественную информацию о перераспределении массы вещества в трехмерном пространстве сложно даже с помощью разреза структуры фокусированным ионным пучком (ФИП или FIB). Необходимым условием использования данного метода является напыление защитного слоя, который может скрыть некоторые детали морфологии поверхности. Разрез с помощью ФИП предоставляет лишь полуколичественную информацию по радиальному профилю уже кристаллизованной структуры.

Теоретические методы описания физических механизмов формирования нано- и микроструктур чаще всего представляют собой гидродинамические двухтемпературные модели (ДТМ) или молекулярную динамику. Для получения полноценной физической картины процессов плавления, массопереноса и кристаллизации расплава необходимы измерения трехмерных распределений массы вещества, которые до настоящего момента не реализованы по техническим причинам.

В такой ситуации возможным решением проблемы может служить энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРС) радиальных профилей структур, сформированных при различных параметрах возбуждающего лазерного излучения. В нашем случае для этой цели использовалась приставка химического анализа INCA Energy 350XT (Oxford Instruments Analytical) для сканирующего электронного микроскопа JEOL7001F. В качестве исследуемых структур выступали нанопочки и микроотверстия, сформированные на поверхности

серебряной пленки (толщина ~ 100 нм) в результате одноимпульсного воздействия лазерными импульсами фемтосекундной (300 фс) длительности и длиной волны 515 нм. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 30 кэВ, что соответствует глубине проникновения в серебро $\delta \approx 1.44$ мкм. В результате регистрировалось характеристическое рентгеновское излучение интенсивных линий пленки (серебра) и подложки (SiO_2): *L*-линии серебра с энергией 3.0 кэВ и *K*-линии кремния с энергией 1.7 кэВ. Данный метод в режиме сканирования позволил впервые исследовать пространственные профили ЭДРС-сигналов по элементам Ag (пленка) и Si (подложка) в области одноимпульсной лазерной модификации с высоким пространственным разрешением ≈ 10 нм/точку и накоплением до 50 отсчетов/точку для определения радиального распределения массовой толщины *M* по сравнению с немодифицированной пленкой. С учетом относительно высокой энергии электронов ток в луче выбирался на низком уровне (79 пА) для минимизации теплового повреждения нано- и микроструктуры пленки под действием электронного луча.

Лазерное воздействие одиночного импульса с длиной волны 515 нм, длительностью 300 фс на поверхность серебряной пленки с плотностью энергии $F \approx 0.37$ Дж/см² приводит к формированию небольшого микроконуса с маленьким нанопичком на вершине (рисунок 3.12 а,б). На СЭМ-изображении заметно, что немодифицированная пленка имеет зернистую структуру, однако на периферии области лазерного воздействия, где плотность энергии ниже по сравнению с центром фокального пятна, происходит отжиг и перекристаллизация зерен. Черная тонкая линия на рисунке 3.12 б отвечает направлению сканирования электронным пучком, при этом на самой структуре повреждений не видно. Результирующее ЭДРС распределение элементов Ag и Si радиально-симметричное (рисунок 3.12 а, красная и синяя кривые), при этом в области микроконуса сигнал рентгеновской флуоресценции, отвечающий содержанию серебра на глубине проникновения электронного пучка, падает, а соответствующий сигнал подложки (кремния) значительно возрастает (рисунок 3.12 а, красная и синяя кривые).

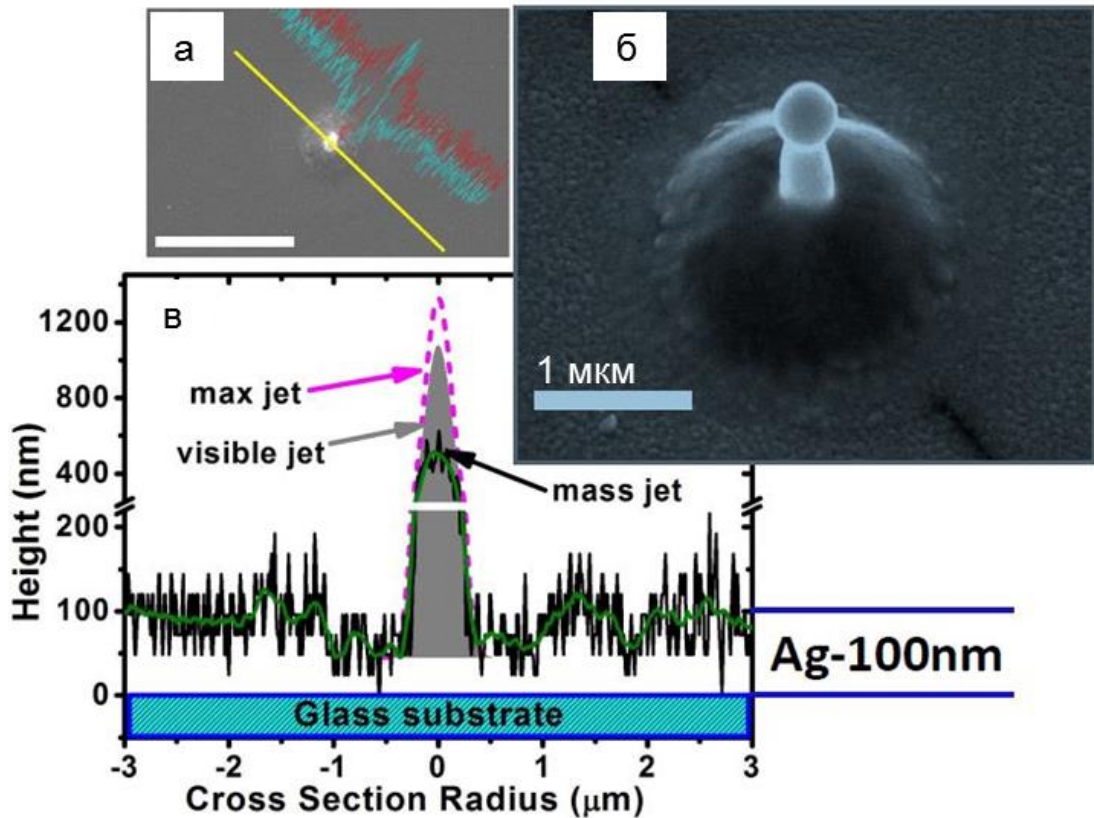


Рисунок 3.12 - (а) СЭМ-изображение структуры (вид сверху, размерная метка ≈ 5 мкм) на поверхности серебряной пленки, облученной единичным фемтосекундным импульсом (515 нм, 300 фс) с плотностью энергии $F \approx 0.37$ Дж/см². а) Желтая линия – линия сканирования электронным пучком, красная линия – рентгеновская флуоресценция (ненормированный радиальный профиль) серебра вдоль линии сканирования, красная кривая – аналогично для кремния; (б) СЭМ-изображение той же структуры под углом обзора $\approx 30^\circ$ после ЭДРС-анализа (размерная метка ≈ 1 мкм), где черная косая линия – ожог поверхности по линии сечения в ходе ЭДРС-анализа. (в) Нормированный радиальный профиль толщины слоя серебра по сечению этой структуры до (mass jet, черная кривая) и после нормировки (normalized mass jet, красная кривая). Пунктирная кривая (max jet) показывает максимально возможную высоту струи при ее видимой остаточной толщине у основания и отсутствии вылета массы расплава в виде нанок капель, а профиль, заштрихованный серым цветом – видимый размер струи по СЭМ-изображению (visible jet).

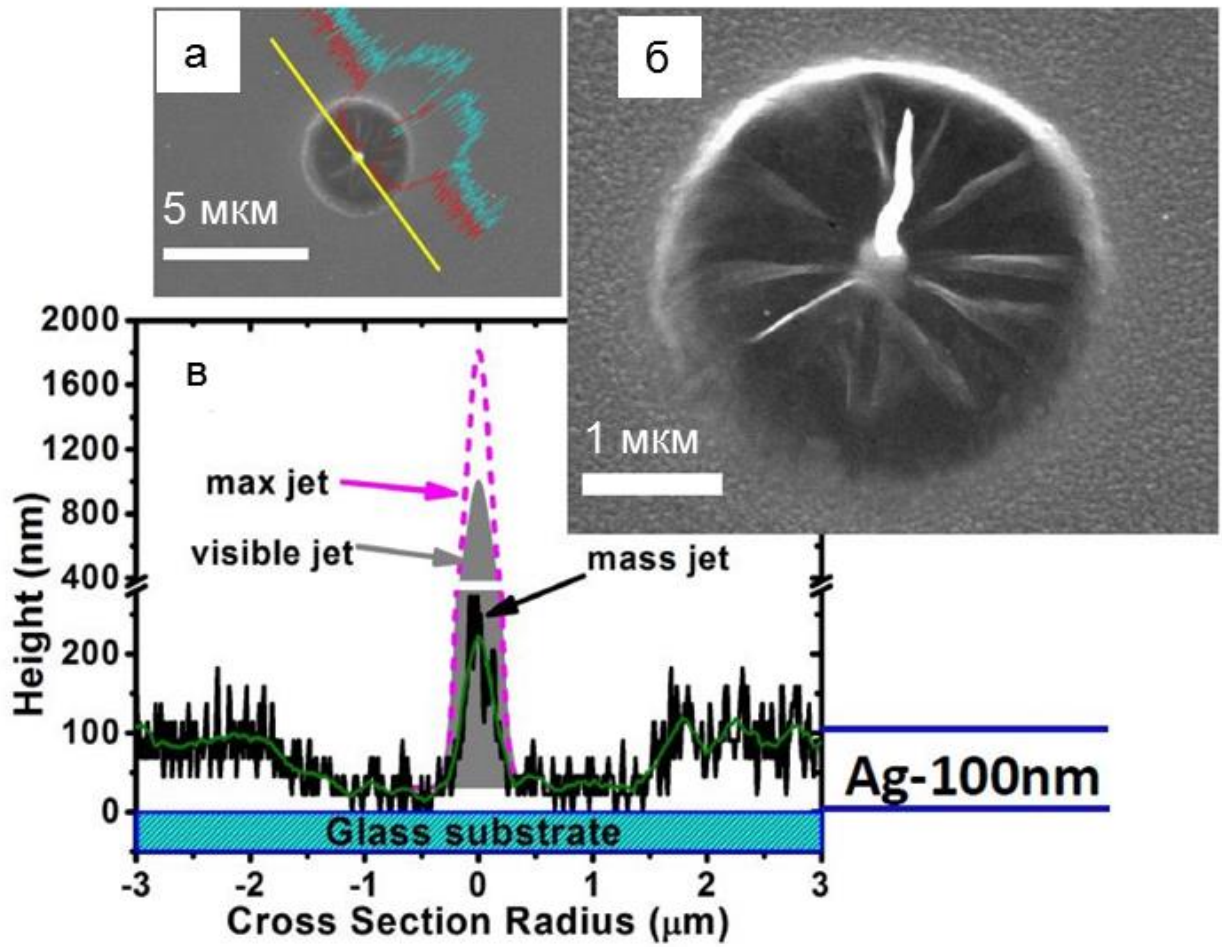


Рисунок 3.13 - (а) СЭМ-изображение структуры (вид сверху, размерная метка ≈ 5 мкм) на поверхности серебряной пленки, облученной единичным импульсом с $F \approx 0.53$ Дж/см², с ненормированными радиальными ЭДРС-профилями элементов Ag и Si. (б) СЭМ-изображение той же структуры под углом обзора $\approx 30^\circ$ до ЭДРС-анализа (размерная метка ≈ 1 мкм). (в) Нормированный радиальный профиль толщины слоя серебра по сечению этой структуры до и после коррекции, профиль максимально возможной высоты струи и профиль видимого размера струи. Обозначения аналогичны рисунку 3.12.

С другой стороны, в области центрального острия, представляющего собой кристаллизованную восходящую струю расплава, сигнал рентгеновской флуоресценции Ag значительно увеличивается по сравнению с немодифицированной пленкой. При этом сигнал от подложки, напротив, сильно уменьшается. Калибровка ЭДРС-сигнала для серебра осуществляется по известной толщине немодифицированной пленки (100 нм). Все это позволяет получить

практически симметричный радиальный профиль распределения массы пленки в области микроструктуры и на ее периферии (Рисунок 3.12 в). На итоговом профиле заметно, что в области наноострия массовая доля серебра M для пленки увеличивается примерно в 5 раз, а по краям – падает в 3 раза по сравнению с необработанной пленкой. Также данный метод обнаруживает наноразмерный бортик по краям микроконуса. Следовательно, лазерное воздействие приводит к сильному массопереносу материала расплава. Также предположив, что удаление материала при образовании наноострия происходит в виде нанкокапель, размер которых совпадает с наночастицей (диаметром ~ 300 нм) на вершине нанопичка (рисунок 3.12), можно оценить потерю массы на этот эффект – 2-3 нанокapли массой ~ 2 пг.

При увеличении пиковой плотности энергии до $F \approx 0.53$ Дж/см² центральное острие (струя) на вершине конуса получается более высоким (рисунок 3.13), при этом купол микроконуса становится более тонким (темным) и гофрированным. Эти визуальные детали СЭМ-изображений отчетливо проявляются в профилях массовой толщины (рисунок 3.13 а, в). Имеет место почти двукратное утончение струи у основания при сохранении высоты струи почти в две начальные толщины пленки. В то время как толщина купола уменьшается почти в десять раз по сравнению с начальной. Большая разница между «max jet» и «visible jet» на рисунке 3.13. указывает на существенный вынос массы через восходящую струю в виде отдельных вылетающих капель. При высоких плотностях энергии $F = 1.05$ Дж/см² (рисунок 3.14) происходит полное удаление серебра в пределах отверстия.

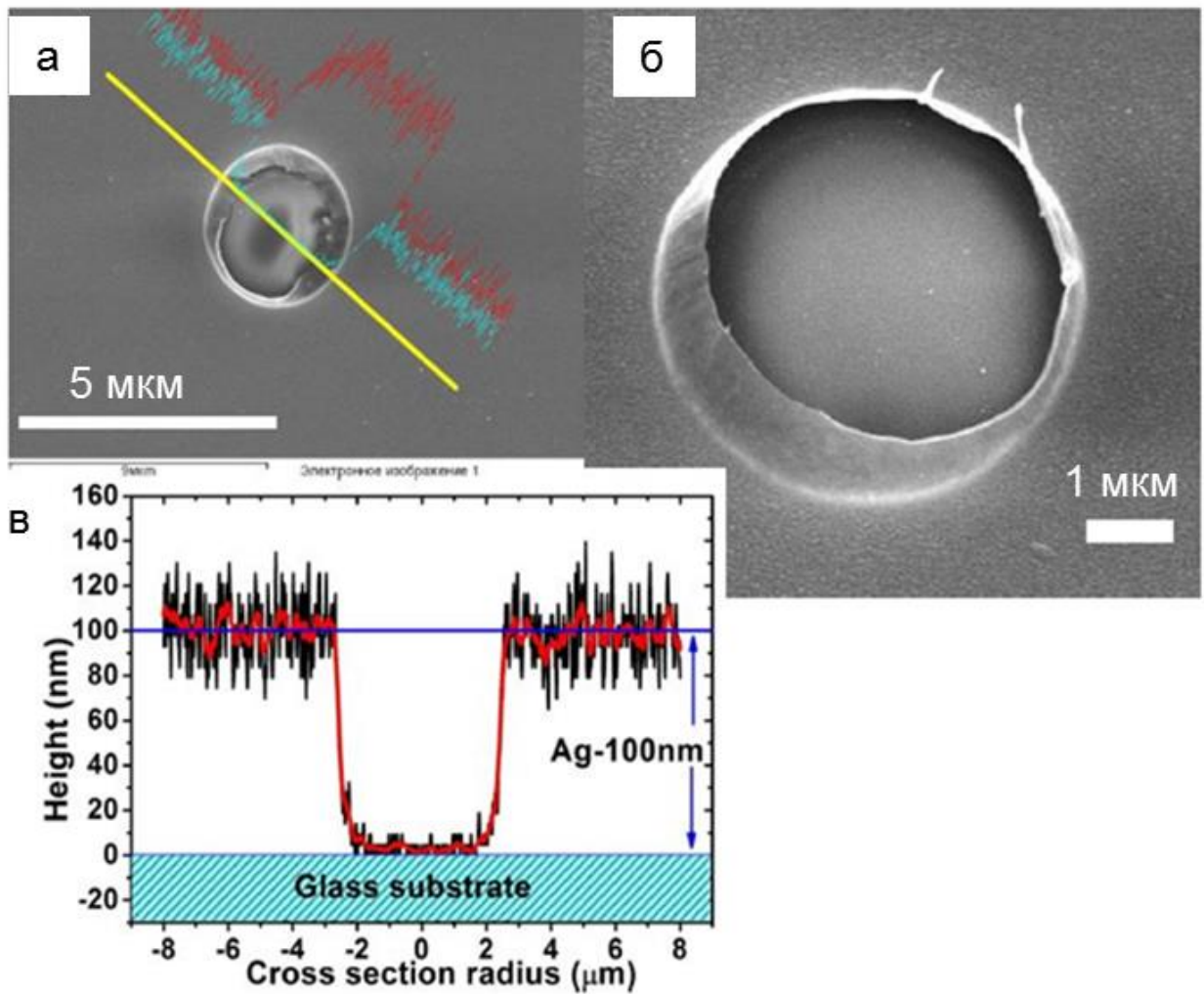


Рисунок 3.14. (а) СЭМ-изображение структуры (вид сверху) с желтой прямой и цветными - красной и голубой - кривыми, показывающими направление сечения и соответствующие ненормированные профили ЭДРС-сигнала для кремния и серебра (метка 9 мкм), 1.05 Дж/см^2 . (б) СЭМ-изображение до ЭДРС-анализа (метка 1 мкм, вид под углом обзора 30°). (в) Нормированный радиальный профиль M для серебра.

Молекулярно-динамическое моделирование (МД) формирования микро- и наноструктур на серебряной пленке было проведено нашими коллегами из ИТФ им. Л.Д. Ландау Иногамовым Н.А. и Жаховским В.В. Для описания процессов, инициированных лазером, была создана физическая модель, с методикой расчетов можно ознакомиться в работе [106]. Параметры расчетов были подобраны таким образом, чтобы соответствовать трем ситуациям (рисунки 3.12, 3.13 и 3.14),

результат представлен на рисунке 3.15. Видно, что морфология расчетных структур повторяет экспериментальные данные.

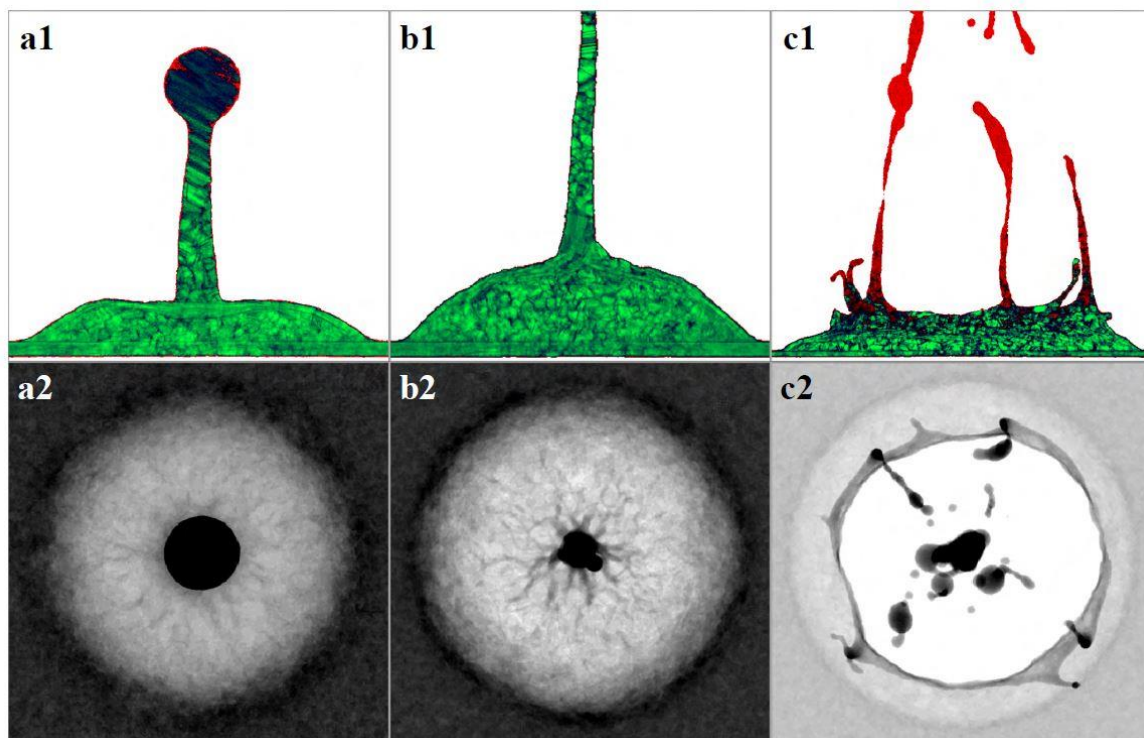


Рисунок 3.15. Результаты численного моделирования эксперимента. Показано распределение параметра атомного порядка, характеризующего кристаллическое (зеленый цвет) или жидкое (красный цвет) состояние металла. В расчетах представлена пленка золота. Верхняя группа представляет собой вид сбоку на морфологию, близкую к финальной. Нижняя группа отвечает за распределение вещества вдоль поверхности подложки, т.е. вид сверху.

3.5. Выводы

Таким образом, экспериментальные исследования позволили установить основные механизмы формирования микро – и нанорельефа на поверхности тонких металлических пленок при воздействии одиночных отсросфокусированных лазерных импульсов. Нелокальные абляционные эффекты, связанные с наносекундной латеральной теплопроводностью и дальнедействующим нагревом пленки тормозным излучением плазмы (или даже ее ударно-волновым

воздействием) оказывают значительное влияние на морфологию конечных структур.

Также в ходе экспериментов наблюдалась аномальная пропускная способность фемтосекундных лазерных импульсов при прохождении через серебряные пленки разной толщины, которая связана с температурой электронов и температурой решетки.

Для количественной оценки пространственного перемещения материала при фемтосекундной одноимпульсной абляции серебряной пленки толщиной 100 нм впервые использован метод энергодисперсионной рентгеновской микроспектроскопии, позволивший определить массовые доли удаленного и перераспределенного материала в процессе формирования нанопичков.

Глава 4. Фемтосекундное лазерное формирование микро- и наноструктур на металлических пленках и их применения.

4.1. Мультипучковая импульсная фемтосекундная лазерная печать сложным распределением интенсивности на поверхности металлических пленок

Как уже было отмечено ранее, прямая лазерная печать микро- и нанорельефа на поверхности тонких металлических пленок является более высокопроизводительным методом модификация поверхностей ввиду использования лазерных систем с МГц-частотой следования импульсов. Формирование больших массивов периодических структур, в которых ключевыми элементами являются различного рода микро- и наноотверстия, наноострия, микроконусы [1-8], становится приоритетной целью современных исследований. При этом эффективность лазерного структурирования и структурная сложность дополнительно усиливаются путем мультиплексирования и формирования луча, как правило, с пространственными модуляторами света или дифракционными оптическими элементами (ДОЭ) [107-109]. Сложные - многократные или даже хиральные одно- или простые многоэлементные наноструктуры могут быть созданы с использованием современных систем ДОЭ. В таких высокопроизводительных лазерных нано- и микро режимах структурирования широкомасштабные (порядка миллиметров) лабораторные образцы, например, нано- и микроструктурированные чувствительные субстраты для поверхностно-усиленной спектроскопии видимого диапазона, поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресценции, спектроскопии поглощения по ИК-спектру (ГИПС), что позволяет, по сравнению с микро-масштабными поверхностно-ориентированными чувствительными поверхностями, более отчетливые Ми-резонансы, макро-спектральный осмотр образцов с лучшими статистическими параметрами, более легкое осаждение химического или биологического анализа и манипуляции с образцами. Более того,

ДОО-структурированные лазерные пучки позволяют осуществлять более сложные взаимодействия с образцами, структурированными на нано-и микроуровнях.

Трансмиссивные ДОО были изготовлены в Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева (Самарский университет) с помощью фотолитографии на поверхности пластин из плавленого кварца толщиной 2 мм (рисунок 4.1 (а)) с использованием плазменного травления в качестве пост-обработки для получения секторальных ниспадающих ступеней с высотой рельефа $h = 560 \pm 10$ нм и углом наклона боковой стенки 5 ± 1 градуса, и способны создавать π -фазовые сдвиги при длине волны 532 нм [109]. Для проверки качества была проведена высокоточная трехмерная оптическая профилометрия (NewView 7300, Zygo, вертикальное разрешение $<0,1$ нм, поперечное разрешение 0.36 мкм), которая указала на равномерное распределение по высоте для всех изготовленных ДОО (рисунок 4.1), с небольшим и очень сильно разрушающимся центральным порядком для 20 и 100-секторных ДОО соответственно (см. рисунок 4.1 (в), (г)).

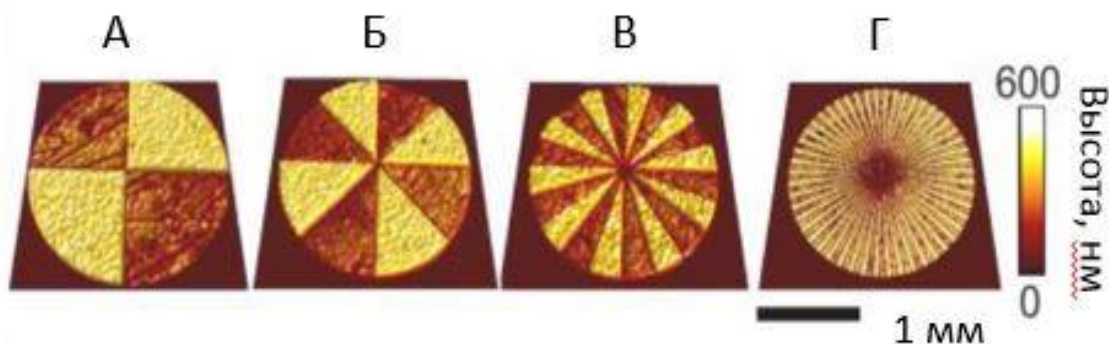


Рисунок 4.1 – Различные мультисекторные дифракционные оптические элементы с диаметром 4 мм. Шкала справа показывает высоту рельефа (оптическая профилометрия).

Затем была проведена прямая оптическая характеристика распределения мощности многолучевого излучения (выполнено в ИАПУ ДВО РАН). Гауссовский пучок с пинхол-фильтрацией от непрерывного лазера (85-GCB-020, Melles Griot, $\lambda = 532$ нм), проходя через призму Глана-Тейлора (GT15, ThorLabs, $\lambda = 350-700$ нм),

регулируемый расширитель пучка (набор из двух линз с фокусными расстояниями $f_1 = 40$ мм и $f_2 = 150$ мм), и ДОЭ, фокусировался объективом микроскопа (x50 Нирох, NA = 0.6). Другой объектив микроскопа (x50, Nikon, NA = 0.6) был использован для создания изображений распределения интенсивности в фокальной плоскости ДОЭ с помощью 6000x4000 пикселей), перемещаясь для сканирования фокальную плоскость системы (см. рисунок 4.2, верхний ряд).

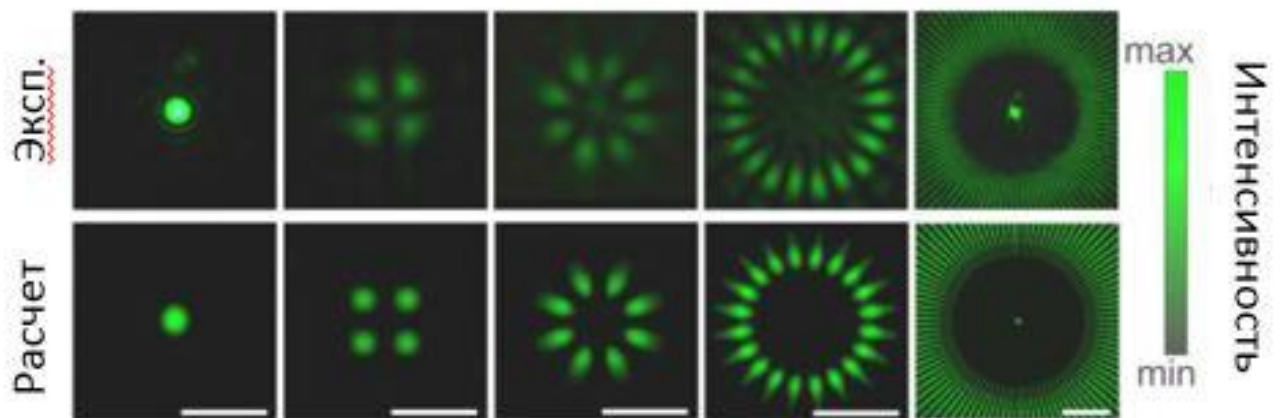


Рисунок 4.2. Распределение интенсивности в фокальной плоскости при NA=0.3 для 4, 8, 20 и 100 ДОЭ. Верхний ряд – измеренные, нижний – данные теоретических расчетов для гауссового пучка диаметром 4 мм и при длине волны 532 нм. Масштабная метка 10 мкм. Слева представлено сравнение двух гауссовых пучков.

Соответствующие теоретические расчеты, основанные на дебаевском приближении [110], использовались для моделирования выходных распределений интенсивности ДОЭ и определения дополнительных оптических свойств, обсуждаемых ниже. Известно, что m -секторный ДОЭ можно рассматривать как спиральную фазовую пластинку, квантованную на два фазовых уровня - 0 и π радиан. Таким образом, в параксиальном случае ($\cos\theta \approx 1$, $\sin\theta \approx 0$) генерируемое распределение интенсивности дальнего поля представляет собой суперпозицию оптических вихревых пучков с противоположными топологическими зарядами $+m/2$ и $-m/2$. Здесь для применяемых в нашей работе ДОЭ расчеты выполнены коллегами из Самарского университета (сотрудниками Порфирьевым А.П. и

Хониной С.Н.), которые использовали значения $m_1 = -m_2 = 2, 4, 10, 50$. Более подробное описание моделирования можно найти в работе [110].

При экспериментальной характеристике, выполненной в ИАПУ ДВО РАН (Кучмижак А.А., Витрик О.Б., Кульчин Ю.Н., Сюбаев С.А.), изготовленных ДОЭ, измеренные распределения интенсивности в фокальной плоскости для ДОЭ с 4, 8 и 20 секторами, представляющие собой расположенные по окружности серии дифракционно-ограниченных пятен (рисунок 4.1 (а) - (г)) с эллиптичностью, увеличивающейся с ростом количества секторов, продемонстрировали хорошее согласие с расчетными распределениями, за исключением 100-секторного ДОЭ, который показал интенсивный нулевой порядок, вызванный поврежденной центральной частью (рисунок 4.1 (г)). Важно отметить, что туннельный эффект интенсивности лазера в нулевом порядке, возникающий тогда, когда размер падающего лазерного луча превышает размеры ДОЭ, можно использовать для точной настройки распределений выходной интенсивности в центральной симметричной ДОЭ-сгенерированной структуре путем изменения входного диаметра гауссова луча. Это иллюстрируется, например, серией измеренных и смоделированных распределений интенсивности в фокальной плоскости, образованных ДОЭ с 20 секторами (рисунок 4.3).

Следовательно, постепенное увеличение интенсивности пучка нулевого порядка от уровня нулевой интенсивности к более высокой может быть достигнуто за счет роста входного диаметра гауссового пучка D от начального значения $D \approx 4$ мм до 6.7 мм. Некоторое несоответствие между вычисленными и экспериментальными результатами, показывающими немного отличающийся размер пятна нулевого порядка, можно отнести к поврежденным центральным структурам для этого ДОЭ. Кроме того, при фиксированном диаметре гауссова пучка $D = 4$ мм и постепенном изменении длины волны зондирующего лазера (NT252, EKSPLA), изготовленные ДОЭ продемонстрировали стабильные распределения выходной интенсивности с минимальными искажениями в широком спектральном диапазоне 470-650 нм (рисунок 4.3 (б)).

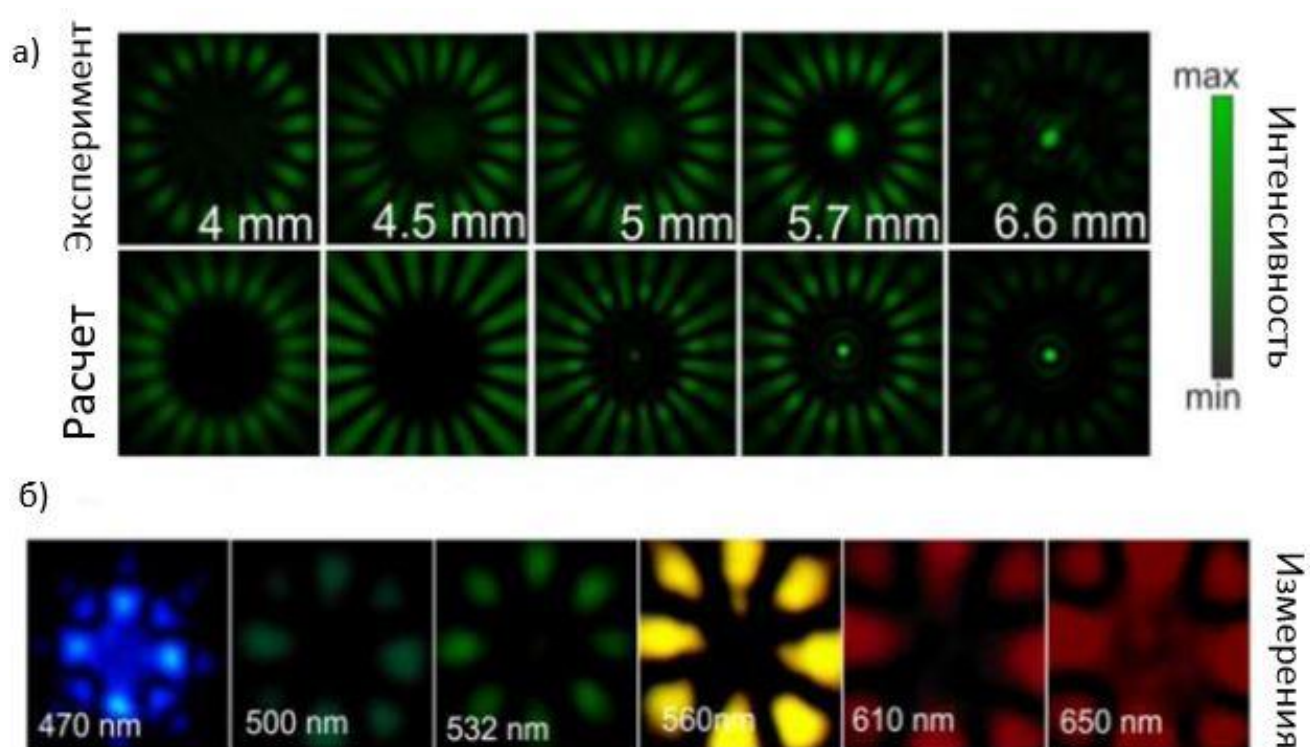


Рисунок 4.3 – а) Экспериментальные и теоретические распределения интенсивности в фокальной плоскости 20-секторного ДОЭ для гауссового пучка на длине волны 532 нм и различных значениях диаметра пучка D . Визуализация появления и усиления нулевого порядка с ростом D . б) Измеренное распределение интенсивности в фокальной плоскости 8-секторного ДОЭ с диаметром гауссового пучка 4 мм при различных длинах волн.

Эффективность мультиплексирования в спектральном диапазоне 500-600 нм была измерена и составила более чем 70% для ДОЭ 4, 8 и 20 секторов, что указывает на возможность мультиплексирования пучков импульсных лазеров высокой мощности и объясняет высокий порог повреждения, высокую оптическую прозрачность ДОЭ на основе плавленого кварца.

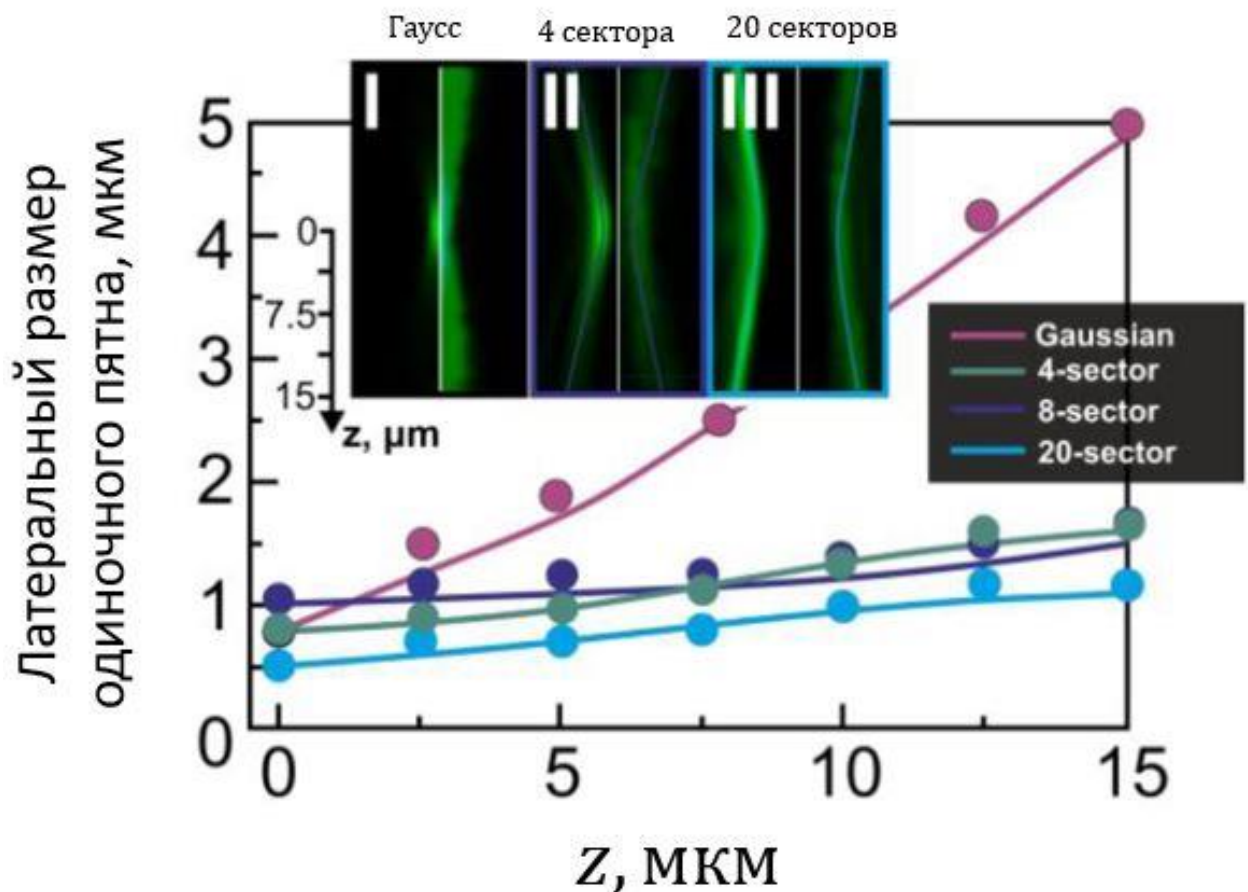


Рисунок 4.4 – Расчетные (линии) и измеренные (круги) изменения характерного поперечного размера (полуширина на полувысоте светового пятна вдоль радиальной координаты) по сравнению с осевым смещением Z от фокальной ($Z = 0$) плоскости для начального и мультиплексированного пучков. Точки соответствуют 4-, 8- и 20-секторным ДОЭ. На вставке сравнительная вертикальная серия (вид сбоку) соответствующей вычисленной (левая часть каждого изображения) и измеренная (правая часть) продольная вариация интенсивности по фокусу в диапазоне $-15 - 15$ мкм, что свидетельствует о более низкой расходимости мультиплексированных пучков.

Наконец, еще одной замечательной особенностью пучков, генерируемых при помощи ДОЭ, является их увеличенная эффективная фокальная глубина по сравнению с обычным гауссовым пучком, сфокусированным при тех же условиях. Сравнение расчетных и экспериментально измеренных распределений интенсивности (рисунок 4.4) показывает, что размер сфокусированного гауссова

пучка возрастает значительно быстрее по сравнению с ДОЭ-структурами (см., например, соответствующие радиусы пучка при $Z \approx 15$ мкм), потенциально обеспечивая надежную фокусировку с высоким NA в процессе лазерного структурирования с помощью мультиплексированных лазерных лучей.

Далее, 4-секторные мультиплексированные с помощью DOE одиночные импульсы нс-лазера с четырьмя пятнами интенсивности, расположенными по окружности, были сфокусированы линзой $NA = 0.65$, создавая одиночные центральные симметричные пятна абляции. Внутри каждого пятна расплавленный материал локализуется потоком по центру структуры что в дальнейшем при кристаллизации образует микрострую размер которой увеличивается с ростом энергии падающего импульса (рисунок 4.5 (а)) и, наконец, создает круглое сквозное отверстие при энергии импульса, превышающей 0.24 мкДж. Отдельные пятна в структуре не могут быть разрешены даже при минимальной почти пороговой энергии импульса 0.05 мкДж (см. первое изображение СЭМ на рисунке 4.3 (а)).

Все вышесказанное указывает на то, что симметричное распределение в виде четырех пятен в фокальной плоскости и соответствующие им источники тепла при нагреве поверхности образца, эволюционируют на более длительном (суб) наносекундном временном масштабе абляции посредством полного перекрытия (фокусировки) соответствующих расходящихся тепловых волн – и даже в центре, который был пустым в картине распределения (рисунок 4.2 (а)), хотя такие волны, как ожидается, должны монотонно расходиться по периферии. Это приводит к одной единственной области расплава с центральным распределением температуры, преобразующим термокапиллярные потоки в микроструи.

Мы проверили эту гипотезу, облучив ту же самую пленку аналогичным 4-точечным лучом, мультиплексированным 4-секторным ДОЭ и сфокусированным линзой меньшей NA ($NA = 0.3$), получая 4 отдельных поверхностных пятна. Аналогично, облучение наносекундным лазером пленки с помощью 8-точечного пучка (выполнено Кучмижаком А.А., Порфирьевым А.П.), сфокусированного при $NA = 0.3$ (рисунок 4.5 (б)), показывает появление отдельных пятен в рисунках при

низких, околопороговых значениях энергии импульса. В этом случае четыре отдельных интенсивности лазера и соответствующие температурные максимумы приводят к четырем отдельным пятнам накопления термокапиллярного расплава.

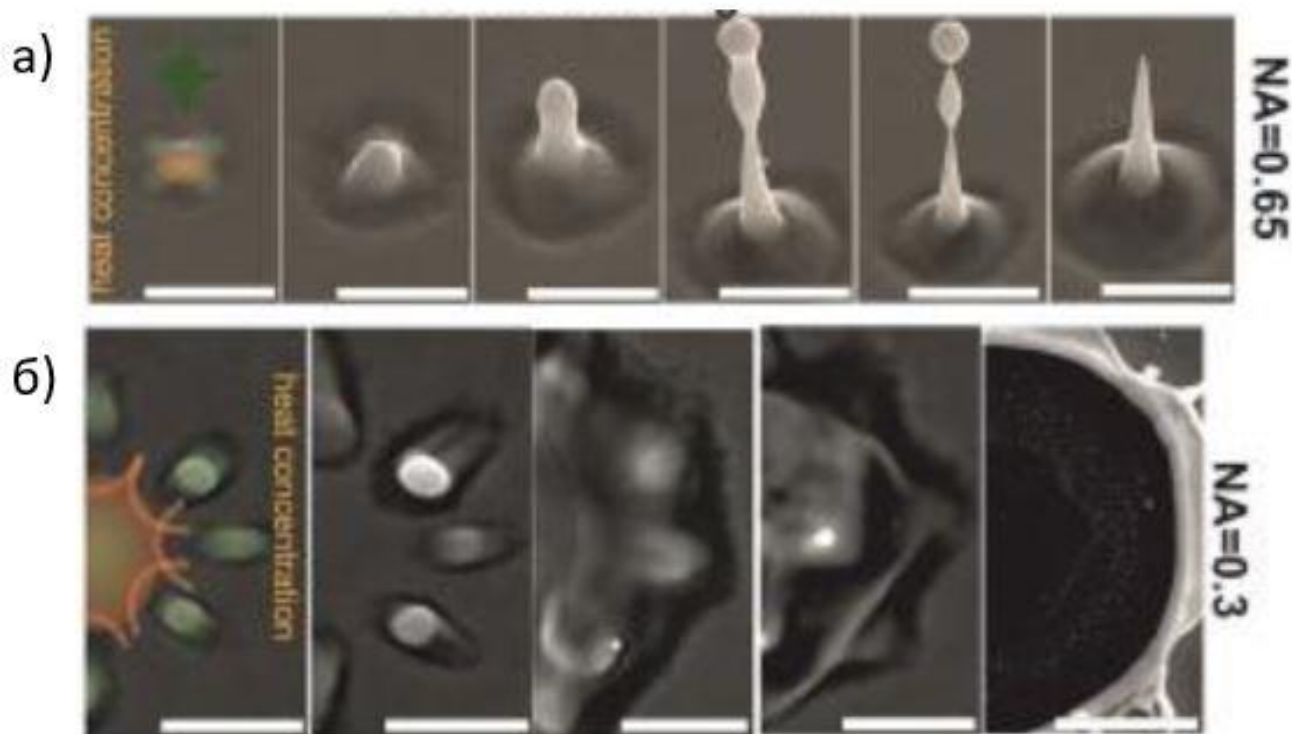


Рисунок 4.5 – а) СЭМ-изображение под углом наклона 40° одноимпульсного наносекундного лазерного отпечатка на поверхности 500-нм серебряной пленки с возрастающей (слева направо) энергией импульсов $E = 0.005; 0.063; 0.085; 0.115; 0.13$ и 0.15 мкДж и числовой апертурой $NA=0.65$ для 4-секторного мультиплексора. б) СЭМ-изображения с видом сверху для одноимпульсной абляции с похожим лазерным пучком с энергиями $0.25; 0.3; 0.45; 0.6;$ и 0.9 мкДж сфокусированными объективом с числовой апертурой $NA=0.3$. Размерные метки на рисунках а) и б) соответствуют 4 мкм. Оранжевая область схематично изображает эффект тепловых волн, фокусированных мультиплексными тепловыми источниками.

Однако, поскольку чистая центральная часть быстро уменьшается по сравнению с увеличивающейся энергией (рисунок 4.5 (б)) из-за расширения и перекрытия кратных симметрично расположенных тепловых волн, это, в конечном

итоге, приводит к круговому сквозному отверстию микронного размера. Напротив, общий размер пятна, представленный на периферии расходящимися тепловыми волнами от каждого мультиплексированного оптического пятна, увеличивается по сравнению с энергией импульса медленнее из-за более слабого периферического перекрытия расходящихся тепловых волн.

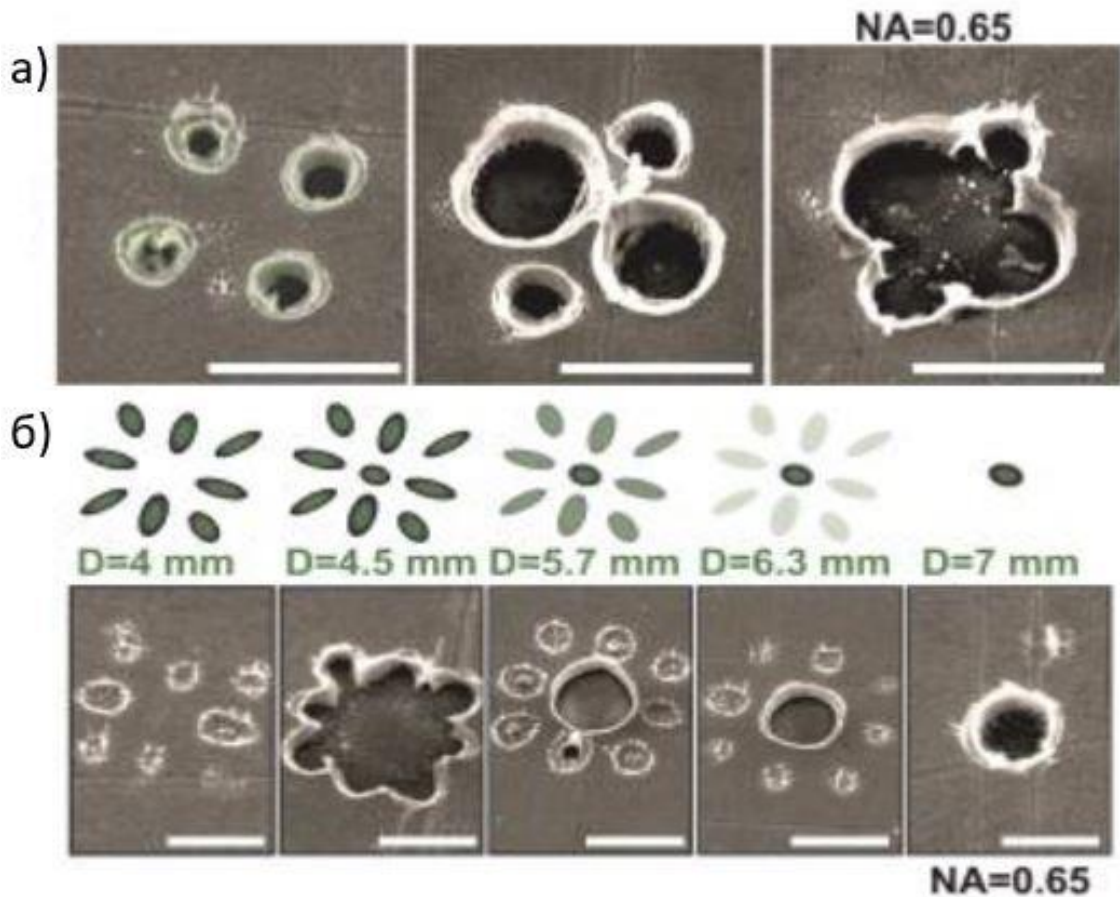


Рисунок 4.6 – а) СЭМ изображения (вид сбоку) под углом наклона 30° серии рисунков, полученных при помощи 4-секторного мультиплекса импульсами фемтосекундной длительности при $NA = 0.65$ и возрастающими энергиями 0.4, 0.68 и 1.2 мкДж. Небольшая астигматическая асимметрия рисунков обусловлена небольшой дефокусировкой. б) Аналогичные СЭМ-изображения для 8-секторного ДОО с переменным диаметром D пучка фемтосекундного лазера при $NA = 0.65$ и $E = 0.65, 1.4, 1.4, 1.4, 1.9$ мкДж. Распределение интенсивности в каждом случае схематично показано выше каждого СЭМ-изображения. Масштабные метки для а) и б) 2 мкм.

Кроме того, одноимпульсное фемтосекундное лазерное воздействие мультиплексированным 4-лучевым пучком (4-секторное зеркало) на серебряную пленку приводит (с энергиями импульсов ниже 0.4 мкДж) к появлению хорошо разреженной абляционной картины с четырьмя отдельными центрально-симметричными пятнами (рисунок 4.6 (а)). Важно отметить, что такое пространственное разделение четырех абляционных пятен для импульсов фс-лазера (515 нм, 300 фс) сохраняется и при более острой фокусировке ($NA = 0.65$) для определенного диапазона энергий, что совершенно не является обязательным для импульсов нс-лазера, мультиплексированных с помощью ДОЭ и фокусированных в тех же условиях. Однако при более высоких энергиях $E > 0.4$ мкДж пятна латеральной абляции практически сливаются из-за их более сильного перекрытия и сближения соответствующих тепловых волн, что в конечном итоге приводит – с энергией в импульсе около 1.2 мкДж - к поперечному центральному абляционному сквозному отверстию (рисунок 4.6 (а)). Более того, по сравнению с вышеупомянутой нс-абляцией при помощи 4-секторного ДОЭ, максимальная энергия импульсов фс-лазера, необходимая для создания сквозного отверстия примерно в пять раз выше, несмотря на более короткие циклы нагрева и охлаждения, обеспечивая, соответственно, меньшие пятна с термическим воздействием, по-видимому, из-за более высоких потерь для нетепловых выбросов электронов или плазмы и неравновесных тепловых процессов [111].

Аналогичным образом используя 8-секционный ДОЭ и изменяя диаметр D входного фс-лазерного луча с помощью регулируемой апертуры (рисунок 4.6 (б)), была продемонстрирована оптически перестраиваемая центрально-симметричная абляционная нанокартина (рисунок 4.6 (б)). Увеличение диаметра пучка обеспечивает эффективное туннелирование света в пучок нулевого порядка, добавляя дополнительное пятно с переменной интенсивностью точно в центр мультиплексированного оптического рисунка при его плотной фокусировке при $NA = 0.65$. Такая важная оптическая модальность может быть использована в качестве дополнительной степени свободы при реализации сложных паттернов при фс-лазерной абляционной нанообработке.

Одним из способов пространственного управления полями поверхностных плазмонов и формой создаваемого микро- и нанорельефа является использование различной модификации поляризации или распределения интенсивности воздействующего многоимпульсного лазерного излучения. Для таких целей применяют разнообразные преобразователи: поляризационные (фазовые пластинки, радиальная и азимутальная поляризации), амплитудно-фазовые (вихревая модуляция волнового фронта, дифракционно-оптические элементы). С точки зрения нанофотоники наиболее интересным и продвинутом современным применением является взаимодействие лазерных импульсов произвольной заданной геометрии со структурами, поляризационно и спектрально согласованными с плазмонным откликом возбужденного материала или рельефа. Для этой цели на поверхности, например, тонких пленок формируются микро- или наноструктуры, форма которых соответствует распределению интенсивности лазерного паттерна в пучке в процессе записи.

В нашей работе осуществлялась высокопроизводительная лазерная печать регулярных массивов различных сложных резонансных плазмонных или диэлектрических нано- и микроструктур с помощью структурированных импульсов фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 515 нм и длительностью 300 фс для дальнейшего исследования эффективности резонансного согласованного возбуждения микро- и наноэлементов сложной пространственной структуры «зондирующим» лазерным пучком аналогичной формы светового распределения интенсивности. Отметим, что в диссертации рассмотрены только особенности лазерной записи без спектральных исследований. Эффективность взаимодействия структуры и электромагнитного излучения лазера зависит от симметрии конечной структуры. При этом само лазерное возбуждение может иметь различную поляризацию или орбитальный/спиновый момент (оптический вихрь) [104]. Размеры структур фактически определяют положение плазмонных резонансов, а спектр резонансного взаимодействия будет зависеть от согласованности амплитуды/фазы/поляризации поля при записи элемента и возбуждении соответственно.

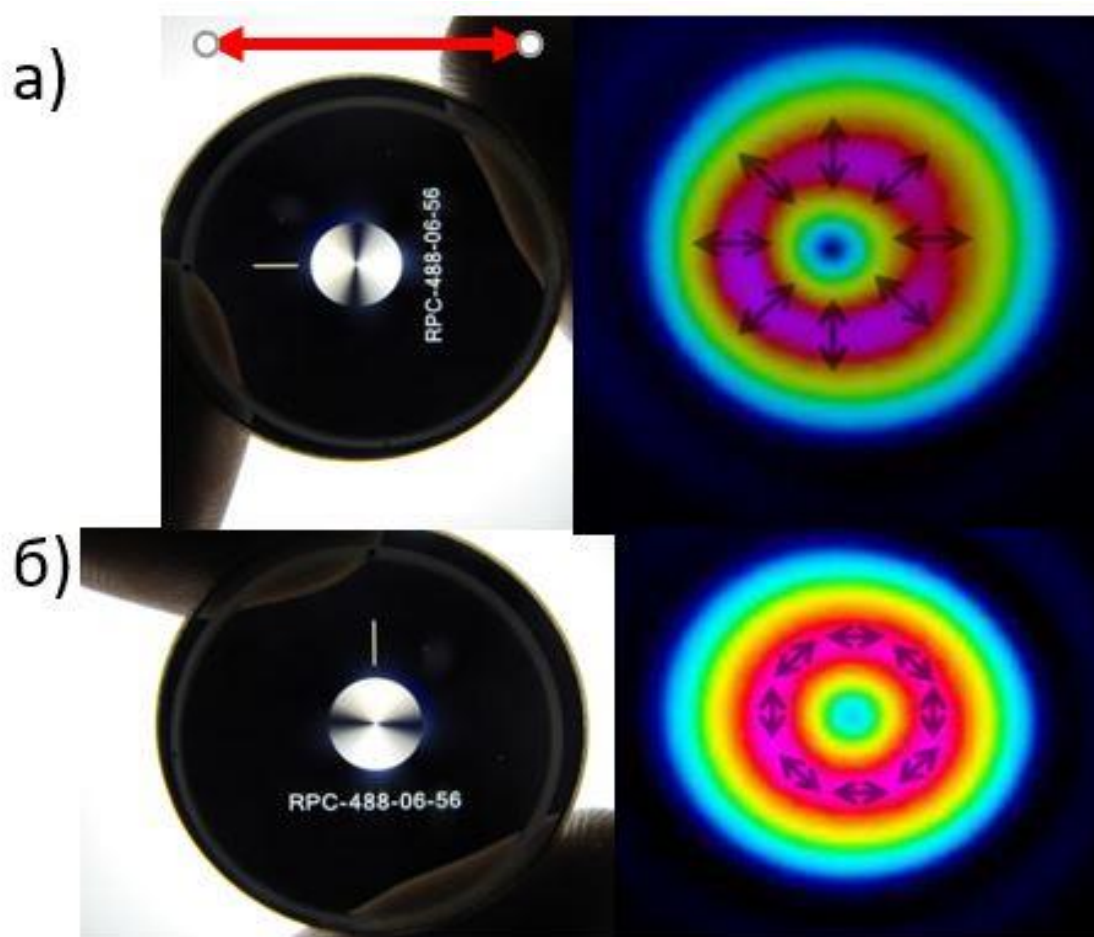


Рисунок 4.7 – Внешний вид S-plate, радиальная (а) и азимутальная (б) поляризация. Красная стрелка указывает направление поляризации падающего лазерного излучения.

Совместно с постепенным развитием нанопотоники появляются новые оптические элементы на основе лазерной печати пространственно-модулированными пучками с точки зрения фазовых и амплитудных волновых фронтов [112]. Соответствующие оптические приспособления уже активно применяются в области создания сложных структур на поверхности вещества [113], для зондирования и возбуждения уже созданных элементов [114]. Одним из универсальных оптических элементов для изменения структуры и фазы лазерного пучка является фазовая волновая s-пластинка или S-plate. С ее помощью создается кольцевое распределение прошедшего лазерного пучка с различной поляризацией, в зависимости от положение оптической оси пластинки относительно поляризации падающего излучения: радиальная или азимутальная (рисунок 4.7). Также

возможно создание вихревого (спирального) распределения с помощью дополнительно установленных четвертьволновых пластинок до и после S-plate.

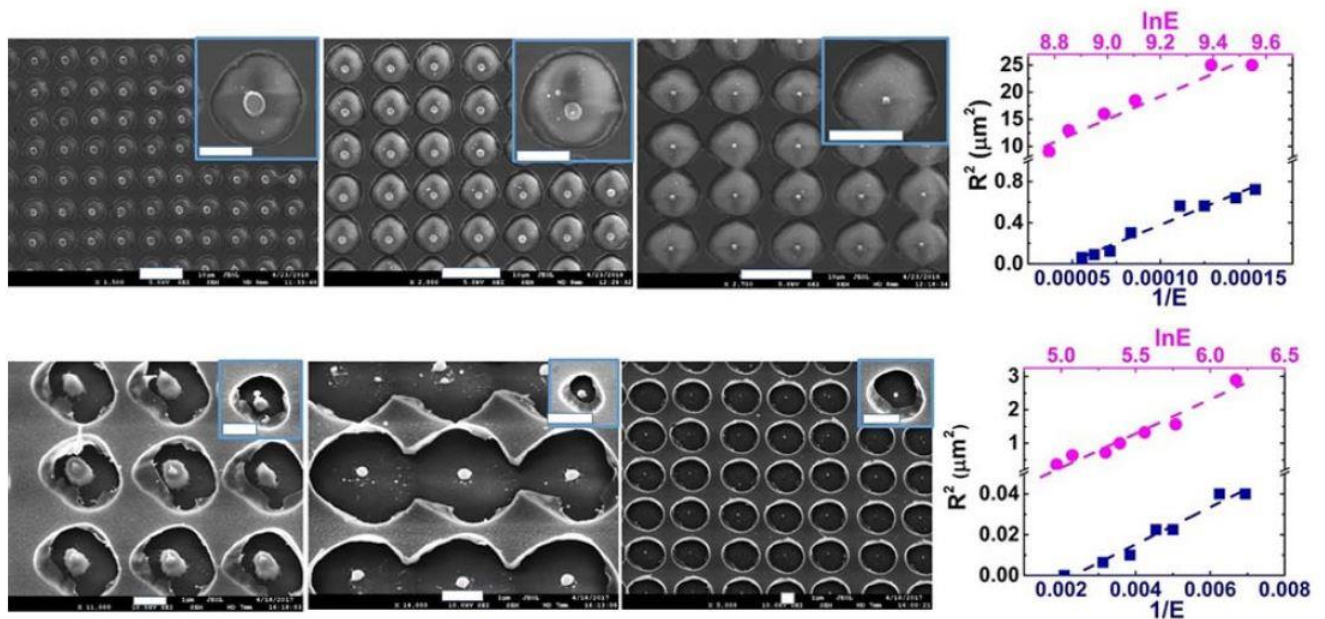


Рисунок 4.8 – СЭМ- изображения массивов микроотверстий (отдельные элементы изображены на вставке), созданных при различных энергиях объективом $NA=0.25$ (верхний ряд, масштабная метка 10 мкм, 5 мкм – на вставке) и $NA=0.65$ (нижний ряд, масштабная метка 1 мкм). Рядом указаны зависимости $R^2 - \ln E$ для определения пятна фокусировки в каждом случае [115].

В наших экспериментах при помощи отработанных методик фемтосекундной лазерной абляции были созданы массивы сложных кольцеобразных структур на поверхности тонкой 50 нм золотой пленки с использованием S-plate и различной поляризацией (азимутальной, радиальной). Массивы представляют собой набор элементов в виде микроотверстия с наночастицей, нанодиском или нанопичком в центре (рисунок 4.8), созданных при острой фокусировке фемтосекундного лазерного излучения объективами $NA=0.25$ и $NA = 0.65$. Для каждого режима создавалось два массива с радиальной и азимутальной поляризацией для дальнейших спектроскопических исследований [115]. Так, например, для микроотверстий с наночастицей внутри, сформированных с радиальной поляризацией лазерных УКИ, эффективность возбуждения люминесценции на

массиве из таких элементов излучением аналогичной поляризации была в несколько раз выше, чем для линейной или радиальной [115].

4.2. Ультрабыстрое лазерное сканирование линейным растром

В данной главе рассмотрено использование остросфокусированных, пространственно-мультиплексированных фемтосекундных (~ 300 фс) лазерных импульсов с частотой повторений порядка 1 МГц для создания на поверхности тонкой плазмонной пленки на стеклянной подложке микроэлементов (микроотверстий) со сверхбыстрой скоростью, приближающейся к 25 млн элементов/с. Для этого исходный пучок мультиплексировался дифракционно-оптическими элементами (ДОЭ) из плавленого кварца в линейные массивы 31, 51 и 101 круглых пятен с энергией в каждом не менее 100 нДж.

Для управления наномасштабным распределением света [116-118], а также сверхчувствительной хемо- или биосенсорике [119-121] часто используются крупномасштабные плазмонные или диэлектрические метаповерхности, состоящие из блоков различных нанопотонных элементов с пространственно изменяющимися оптическими свойствами. Например, относительно недавно в работе [122] были представлены двумерные и полностью диэлектрические метаповерхности, обладающие переменными дискретными по частоте ИК-откликами для обнаружения молекул веществ в малых концентрациях в среднем ИК-диапазоне. Такой подход предлагает путь к созданию сверхчувствительных и миниатюрных инфракрасных сенсоров среднего ИК-диапазона с поверхностным усилением, позволяющий проводить исследования без спектроскопии и сканирования по частотам.

Стандартным и наиболее часто используемыми методами изготовления таких метаповерхностей являются оптическая, электронная или ионно-лучевая литографии (см. Главу 1). В качестве более дешевой и менее затратной альтернативы для изготовления функциональных структур в среднем ИК-диапазоне могут применяться универсальные лазерные методы: многолучевая интерференция [123] и одноимпульсная прямая лазерная печать с быстрой

системой сканирования и позиционирования образца [124], производительность которых значительно улучшится при помощи мультиплексирования лазерного пучка [125,126] дифракционно-оптическими элементами (ДОЭ).

В наших экспериментах ДОЭ были разработаны расчетом их передаточной функции только по фазе с помощью алгоритма Гершберга-Сакстона [127], который хорошо известен и позволяет восстановить неизвестный волновой фронт из известных распределений интенсивности в нескольких плоскостях, например, в плоскости входного зрачка и в фокальной плоскости. Непосредственное изготовление ДОЭ на подложках из плавленого кварца включает в себя технологический процесс фотолитографии с плазменным травлением [110]. Таким образом были получены линейные растры из 31, 51 и 101 световых пятен, расположенных в одну линию (рисунок 4.9). Эффективность составляет 72% для 101-точечного ДОЭ, и 76% для 31-точечного.



Рисунок 4.9. Фазовая картина изготовленных ДОЭ с распределением интенсивности в виде линейного массива из 31, 51 и 101 точки и соответствующие им рассчитанные распределения интенсивности в фокальной плоскости.

В качестве образца для обработки использовалась серебряная пленка толщиной (50 ± 5) нм, напыленная на подложку из ВК-7 в атмосфере аргона. Сканирование лазерного пучка с энергией в импульсе ≤ 5 мкДж, длительностью ~ 300 фс на длине волны 1030 нм и частотой следования импульсов до 2 МГц проводилось с использованием гальваносканера АТЕКО с максимальной скоростью до 7 м/с. Для фокусировки применялся стандартный F-Theta объектив с фокусным расстоянием $f = 100$ мм и широким рабочим полем 100×100 мм², а для

меньших размеров микроотверстий – асферическая линза Thorlabs C240TME-B с числовой апертурой $NA = 0.5$.

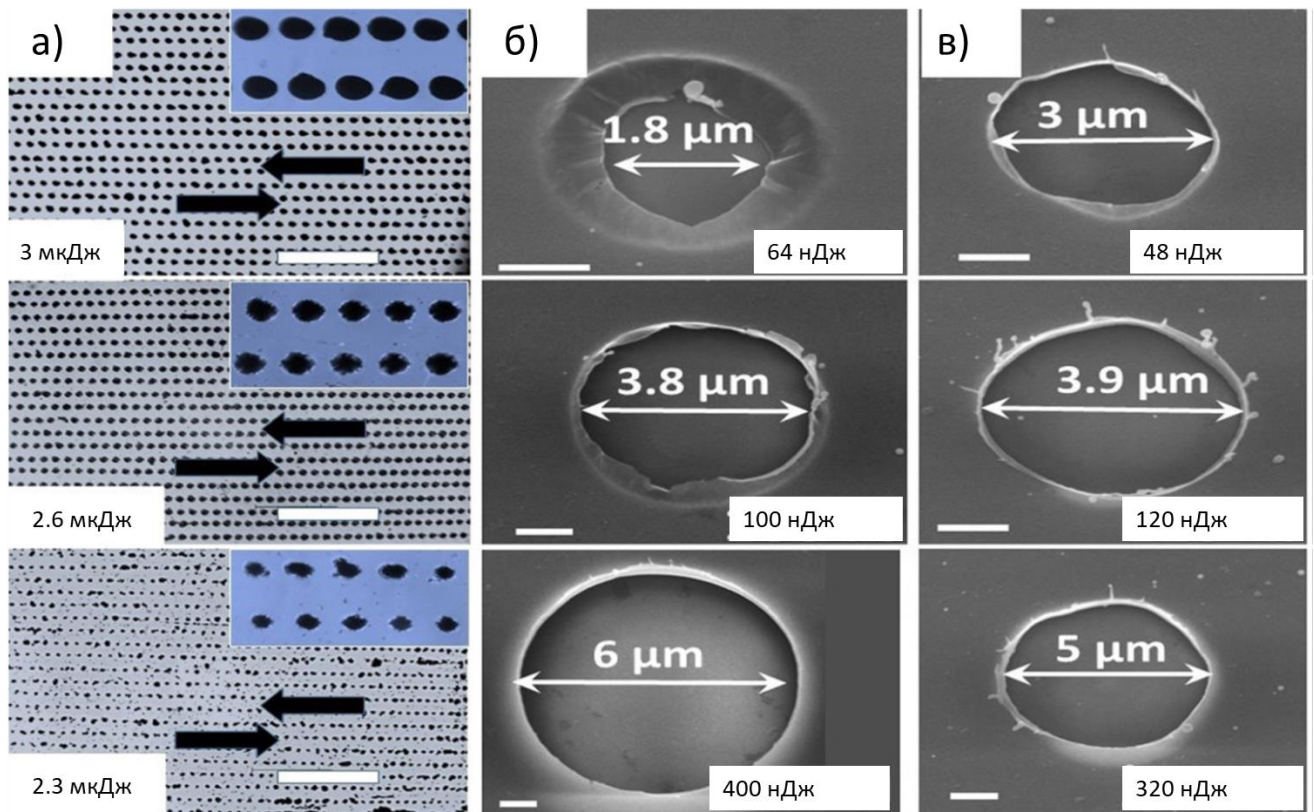


Рисунок 4.10 – (а) Оптические снимки массивов размером $3 \times 3 \text{ мм}^2$ микроотверстий, записанных методом прямой лазерной печати без ДОО со стандартным F-Theta объективом с фокусным расстоянием 100 мм на серебряной пленке с частотой повторения $f = 500 \text{ кГц}$, скоростью сканирования $V = 7 \text{ м/с}$, заполнением 80 лин/мм (расстояние между линиями $\sim 12 \text{ мкм}$) и энергиями лазерных импульсов $E_p = 3 \text{ мкДж}$, 2.6 мкДж и 2.3 мкДж ; (б) и (с) – СЭМ-изображения одноимпульсных микроотверстий на серебряной пленке при различных фокусирующих микрообъективах с $NA = 0.25$ и 0.65 соответственно и энергиями в импульсе, указанными в правом нижнем углу каждого снимка.

Первым делом было проведена тестовая запись микрорельефа на пленке с использованием только длиннофокусного объектива F-Theta без асферической линзы и ДОО с частотой повторений $f = 500 \text{ кГц}$ и варьируемой энергии в импульсе $E_p = 2\text{-}3 \text{ мкДж}$. Общая производительность такого способа записи при не

мультиплексированном пучке ($N = 1$) ограничена частотой f и определяется выражением:

$$P(D(E), V, f, N = 1) = f \text{ для } fD(E) < V, \quad (4.1)$$

которое эффективно представляет ограничение размеров микроотверстий диаметром $D \sim 2 - 6$ мкм (рисунок 4.10 а) с максимально возможной для сканатора скоростью $V = 7$ м/с. Уменьшение энергии немодифицированного гауссового импульса от 3 мкДж до 2.3 мкДж привело к соответствующему логарифмическому уменьшению квадрата диаметра D полученных микроотверстий [$D^2 = w^2 \ln(F/F_{abl})$] при почти в десять раз большей пороговой энергии абляции $F_{abl} \approx 0.3$ Дж/см², что способствует увеличению производительности лазерной печати. С другой стороны, это ограничивает диапазон энергии лазерного импульса, необходимого для мультиплексированного пучка. При достаточно низких энергиях внутри микроотверстий появляются неровные края и области околопороговой неоднородности рельефа микроотверстий (рисунок 4.10 б и в). Однако, данный способ прямой лазерной печати все равно позволил производить запись микроотверстий диаметром $D \sim 7$ мкм в количестве $\sim 5 \times 10^5$ элементов/с в форме квадратных массивов размером 3×3 мм² с поперечным периодом ~ 12 мкм и продольным ~ 14 мкм.

Также при данном размере микроотверстий ($D \sim 7$ мкм) продемонстрирована применимость описанного выше способа для изготовления массивов размером в несколько мм, который ограничивается только частотой следования импульсов $f \leq 2$ МГц и скоростью сканирования гальваносканера $V \leq 7$ м/с. Как правило современные волоконные лазерные системы ультракоротких (фс-пс) импульсов могут работать при частотах повторений 10 МГц и выше [128], а системы многоугольного сканирования (например, полигоны) обеспечивают скорости до 1 км/с [129]. Таким образом, эти системы в совокупности могут обеспечить создание нескольких миллионов элементов в секунду для фотонных устройств и других приложений.

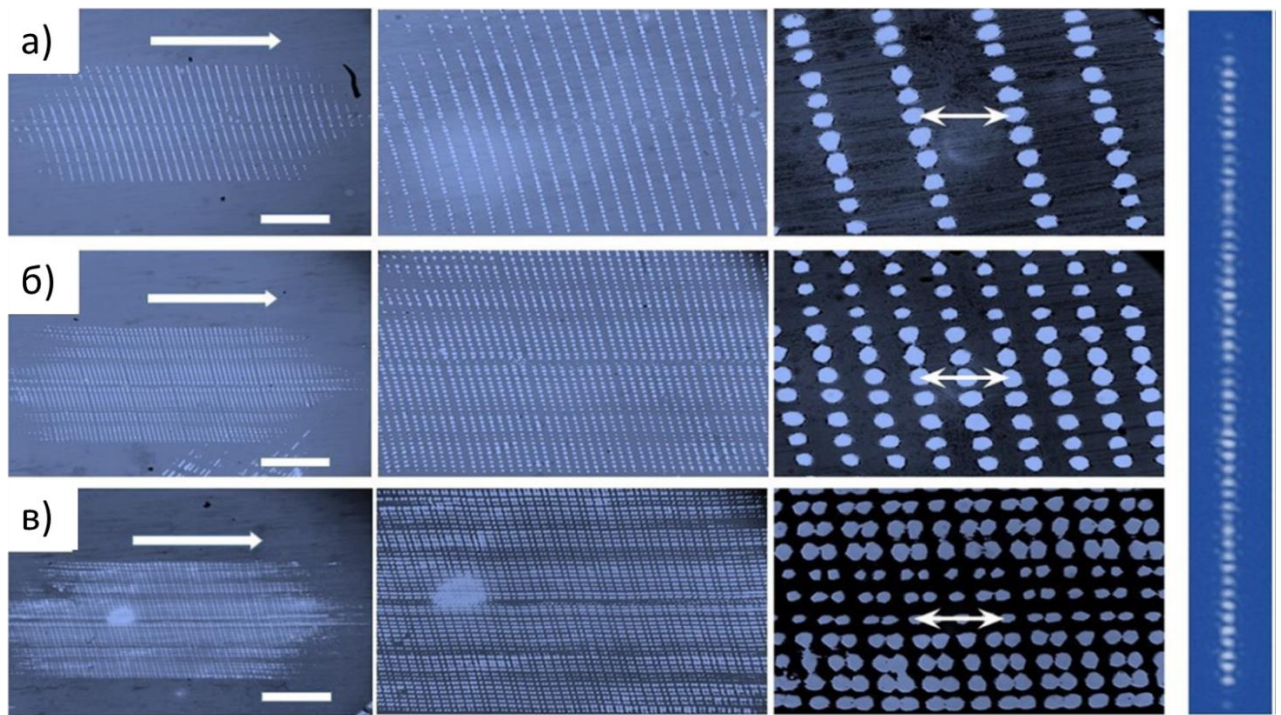


Рисунок 4.11 – Оптические изображения (вид сверху) массивов сквозных микроотверстий в серебряной пленке толщиной $d = 50$ нм при фокусировке асферической линзой $NA = 0.5$ с энергией лазерных импульсов $E_p = 5$ мкДж, скорости сканирования $V = 7$ м/с (направление сканирования указано одиночной стрелкой) и различных частотах повторений $f = 100$ кГц (а), 200 кГц (б) и 500 кГц (в). Масштаб изображений увеличивается слева направо с масштабной меткой 500 мкм (слева) и 70 мкм (двусторонняя стрелка). Справа на вставке распределение интенсивности в фокальной плоскости асферической линзы с ДОЭ $N=51$ элемент.

В нашей работе аналогичные скорости формирования структур (производительность) были достигнуты за счет эффективного мультиплексирования лазерных импульсов с энергией $E_p = 5$ мкДж и острой фокусировке асферической линзой с числовой апертурой $NA = 0.5$. Для определения необходимого «рабочего окна» по энергии предварительно были проведены эксперименты по одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции этой же серебряной пленки для микрообъективов с чуть меньшей ($NA = 0.25$) и чуть большей ($NA=0.65$) числовыми апертурами и энергиями в импульсе ≥ 100 нДж и ≥ 50 нДж в первом и втором случае соответственно (рисунок 4.10 б, в). В

результате, потенциально возможный фактор мультиплексирования ~ 100 был вычислен для измеренных пороговых энергий импульсов ~ 45 нДж ($NA = 0.25$) и ~ 14 нДж ($NA=0.65$) и позволяет получить микроотверстия минимального диаметра для данных условий.

Следующим шагом являлось применение быстрого сканирования мультиплексированным лазерным пучком в найденном общем диапазоне энергий импульсов с ДОЭ $N=31, 51$ и 101 точек, острой фокусировкой с $NA= 0.5$, максимально возможной на нашей системе скорости сканирования $V = 7$ м/с, энергии одного импульса $E_p = 5$ мкДж и переменной частоты повторений в диапазоне $f = 50 - 500$ кГц (рисунок 4.11). При заданном коэффициенте мультиплексирования N , скорости сканирования V и зависящим от энергии размере микроотверстий $D(E)$ переменная частота повторения импульсов f эффективно изменяла производительность формирования микрорельефа в соответствии с выражением:

$$P(D(E), V, f, N) = f \times N \text{ для } fD(E) < V \quad (4.2),$$

которое демонстрирует увеличение производительности по мере роста f и N (в частности, $P \geq 25$ миллионов сквозных отверстий в секунду при $N = 51$ и $f = 500$ кГц) до предела перекрытия $fD(E) \geq V$, соответствующего наложению микроотверстий друг на друга в процессе записи. В используемой нами оптической схеме распределение интенсивности после ДОЭ $N=101$ не полностью заполняло апертуру линзы, а использование ДОЭ $N=31$ привело к почти двукратному снижению производительности. В связи с этим для увеличения скорости формирования лазерных микрорельефов до промышленного уровня $\sim 10^9$ элементов/с необходимо использовать современные волоконно-оптические лазерные системы с высокой частотой повторения ($f \sim 10$ МГц) ультракоротких (фс-пс) импульсов и сверхбыстрые системы многоугольного сканирования ($V \sim 1$ км / с) совместно с высокоэффективным мультиплексированием пучка.

4.3. Выводы

Итак, в настоящей главе рассмотрено применение дифракционно оптических элементов (ДОЭ) для создания сложных отпечатков модифицированного распределения интенсивности на поверхности плазмонных пленок. Показано, что применение ДОЭ – секторных зеркал – увеличивает глубину фокуса при микрообработке за счет интерференции точечных источников тепловых волн, соответствующих горячим областям лазерного воздействия.

Применение фазовых пластинок – S-plate – оправдано с точки зрения формирования плазмонных элементов с наночастицей или наноантенной в центре, а также для селективного по поляризации возбуждения поверхностного резонанса.

Использование мультиплексирования лазерного пучка – ДОЭ N=51 – в совокупности с высокой (до 7 м/с) скорости сканирования и частоты повторений лазерных импульсов до 2 МГц позволяет достичь производительности прямой лазерной печати ГИПС-активных подложек из микроотверстий со скоростью $\sim 25 \times 10^6$ элементов/с.

Заключение

Данная работа посвящена исследованию основных процессов вложения и транспорта энергии фемтосекундных лазерных импульсов для тонких серебряных пленок и последующего абляционного перераспределения расплавленного материала, определяющих конечную морфологию микро- и наноструктур на их поверхности. Такие исследования важны как с фундаментальной (например, уточнение параметров оптического поглощения и объемной плотности вложенной энергии, констант электрон-электронного рассеяния в двухтемпературной стадии возбуждения электронной подсистемы материалов с сильным межзонным поглощением – серебра), так и с практической точки зрения – для высокопроизводительной лазерной записи больших упорядоченных массивов нано- и микроэлементов (метаповерхностей). В рамках подготовки диссертации получены следующие основные результаты:

1) Воздействие фемтосекундных (длительностью ~ 200 фс) лазерных импульсов на длине волны 1030 нм с интенсивностями в диапазоне $\sim 0.1 - 4.2$ ТВт/см² на поверхность серебряных пленок толщиной 40 – 125 нм приводит к монотонному увеличению коэффициента пропускания на порядок величины. Данный эффект объясняется нагреванием электронной подсистемы лазерным излучением, а проведенный в рамках двухтемпературной модели анализ демонстрирует значение константы электрон-электронного рассеяния $K_{ee} = (5.5 \pm 0.5) \text{ эВ}^{-2} \text{ фс}^{-1}$, что значительно превышает другие известные значения этой константы для серебра.

2) При одноимпульсной абляции серебряных пленок различной толщины (30 - 380 нм) остросфокусированными (микрообъективами с числовой апертурой $NA = 0.1 - 0.65$) ультракороткими лазерными импульсами видимого (515 нм) и ближнего ИК-диапазона (1030 нм) с длительностью ~ 300 фс, характерный гауссовский радиус области вложения энергии (абляции) на $\sim 0.5 - 1$ мкм

превышает характерный гауссовский радиус пятна фокусировки $\sim 2 - 3$ мкм вследствие латеральной электронной теплопроводности на момент начала абляции.

3) На основе метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии предложен и применен способ профилометрического измерения радиального распределения массы расплава при одноимпульсной центрально-симметричной абляции металлических пленок фемтосекундными ультракороткими импульсами на длине волны 515 нм (видимый диапазон). С его помощью проведен анализ перераспределения массы расплава серебряной пленки толщиной ~ 100 нм в области фокального пятна и показаны количественные соотношения долей перемещенного и удаленного материала, например, уменьшение толщины пленки в 2 раза с одновременным увеличением в области центрального нанопичка в 5 раз при $F = 0.37$ Дж/см² и частичным выбросом расплава в виде 2-3 нанокпель диаметром ~ 300 нм (массой ~ 2 пг).

4) Для метода прямой лазерной печати на поверхности серебряных пленок реализована высокая скорость записи – до $25 \cdot 10^6$ элементов/с - микроэлементов (микроотверстий диаметром $D = 2 - 6$ мкм и с периодами от 6 до 12 мкм) за счет использования дифракционно-оптического элемента – линейного раstra из $N=51$ микропучков – при скорости сканирования до 7 м/с и частоте следования импульсов $f = 500$ кГц.

Список сокращений и условных обозначений

УКИ	Ультракороткий лазерный импульс
ИК	Инфракрасный
УФ	Ультрафиолетовый
ЭЛЛ	Электронно-лучевая литография
ИЛЛ	Ионно-лучевая литография
НСЛ	Наносферная литография
ФИП	Фокусированный ионный пучок (FIB)
ЛА	Лазерная абляция
ПЭВ	Поверхностная электромагнитная волна
ГКР	Гигантское комбинационное рассеяние света
ГИПС	Гигантское инфракрасное поглощение света
ДТМ	Двухтемпературная модель
BS	Откидное зеркало
RA	Отражающий ослабитель
AC	Автокоррелятор
EM,	Пироэлектрический измеритель мощности
WL	Лампа подсветки
CCD	Камера для визуализации структур
PC	Персональный компьютер
Д	Делитель пучка
ОБ	Фокусирующий микрообъектив
З	Диэлектрическое зеркало
ИЭ	Фотодиодный измеритель энергии
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЭДРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ДОЭ	Дифракционный оптический элемент
МД	Молекулярно-динамическое моделирование

Благодарности

В заключении хочу выразить благодарность моему научному руководителю Ионину Андрею Алексеевичу за помощь и бесценные знания, полученные в процессе подготовки диссертационной работы, за поддержку и понимание в различных жизненных ситуациях.

Выражаю благодарность научному консультанту Кудряшову Сергею Ивановичу за доверие в проведении экспериментальных работ, полезные обсуждения результатов и рекомендации по систематизации и улучшению диссертации. Огромное спасибо Заярному Дмитрию Альбертовичу за переданные технические знания, необходимые для работы со сложным экспериментальным оборудованием, Руденко Андрею Андреевичу – за помощь и наставничество по характеристике образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Отдельная благодарность всем сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории Газовых лазеров и Центра лазерных и нелинейно-оптических технологий ОКРФ ФИАН за поддержку и помощь в проводимых исследованиях.

Выражаю благодарность сотрудникам Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН – Кучмижаку Александру Андреевичу, Витрику Олегу Борисовичу – за совместные работы по лазерной абляции и визуализацию распределений интенсивности дифракционно-оптических элементов; Института теоретической физики им. Л.Д. Ландау – Иногамову Наилу Алимовичу – за проведение моделирования формирования микро- и наноструктур; сотрудникам Самарского Университета – Порфирьеву Алексею Петровичу и Хониной Светлане Николаевне – за теоретические расчеты, изготовление и предоставление дифракционно-оптических элементов. Спасибо соавторам работ – Бежанову Станиславу Георгиевичу, Урюпину Сергею Александровичу, Мигдалу Кириллу Петровичу – за теоретические расчеты в рамках двухтемпературной модели.

Огромная благодарность моей супруге, Даниловой Альбине Рустемовне, и всей моей семье за терпение, заботу, постоянную поддержку и мотивацию.

Список литературы

1. Ebbesen T. W., Genet C. Light in tiny holes // Nature. – 2007. – Т. 445. – №. 4. – С. 39-46.
2. Melentiev, P. N., Konstantinova, T. V., Afanasiev., et al. Single nano-hole as a new effective nonlinear element for third-harmonic generation // Laser Phys. Lett. – 2013. – Т. 10. – №. 7. – С. 075901.
3. Koch, J., Korte, F., Bauer, T., et al. Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2005. – Т. 81. – №. 2. – С. 325-328.
4. Nakata Y., Okada T., Maeda M. Nano-sized hollow bump array generated by single femtosecond laser pulse // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – Т. 42. – №. 12A. – С. L1452.
5. Moening J. P., Georgiev D. G. Formation of conical silicon tips with nanoscale sharpness by localized laser irradiation // J. Appl. Phys. – 2010. – Т. 107. – №. 1. – С. 014307.
6. Pronko, P. P., Dutta, S. K., Squier, et al. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm // Opt. Commun. – 1995. – Т. 114. – №. 1-2. – С. 106-110.
7. Guo, Z., Feng, J., Zhou, K., et al. The formation of different structures in the interaction between a single femtosecond laser pulse and a thin Au film // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2012. – Т. 108. – №. 3. – С. 639-644.
8. Moening J. P., Thanawala S. S., Georgiev D. G. Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2009. – Т. 95. – №. 3. – С. 635-638.
9. Willis D. A., Grosu V. Microdroplet deposition by laser-induced forward transfer // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Т. 86. – №. 24. – С. 244103
10. Banks, D. P., Grivas, C., Mills, J. D., et al. Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti: sapphire laser-induced forward transfer / Appl. Phys. Lett. – 2006. – Т. 89. – №. 19. – С. 193107.

11. Kuznetsov A. I., Koch J., Chichkov B. N. Laser-induced backward transfer of gold nanodroplets // *Opt. Express.* – 2009. – Т. 17. – №. 21. – С. 18820-18825.
12. Sinton D., Gordon R., Brolo A. G. *Microfluid. Nanofluid.* 4, 107 (2008).
13. Gordon, R., Brolo, A. G., Sinton, D., et al. Optical properties of hole-arrays in metal films // *Laser and Photonics Rev.* – 2010. – Т. 4. – С. 311-335.
14. Neubrech, F., Pucci, A., Cornelius, T. W., et al. Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Т. 101. – №. 15. – С. 157403.
15. Kuchmizhak, A., Gurbatov, S., Nepomniaschiy, A., et al. Hydrodynamic instabilities of thin Au/Pd alloy film induced by tightly focused femtosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Т. 337. – С. 224-229.
16. Nakata Y., Miyanaga N., Okada T. Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Т. 253. – №. 15. – С. 6555-6557.
17. Kuznetsov A. V., Nield, D. A. Natural convective boundary-layer flow of a nanofluid past a vertical plate // *Int. J. Therm. Sci.* – 2010. – Т. 49. – №. 2. – С. 243-247.
18. Иногамов Н. А., Жаховский В. В. Формирование наноразмерных струек и капель ультракоротким лазерным импульсом при фокусировке на дифракционном пределе // *Письма в ЖЭТФ* – 2014. – Т. 100. – №. 1. – С. 6-12.
19. Петров Ю. В., Иногамов Н. А., Мигдал К. П. Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 97. – №. 1. – С. 24-31
20. Иногамов, Н. А., Петров, Ю. В., Хохлов, В. А., & Жаховский, В. В. Лазерная абляция: физические представления и приложения (обзор) // *ТВТ* – 2020. – Т. 58. – №. 4. – С. 689-706.
21. Bezhanov S. G., Kanavin A. P., Uryupin S. A. Determination of frequencies of electron-electron collisions in aluminum heated by a femtosecond laser pulse // *Optics and Spectroscopy.* – 2013. – Т. 114. – №. 3. – С. 384-389

22. Groeneveld R. H. M., Sprik R., Lagendijk A. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au // *Phys. Rev. B.* – 1995. – T. 51. – №. 17. – C. 11433
23. Pines D. *Theory of Quantum Liquids: Normal Fermi Liquids.* – CRC Press, 2018.
24. Bauer M., Marienfeld A., Aeschlimann M. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission // *Prog. Surf. Sci.* – 2015. – T. 90. – №. 3. – C. 319-376.
25. Groeneveld R. H. M., Sprik R., Lagendijk A. Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – T. 45. – №. 9. – C. 5079.
26. Aeschlimann M. et al. Ultrafast spin-dependent electron dynamics in fcc Co // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – T. 79. – №. 25. – C. 5158.
27. Schönhense G., Siegmann H. C. Transmission of electrons through ferromagnetic material and applications to detection of electron spin polarization // *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* – 1993. – T. 505. – №. 5. – C. 465-474.
28. Petrov Y. V. et al. Reflectance of thin silver film on the glass substrate at the interaction with femtosecond laser pulses // *J. Phys.: Conf. Ser.* – IOP Publishing, 2016. – T. 774. – №. 1. – C. 012099.
29. Hajiaboli A. R. et al. Optical properties of thick metal nanohole arrays fabricated by electron-beam and nanosphere lithography // *Phys. Status Solidi A.* – 2009. – T. 206. – №. 5. – C. 976-979.
30. Murray-Méthot M. P., Ratel M., Masson J. F. Optical properties of Au, Ag, and bimetallic Au on Ag nanohole arrays // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – T. 114. – №. 18. – C. 8268-8275.
31. Haynes C. L., Van Duyne R. P. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – T. 105. – №. 24. – C. 5599-5611.

32. Hulteen J. C., Young M. A., Van Duyne R. P. Surface-enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS) on Ag film over nanosphere (FON) electrodes: surface symmetry of centrosymmetric adsorbates // *Langmuir*. – 2006. – Т. 22. – №. 25. – С. 10354-10364.

33. Im H. et al. High-throughput fabrication of plasmonic nanohole array sensors for label-free kinetic biosensing // 15th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences 2011, MicroTAS 2011. – 2011. – С. 416-418.

34. Wang Q. et al. Enhanced optical transmission through metal films with rotation-symmetrical hole arrays // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Т. 87. – №. 9. – С. 091105.

35. Евстапов А. А. и др. Метод сфокусированного ионного пучка при формировании наноразмерных структур в микрофлюидных чипах // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 37. – №. 20. – С. 32-40.

36. Breech F., Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby maser // *Appl. Spectrosc.* – 1962. – Т. 16. – №. 59. – С. 1.

37. Emel'yanov V. I., Seval'nev D. M. Defect-deformational Kuramoto-Sivashinsky equation and formation of surface nano- and microstructures under the laser and ion-beam irradiation // *Laser Phys.* – 2011. – Т. 21. – №. 3. – С. 566-575.

38. Bernoff A. J., Bertozzi A. L. Singularities in a modified Kuramoto-Sivashinsky equation describing interface motion for phase transition // *Phys. D (Amsterdam, Neth.)* – 1995. – Т. 85. – №. 3. – С. 375-404.

39. Kulchin Y. N. et al. Formation of nanobumps and nanoholes in thin metal films by strongly focused nanosecond laser pulses // *ЖЭТФ* – 2014. – Т. 119. – №. 1. – С. 15-23.

40. Ivanov D. S. et al. The mechanism of nanobump formation in femtosecond pulse laser nanostructuring of thin metal films // *Appl. Phys. A*. – 2008. – Т. 92. – №. 4. – С. 791-796.

41. Ионин А. А. и др. Термическое плавление и абляция поверхности кремния фемтосекундным лазерным излучением // *ЖЭТФ*. – 2013. – Т. 143. – №. 3. – С. 403.

42. Demaske B. J. et al. Ablation and spallation of gold films irradiated by ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Т. 82. – №. 6. – С. 064113.

43. Shepelev V. V. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* – IOP Publishing, 2019. – Т. 1147. – №. 1. – С. 012065.

44. Шепелев В. В., Иногамов Н. А., Фортова С. В. Механизмы лазерного пробивания тонких металлических пленок // Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛАПЛАЗ-2019. – 2019. – С. 356-357.

45. Ashitkov S. I. et al. The behavior of iron under ultrafast shock loading driven by a femtosecond laser // AIP Conf. Proc. – AIP Publishing LLC, 2017. – Т. 1793. – №. 1. – С. 100035.

46. Иногамов Н. А. и др. О нанототколе после воздействия ультракороткого лазерного импульса // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – №. 1. – С. 5.

47. Анисимов С. И. и др. Разрушение твердой пленки в результате действия ультракороткого лазерного импульса // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т. 77. – №. 11. – С. 731-736.

48. Komarov P. S. et al. Experimental and theoretical study of Al plasma under femtosecond laser pulses // J. Phys. A. – 2009. – Т. 42. – №. 21. – С. 214057.

49. Agranat M. B. et al. Formation of absorbing heterogeneous plasma layer by femtosecond laser-induced melting and ablation of silicon // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2009. – Т. 94. – №. 4. – С. 879-887.

50. Burrow G. M., Gaylord T. K. Multi-beam interference advances and applications: nano-electronics, photonic crystals, metamaterials, subwavelength structures, optical trapping, and biomedical structures // Micromachines. – 2011. – Т. 2. – №. 2. – С. 221-257.

51. Correa D. S. et al. Ultrafast laser pulses for structuring materials at micro/nano scale: From waveguides to superhydrophobic surfaces // Photonics. – Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. – Т. 4. – №. 1. – С. 8.

52. Kuang Z. et al. Fast parallel diffractive multi-beam femtosecond laser surface micro-structuring // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Т. 255. – №. 13-14. – С. 6582-6588..

53. Kuchmizhak A. et al. On-fly femtosecond-laser fabrication of self-organized plasmonic nanotextures for chemo-and biosensing applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 37. – С. 24946-24955.

54. Ghaemi H. F. et al. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes // Phys. Rev. B. – 1998. – Т. 58. – №. 11. – С. 6779.

55. Brolo A. G. et al. Nanohole-enhanced Raman scattering //Nano Lett. – 2004. – Т. 4. – №. 10. – С. 2015-2018.
56. Reilly T. H. et al. Quantitative evaluation of plasmon enhanced Raman scattering from nanoaperture arrays //J. Phys. Chem. C. – 2007. – Т. 111. – №. 4. – С. 1689-1694.
- 57 Williams S. M. et al. Accessing surface plasmons with Ni microarrays for enhanced IR absorption by monolayers //J. Phys. Chem. B. – 2003. – Т. 107. – №. 43. – С. 11871-11879...
58. Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption //Near-field optics and surface plasmon polaritons. – 2001. – С. 163-187..
59. Beck R. J. et al. Application of cooled spatial light modulator for high power nanosecond laser micromachining //Opt. Express. – 2010. – Т. 18. – №. 16. – С. 17059-17065.
60. Kudryashov S. I., Allen S. D. Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a KrF excimer laser-heated Si substrate //J. Appl. Phys. – 2004. – Т. 95. – №. 10. – С. 5820-5827.
61. Kudryashov S. I. et al. Laser ablation of optically thin absorbing liquid layer predeposited onto a transparent solid substrate. – 2006.
62. Вейко В. П. и др. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). – Общество с ограниченной ответственностью Издательская фирма "Физико-математическая литература", 2008. – С. 1-312.
63. Bezhanov S. G., Uryupin S. A. Free-electron mechanisms of low-frequency radiation generation on metal surfaces // Opt. Lett. – 2016. – Т. 41. – №. 21. – С. 4975-4978.
64. Syubaev S. et al. Direct laser printing of chiral plasmonic nanojets by vortex beams //Opt. Express – 2017. – Т. 25. – №. 9. – С. 10214-10223.
65. Inogamov N. A. et al. Laser Acoustic Probing of Two-Temperature Zone Created by Femtosecond Pulse //Contrib. Plasma Phys. – 2011. – Т. 51. – №. 4. – С. 367-374.

66. Petrov Y. et al. Ruthenium under ultrafast laser excitation: Model and dataset for equation of state, conductivity, and electron-ion coupling // *Data in brief*. – 2020. – Т. 28. – С. 104980.

67. Petrov Y. V. et al. Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem // *J. Phys.: Conf. Ser.* – IOP Publishing, 2015. – Т. 653. – №. 1. – С. 012087.

68. Abrikosov A. A. *Fundamentals of the Theory of Metals*. – Courier Dover Publications, 2017.

69. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел: пер. с англ. А.А. Абрикосова – Иностранной литературы, 1956.

70. Иногамов Н. А., Петров Ю. В. Теплопроводность металлов с горячими электронами // *ЖЭТФ* – 2010. – Т. 137. – №. 3. – С. 505-529.

71. Anisimov S. I. et al. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses // *JETP*. – 1974. – Т. 66. – №. 2. – С. 375-377.

72. Wang X. W. et al. Laser-induced translative hydrodynamic mass snapshots: noninvasive characterization and predictive modeling via mapping at nanoscale // *Phys. Rev. Appl.* – 2017. – Т. 8. – №. 4. – С. 044016.

73. Korte F., Koch J., Chichkov B. N. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2004. – Т. 79. – №. 4-6. – С. 879-881.

74. Kuznetsov A. I. et al. Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2012. – Т. 106. – №. 3. – С. 479-487.

75. Kirkwood S. E. et al. Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Т. 79. – №. 14. – С. 144120.

76. Ng A. et al. Reflectivity of intense femtosecond laser pulses from a simple metal // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Т. 72. – №. 21. – С. 3351.

77. Hohlfeld J. et al. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals // *Chem. Phys.* – 2000. – Т. 251. – №. 1-3. – С. 237-258.

78. Guo C., Taylor A. J. Ultrafast electronic disorder in heat-induced structural deformations and phase transitions in metals // *Phys. Rev. B.* – 2000. – T. 62. – №. 9. – C. 5382.

79. Alekseevskii N. E., GAIDUKOV Y. P. Fermi surface of Silver // *Sov. Phys. JETP.* – 1962. – T. 15. – №. 1.

80. Coleridge P. T., Templeton I. M. Fermi-surface radii in copper, silver, and gold // *Phys. Rev. B.* – 1982. – T. 25. – №. 12. – C. 7818.

81. E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1998.

82. Kudryashov S. I. et al. Plasmon-enhanced two-photon absorption of infrared femtosecond laser pulses in thin gold films // *JETP Letters.* – 2019. – T. 109. – №. 6. – C. 382-386.

83. Bezhanov S. G. et al. Prompt increase of ultrashort laser pulse transmission through thin silver films // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – T. 112. – №. 11. – C. 113104.

84. Mayadas A. F., Shatzkes M. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1970. – T. 1. – №. 4. – C. 1382.

85. Qiu T. Q., Tien C. L. Size effects on nonequilibrium laser heating of metal films. – 1993.

86. Petrov Y. V., Inogamov N. A., Migdal K. P. Thermal conductivity and the electron-ion heat transfer coefficient in condensed media with a strongly excited electron subsystem // *JETP letters.* – 2013. – T. 97. – №. 1. – C. 20-27.

87. Gurzhi R. N. On the theory of the infrared absorptivity of metals // *Sov. Phys. JETP.* – 1958. – T. 6. – №. 3. – C. 506-512.

88. Lin Z., Zhigilei L. V., Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Phys. Rev. B.* – 2008. – T. 77. – №. 7. – C. 075133.

89. Wang X. Y. et al. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission // *Phys. Rev. B*

90. Smith D. D. et al. Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Т. 86. – №. 11. – С. 6200-6205.

91. Bezhanov S. G. et al. Prompt increase of ultrashort laser pulse transmission through thin silver films // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – Т. 112. – №. 11. – С. 113104.

92. Downer M. C., Fork R. L., Shank C. V. Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface // *JOSA B.* – 1985. – Т. 2. – №. 4. – С. 595-599.

93. Wang X. Y., Downer M. C. Femtosecond time-resolved reflectivity of hydrodynamically expanding metal surfaces // *Opt. Lett.* – 1992. – Т. 17. – №. 20. – С. 1450-1452.

94. Голосов Е. В. и др. Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа // *ЖЭТФ* – 2011. – Т. 140. – №. 1. – С. 21-35.

95. Campillo I. et al. Hole dynamics in noble metals // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Т. 85. – №. 15. – С. 3241.

96. Bulgakova, N. M., Zhukov, V. P., Vorobyev, A. Y., Guo, C. Modeling of residual thermal effect in femtosecond laser ablation of metals: role of a gas environment // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2008. – Т. 92. – №. 4. – С. 883-889.

97. Климентов, С. М., Кононенко, Т. В., Пивоваров, П.А. и др. Влияние нелинейного рассеяния света в воздухе на абляцию материалов фемтосекундными лазерными импульсами // *Квантовая электроника.* – 2002. – Т. 32. – №. 5. – С. 433-436.

98. Kudryashov S. I., Allen S. D. Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a KrF excimer laser-heated Si substrate // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Т. 95. – №. 10. – С. 5820-5827.

99. Григорьев И. С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник // М.: Энергоатомиздат. – 1991. – Т. 1232.

100. Lindenberg, A. M., Engemann, S., Gaffney, K. J., et al. X-ray diffuse scattering measurements of nucleation dynamics at femtosecond resolution // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Т. 100. – №. 13. – С. 135502.

101. Unger, C., Koch, J., Overmeyer, L., Chichkov, B. N. Time-resolved studies of femtosecond-laser induced melt dynamics // *Opt. Express* – 2012. – Т. 20. – №. 22. – С. 24864-24872.

102. Guo Z. et al. The formation of different structures in the interaction between a single femtosecond laser pulse and a thin Au film // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2012. – Т. 108. – №. 3. – С. 639-644.

103. Inogamov N. A., Zhakhovsky V. V., Khokhlov V. A. Laser ablation caused by geometrically constrained illumination and inventive target design // *J. Phys.: Conf. Ser.* – IOP Publishing, 2018. – Т. 946. – №. 1. – С. 012008.

104. Syubaev, S., Zhizhchenko, A., Vitrik, O., et al. Chirality of laser-printed plasmonic nanoneedles tunable by tailoring spiral-shape pulses // *Appl. Surf. Science.* – 2019. – Т. 470. – С. 526-534.

105. Иногамов Н. А., Жаховский В. В., Хохлов В. А. Струеобразование при отрыве металлической пленки от подложки в результате воздействия фемтосекундного лазерного импульса // *ЖЭТФ.* – 2015. – Т. 147. – №. 1. – С. 20-56.

106. Danilov P. A. et al. Redistribution of a material at femtosecond laser ablation of a thin silver film // *JETP letters.* – 2016. – Т. 104. – №. 11. – С. 759-765.

107. Shimotsuma Y. et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Т. 91. – №. 24. – С. 247405.

108. Kuchmizhak A. A. et al. Multi-beam pulsed-laser patterning of plasmonic films using broadband diffractive optical elements // *Opt. Lett.* – 2017. – Т. 42. – №. 14. – С. 2838-2841.

109. Makarov S. V. et al. Controllable femtosecond laser-induced dewetting for plasmonic applications // *Laser Photonics Rev.* – 2016. – Т. 10. – №. 1. – С. 91-99.

110. Khonina S. N. Simple phase optical elements for narrowing of a focal spot in high-numerical-aperture conditions // *Opt. Eng.* – 2013. – Т. 52. – №. 9. – С. 091711.

111. Kudryashov S. I., Ionin A. A. Multi-scale fluence-dependent dynamics of front-side femtosecond laser heating, melting and ablation of thin supported aluminum film // *Int. J. Heat Mass Transfer* – 2016. – T. 99. – C. 383-390.
112. Toyoda K. et al. Transfer of light helicity to nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – T. 110. – №. 14. – C. 143603.
113. Hnatovsky C. et al. Revealing local field structure of focused ultrashort pulses // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – T. 106. – №. 12. – C. 123901.
114. Nivas J. J. J. et al. Direct femtosecond laser surface structuring with optical vortex beams generated by a q-plate // *Sci. Rep.* – 2015. – T. 5. – C. 17929.
115. Busleev N. I. et al. Plasmon excitation of gold split-ring array: spectral studies and numerical simulation // *Laser Phys. Lett.* – 2019. – T. 16. – №. 6. – C. 066007.
116. Walia S. et al. Flexible metasurfaces and metamaterials: a review of materials and fabrication processes at micro-and nano-scales // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – T. 2. – №. 1. – C. 011303.
117. Malinauskas M. et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry // *Light Sci. Appl.* – 2016. – T. 5. – №. 8. – C. e16133-e16133.
118. Zhu A. Y. et al. Traditional and emerging materials for optical metasurfaces // *Nanophotonics.* – 2017. – T. 6. – №. 2. – C. 452-471.
119. Danilov P. N. et al. Background-free, highly sensitive surface-enhanced IR absorption of rhodamine 6G molecules deposited onto an array of microholes in thin silver film // *Laser Phys. Lett.* – 2016. – T. 13. – №. 5. – C. 055602.
120. Dong L. et al. Nanogapped Au antennas for ultrasensitive surface-enhanced infrared absorption spectroscopy // *Nano Lett.* – 2017. – T. 17. – №. 9. – C. 5768-5774.
121. Neubrech F. et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas // *Chemical reviews.* – 2017. – T. 117. – №. 7. – C. 5110-5145.
122. Tittl A. et al. Imaging-based molecular barcoding with pixelated dielectric metasurfaces // *Science.* – 2018. – T. 360. – №. 6393. – C. 1105-1109.
123. Nakata Y. et al. Designing of interference pattern in ultra-short pulse laser processing // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2013. – T. 112. – №. 1. – C. 191-196.

124. Zywietz U. et al. Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses // Nat. Commun. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 1-7.
125. Salter P. S., Booth M. J. Addressable microlens array for parallel laser microfabrication // Opt. Lett. – 2011. – T. 36. – №. 12. – C. 2302-2304.
126. Hasegawa S. et al. Massively parallel femtosecond laser processing // Opt. Express – 2016. – T. 24. – №. 16. – C. 18513-18524.
127. Gerchberg R. W. A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures //Optik. – 1972. – T. 35. – C. 237-246.
128. Jaeggi B. et al. High-throughput and high-precision laser micromachining with ps-pulses in synchronized mode with a fast polygon line scanner //Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XIX. – International Society for Optics and Photonics, 2014. – T. 8967. – C. 89670Q.
129. Schille J., Schneider L., Loeschner U. Process optimization in high-average-power ultrashort pulse laser microfabrication: how laser process parameters influence efficiency, throughput and quality // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2015. – T. 120. – №. 3. – C. 847-855.