



УДК 538.913 538.971

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ ВБЛИЗИ ПОРОГА ПЛАВЛЕНИЯ

Д.С. Иванов^{a,b}, В.П. Липп^{c,b}, А. Блюменштейн^{c,d}, В.П. Вейко^a, Е.Б. Яковлев^a, В.В. Роддатис^e,
М. Гарсия^c, Б. Ретфельд^b, Ю. Илеманн^d, П. Симон^d

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^b Технический Университет Кайзерслаутерн и исследовательский центр ОПТИМАС, Кайзерслаутерн, 67653, Германия

^c Университет Касселя, Кассель, 34109, Германия

^d Лазерная лаборатория Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия

^e Институт физики материалов университета Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия

Адрес для переписки: yak@lastech.ifmo.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.09.15, принята к печати 20.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-984-999

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Иванов Д.С., Липп В.П., Блюменштейн А., Вейко В.П., Яковлев Е.Б., Роддатис В.В., Гарсия М.Е., Ретфельд Б., Илеманн Ю., Симон П. Анализ образования периодических наноструктур на поверхности золота при воздействии лазерных ультракоротких импульсов вблизи порога плавления // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 984–999.

Аннотация

Предмет исследования. Механизм структуризации поверхности сверхкороткими лазерными импульсами включает много взаимосвязанных быстрых неравновесных процессов в твердом теле. Анализ экспериментальных данных не может охватить все механизмы наноструктурирования. В работе проведено прямое сравнение данных моделирования и экспериментальных результатов по наномодификации поверхности одним лазерным импульсом пикосекундной длительности. **Метод.** Экспериментальные результаты получены при воздействии лазерного излучения с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 1,6 пс. Проекция маски (дифракционной решетки) на поверхность золота создает распределения интенсивности синусоидальной формой с периодом 500 нм. Образовавшиеся структуры проанализированы на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Для моделирования воздействия лазерного импульса на толстую золотую мишень применена гибридная модель, сочетающая молекулярную динамику и анализ на основе непрерывной (континуальной) двухтемпературной модели, способная проанализировать механизмы, ответственные за процесс наноструктурирования. **Основные результаты.** Показано хорошее совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных, подтверждающее, что предлагаемый подход может стать мощным инструментом выявления физических процессов наноструктурирования поверхности металлов, который обеспечит микроскопическое представление о динамике процессов их структурирования. Представленная модель является важным шагом на пути к новым вычислительным инструментам в прогнозировании реакции материалов на воздействие ультракороткого лазерного импульса в атомном масштабе и свойств модифицированных поверхностей. **Практическая значимость.** Детальное понимание динамики процесса даст возможность разрабатывать топологии функциональных поверхностей на нано- и микромасштабах.

Ключевые слова

наноструктуризация, сверхкороткие лазерные импульсы, молекулярная динамика, периодические наноструктуры

Благодарности

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01) при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-1364.2014.2, и грантов DFG IV 122/1-1 и IV 122/1-2, ИИ 17/18-1, RE 1141/14, и GA 465/15-1. Мы благодарим В. Радиш из Университета Гёттингена им. Георг-Августа за подготовку образцов для метода сфокусированного ионного пучка. Численное моделирование выполнено в компьютерном центре Университета Касселя.

ANALYSIS OF PERIODIC NANOSTRUCTURES FORMATION ON A GOLD SURFACE UNDER EXPOSURE TO ULTRASHORT LASER PULSES NEAR THE MELTING THRESHOLD

D.S. Ivanov^{a,b}, V.P. Lipp^{c,b}, A. Blumenstein^{c,d}, V.P. Veiko^a, E.B. Yakovlev^a, V. V. Roddatis^e, M. Garcia^c, B. Rethfeld^b, J. Ihlemann^d, P. Simon^d

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^b Technical University of Kaiserslautern and OPTIMAS research center, Kaiserslautern, 67653, Germany

^c University of Kassel, Kassel, 34109, Germany

^d Laser-Laboratorium Göttingen e.V. Göttingen, 37077, Germany

^e Institute of Material Physics, University of Göttingen, Göttingen, D-37077, Germany

Corresponding author: yak@lastech.ifmo.ru

Article info

Received 07.09.15, accepted 20.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-984-999

Article in Russian

For citation: Ivanov D.S., Lipp V.P., Blumenstein A., Veiko V.P., Yakovlev E.B., Roddatis V.V., Garcia M.E., Rethfeld B., Ihlemann J., Simon P. Analysis of periodic nanostructures formation on a gold surface under exposure to ultrashort laser pulses near the melting threshold. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 984–999.

Abstract

Subject of Study. The mechanism of surface restructuring by ultrashort laser pulses involves a lot of fast, non-equilibrium, and interrelated processes while the solid is in a transient state. As a result, the analysis of the experimental data cannot cover all the mechanisms of nanostructuring. We present a direct comparison of a simulation and experimental results of surface nanomodification induced by a single laser pulse. **Method.** The experimental results were obtained by using a mask projection setup with a laser wavelength equal to 248 nm and a pulse length equal to 1.6 ps. This setup is used to produce an intensity grating on a gold surface with a sinusoidal shape and a period of 500 nm. The formed structures were analyzed by a scanning and transmission electron microscope, respectively. Then a hybrid atomistic-continuum model capable of capturing the essential mechanisms responsible for the nanostructuring process was used for modeling the interaction of the laser pulse with a thick gold target. **Main Results.** A good agreement between simulation and experimental data justifies the proposed approach as a powerful tool revealing the physics behind the nanostructuring process at a gold surface and providing a microscopic insight into the dynamics of the structuring processes of metals in general. The presented model, therefore, is an important step towards a new computational tool in predicting materials response to an ultrashort laser pulse on the atomic scale and properties of the modified surfaces. **Practical Relevance.** This detailed understanding of the dynamics of the process will pave the way towards pre-designed topologies for functionalized surfaces on the nano- and micro-scales.

Keywords

nanostructurization, ultra short laser pulses, molecular dynamics, periodic nanostructures

Acknowledgements

The presented work has been completed under financial support of the Russian Federation Government grant 074-U01, the Leading State Universities of the Russian Federation subsidy, NSH 1364.2014.2, and DFG grants IV 122/1-1, IV 122/1-2, IH 17/18-1, RE 1141/14, and GA 465/15-1. We thank V. Radisch from Georg-August-Universität Göttingen for preparing the sample cross section by FIB. The numerical simulations were performed on the facility of ITS computer center of the University of Kassel.

Введение

С помощью ультракоротких лазерных импульсов можно локально и дозированно вводить энергию в материал, что позволяет структурировать его поверхность на нанометровом уровне, поэтому такая лазерная обработка может быть использована в информационных и биотехнологиях [1]. Возможность формирования периодических субмикронных структур для получения поверхностей с конкретными морфологическими свойствами была продемонстрирована на металлах [2], полупроводниках [3] и диэлектриках [4]. Показано, что при правильном выборе пространственно-временных характеристик лазерного импульса он оказывается эффективным инструментом для создания поверхностей с требуемыми параметрами [5]. Более того, развитие таких структур наблюдалось как на тонких, так и на толстых мишенях [2, 4, 6]. Это подчеркивает уникальные возможности реструктурирования поверхности материалов воздействием ультракоротких лазерных импульсов.

Экспериментальные исследования с высоким временным и пространственным разрешением процессов наноструктурирования показали, что есть несколько основных параметров воздействия, характеризующих свойства конечных структур. В экспериментах [7–10] было обнаружено, что формирование регулярных структур на металлах возможно уже при плотностях энергии чуть выше порога повреждения. В этих работах необходимые результаты были получены либо при воздействии лазерных импульсов с пространственным распределением, близким к гауссову, либо при интерференции двух или четырех лазерных пучков. Хотя результаты воздействия чувствительны к отклонениям плотности энергии, они были легко воспроизводимы. Для того чтобы получить более мелкие структуры, необходимо использовать сверхкороткие лазерные импульсы ультрафиолетового (УФ) диапазона, поскольку чем короче длина волны, тем большее пространственное разрешение может быть получено. Были продемонстрированы воз-

возможности генерации субмикронных периодических структур при различных условиях облучения. Необходимые пространственные распределения получены интерференцией двух или более пучков путем проекции маски [11], двух пучков интерферометра [12] или настройкой фазовой маски [13]. Экспериментальные исследования времени формирования поверхностных структур на золоте, никеле, германии показали, что характерное время образования структур находится в диапазоне от десятков пикосекунд до наносекунд [8, 14, 15]. Полученные результаты могут быть полезны для широкого спектра применения за счет оптимизации поверхности в фотоэлектрических приемниках [16], светодиодах [17] и детекторах [18].

Теоретическое исследование механизма наноструктурирования при воздействии ультракоротких лазерных импульсов стало развиваться недавно. Экстремальные условия, создаваемые в твердом теле при облучении лазерным импульсом, существенно сдерживают применение континуального подхода и обычно требуют ряда предположений о характере исследуемых процессов [6, 19]. Переходные состояния материи представляют собой результаты фазовых переходов в термодинамически неравновесных условиях, когда образование новой фазы происходит через образование зародышей размером в несколько межатомных расстояний, а лазерно-индуцированные процессы плавления, скальвания и абляции происходят при больших градиентах температуры, сильном перегреве и высоком давлении [20–22]. Модель на основе молекулярной динамики (МД) признана эффективным инструментом для численного исследования сверхбыстрых неравновесных лазерно-индуцированных процессов в металлах [23]. В то же время процессы поглощения света электронами проводимости, с учетом электронной теплопроводности и электрон-фононной неравновесности, могут быть описаны с помощью двухтемпературной модели (ДТМ) [24]. Такая совместная атомарно-континуальная МД-ДТМ-модель [23] была успешно использована при изучении плавления, скальвания и абляции тонких и толстых металлических мишеней при воздействии ультракоротких лазерных импульсов [25–27]. Благодаря своей эффективности она также была распространена на исследование наноструктурирования тонких металлических пленок ультракоротким одиночным лазерным импульсом [28, 29]. Кроме того, этот подход, используя аналогичные МД-ДТМ-модели (с дополнительным уравнением для плотности свободных носителей), удалось распространить для исследования взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с полупроводниками [30].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований формирования периодических наноструктур при облучении лазерными одиночными импульсами на длине волны 248 нм при синусоидальном распределении интенсивности на поверхности толстого слоя золота. Рассмотрено изменение материала в диапазоне плотностей энергии вблизи порога разрушения – чуть выше порога плавления, но значительно ниже порога абляции. Рассмотрено разрушение скальванием или абляцией. В первом случае подразумевается разрыв материала и его удаление большими кусками из-за лазерно-индуцированных напряжений. Второе предполагает выброс значительного количества атомов в процессе взрывного вскипания [26]. В наших предыдущих теоретических работах [23, 25] показано, что при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов на достаточно толстые мишени механизм удаления материала путем скальвания обычно предшествует абляции взрывным вскипанием при увеличении плотности энергии. Эксперименты и моделирование выполняются с сопоставимым пространственным распределением лазерной интенсивности с периодом от 500 нм до 350 нм. Специальная геометрия облучения в эксперименте в сочетании с правильно подобранной моделью позволяет получить прямое сравнение эксперимента и результатов моделирования процесса структурирования толстого образца золота, что открывает путь для прогнозирования свойств модифицированной поверхности для промышленного применения.

Эксперимент

Все эксперименты по поверхностному структурированию выполнены при воздействии одного импульса. Для формирования заданного пространственного синусоидального распределения интенсивности на поверхности образца использована комбинация интерференции и проекции маски (рис. 1).

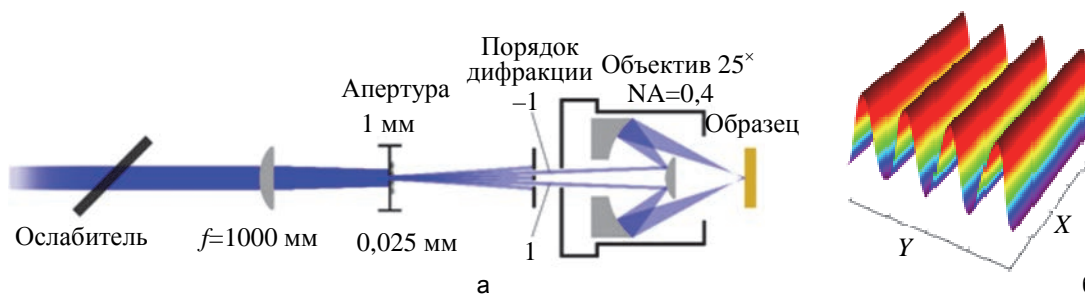


Рис. 1. Схема проекционной установки для структурирования поверхности (а); синусоидальное распределение интенсивности на поверхности образца с периодом 500 нм, полученное с помощью ± 1 -го порядков дифракции, общий размер области облучения – 40 мкм (б)

В лазерной системе использована третья гармоника лазера на Ti:SA. Эксимерный усилитель на KrF позволяет получить энергию в импульсе длительностью 1,6 пс до 30 мДж на длине волны 248 нм с частотой повторения 10 Гц. Длительность импульса измерена с помощью оптического стробирования [31]. Затвор позволяет выделить одиночный импульс. Энергия воздействующего импульса варьируется аттенуатором. Маска диаметром 1 мм освещается центральной частью пучка лазерного излучения с равномерным распределением интенсивности, сформированным линзой с фокусным расстоянием $f = 1000$ мм. Маска наложена на дифракционную решетку, период которой – 0,025 мм, скважность – 0,5. Дифракционная решетка выполнена на пленке хрома на кварцевой подложке. С помощью объектива Шварцшильда с апертурой $NA=0,4$ изображение маски проецируется с уменьшением $25\times$. Размер проекции на образце составляет 40 мкм. Все дифрагировавшие пучки, за исключением двух первых порядков, вырезаны, в результате двухлучевой интерференции формируется синусоидальное распределение интенсивности. Пространственная частота при этом удваивается за счет блокировки нулевого порядка дифракции, в результате чего на образце получается распределение интенсивности с периодом 500 нм (вместо 1 мкм при номинальном уменьшении). Схематическое представление этого распределения показано на рис. 1, б.

На рис. 2 приведены фотографии рельефов поверхности, сформированных при четырех различных средних плотностях энергии между 125 мДж/см^2 и 200 мДж/см^2 , полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (Zeiss EVO MA 10) детектированием вторичных электронов. Средняя плотность энергии падающего излучения определялась пироэлектрическим измерителем энергии (Polytec RjP-735). Измерялась общая энергия более 20 импульсов позади плоскости изображения при удаленном образце, и полученное значение делилось на структурированную площадь $40\times 40 \text{ мкм}^2$ на поверхности образца. Отклонение энергии от импульса к импульсу при диафрагме 1 мм для 32 импульсов, измеренное этим пироэлектрическим измерителем, составляет 9%. Неоднородность освещенности линий в области размером 1 мм, определенная с помощью самодельной чувствительной УФ камеры, составила 9%.

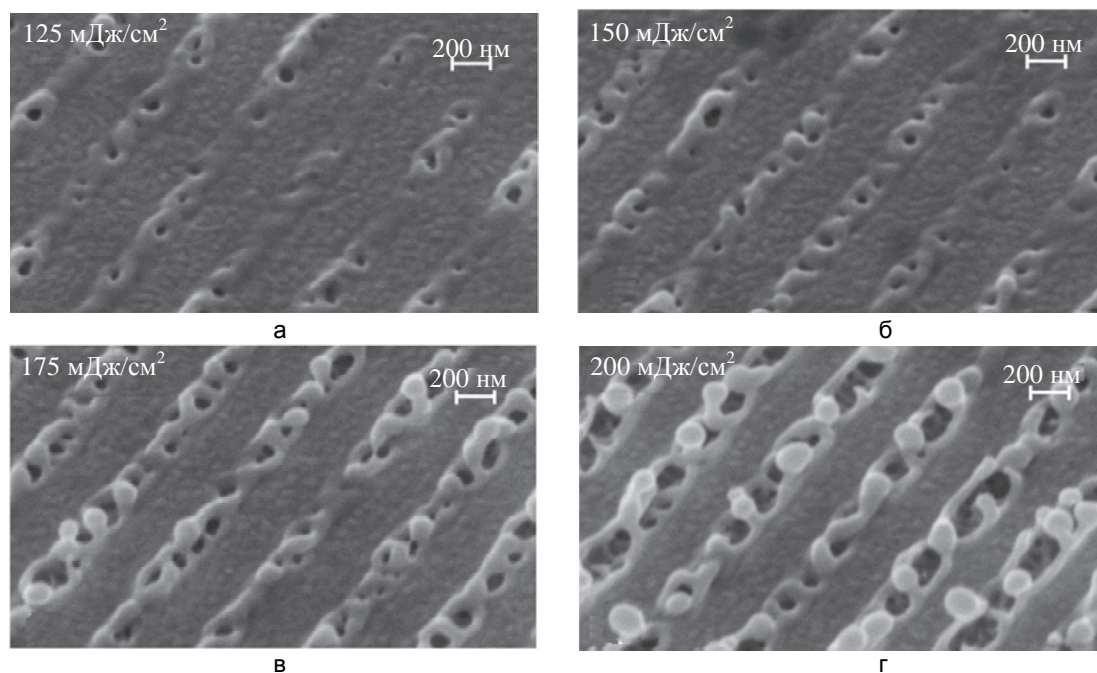


Рис. 2. Наноструктуры с периодом 500 нм. Средняя плотность энергии: 125 мДж/см^2 (а); 150 мДж/см^2 (б); 175 мДж/см^2 (в); 200 мДж/см^2 (г). Плотность энергии в минимуме синусоидального распределения плотности энергии по поверхности в два раза меньше средней

Все эксперименты проведены на воздухе. На основе собственного опыта [2] и работы [32] мы не видим никакой существенной разницы в порогах абляции и структурирования для одиночных сверхкоротких лазерных импульсов с длиной волны 248 нм на воздухе и в вакууме.

Отражательная способность материала может динамически изменяться в пределах одиночного ультракороткого лазерного импульса за счет увеличения температуры электронов [33]. Исходя из этого, была исследована зависимость отражательной способности золота от поглощенной энергии.

Диафрагма диаметром 3 мм выделяет плоскую вершину лазерного пучка с описанными выше параметрами, которая фокусируется линзой с фокусным расстоянием $f = 1000$ мм на поверхности золота. Эта установка создает распределение интенсивности на образце с полушириной 85 мкм. Излучение отражается под углом 7° , а его энергия измеряется с помощью калиброванного по пироэлектрическому измерителю энергии (Polytec RjP-735) диода. Энергию падающего импульса измеряют после фокусирую-

шего объектива отражением на второй, тоже откалиброванный диод. В качестве простого приближения принято, что энергия падающего импульса равномерно распределена в пределах плоской вершины профиля диаметром 85 мкм, а коэффициент отражения определяется соответствующим значением плотности энергии (рис. 3). Серым отмечены значения плотности энергии ниже 300 мДж/см², которые используются для экспериментов по структурированию (рис. 2, а, б). В этой области существенных изменений отражательной способности нет.

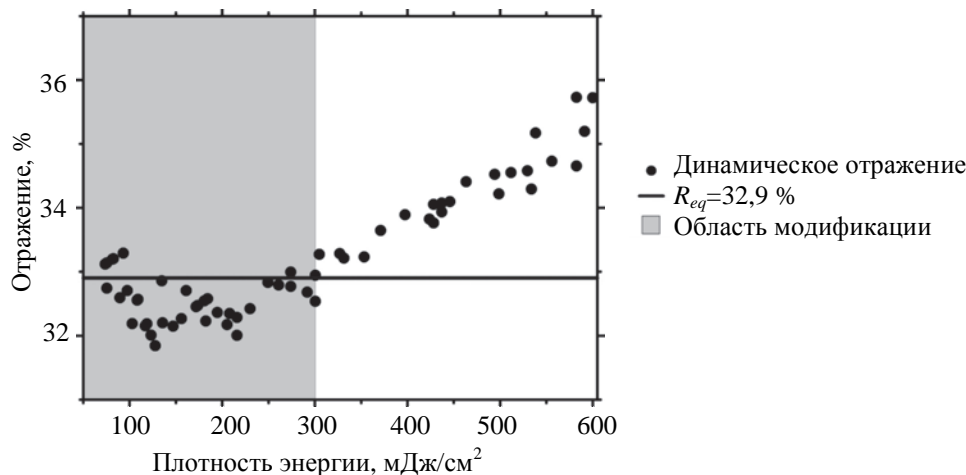


Рис. 3. Зависимость отражательной способности золота при воздействии 1,6 пс одиночного лазерного импульса на длине волны 248 нм диаметром 85 мкм от плотности энергии. Сплошная линия – отражательная способность при низких интенсивностях R_{eq} согласно [32]. Серая область – диапазон плотностей энергии, используемый для экспериментов по структурированию (рис. 2, а, б)

Модель

Основная концепция применения комбинированной атомарно-континуальной модели МД-ДТМ для изучения процессов в металлических твердых телах, возбуждаемых ультракоротким лазерным импульсом, подробно описана в [23]. Модель состоит из двух частей: движение атомов описывается в рамках МД-подхода, в то время как двухтемпературная модель описывает динамику температуры свободных носителей и решетки [23]. Таким образом, комбинированная модель дает подробное описание на атомном уровне кинетики быстротекающих неравновесных процессов лазерного плавления, а непрерывные уравнения обеспечивают адекватное описание поглощения лазерного излучения электронами проводимости, переноса энергии, электрон-фононного взаимодействия [23].

Ниже предложена в масштабе эксперимента модель наноструктурирования поверхности толстых металлических мишеней при воздействии УФ лазерного импульса. Ее успешное применение для случая тонких мишеней описано в работах [28, 29].

Идея моделирования в масштабе эксперимента основана на использовании симметрии в эксперименте. Лазерное излучение распределено по синусоидальному закону в направлении оси Y , распределение интенсивности по оси X равномерно (рис. 1). При размере лазерного пятна около 40 мкм и таком распределении интенсивности в его центральной части (равномерном по X и синусоидальном по Y) температура в направлении X вплоть до времен порядка 1 мкс остается постоянной, процессы теплопроводности не успевают срабатывать. Это утверждение было перепроверено в предварительных расчетах по ДТМ-модели.

Учитывая, что время формирования и затвердевания наноструктур достаточно велико (время моделирования – несколько наносекунд [29]), можно применить периодические граничные условия (ПГУ) в направлении Y . Поскольку не ожидается каких-либо градиентов температуры и давления в направлении, параллельном линии решетки (X), для идентичного имитационного эксперимента мы построили вычислительную ячейку, схематически показанную на рис. 4, б.

Ячейка МД для золота размерами $20 \times 350 \times 150$ нм³ по X , Y и Z осям соответственно содержит 61000000 атомов. Чтобы избежать ненужных и дорогих МД-интеграций в глубину материала, на определенной глубине от поверхности (в направлении Z) применены условия неотражающей границы (НГ). Во всех исследованиях используют МД-ДТМ-модель, поэтому мы только применили НГ-условия, которые описаны в [34] и модифицированы в [29] для эксперимента по наноструктурированию. НГ ведут себя динамически, что позволяет имитировать поведение материала за пределами МД-ДТМ-домена – поглощение волн давления в результате релаксации лазерно-индуцированных напряжений внутри материала. Это достигается за счет позиционирования трех атомных плоскостей гранецентрированного кристалла (ГЦК) на расчетной глубине 150 нм от поверхности. Каждая из них движется как единое целое в направлении плоскости Z , взаимодействуя друг с другом. Количество плоскостей соответствует расстоянию в

направлении Z в пределах радиуса выбранного потенциала, описанного ниже. Дополнительная сила, приложенная к каждой плоскости НГ, была записана как функция их скорости в предварительном моделировании. В этих расчетах при распространении плоской волны давления в направлении оси Z для моделирования использована большая выборка, содержащая результаты предварительного моделирования плоскостей НГ. При моделировании золота дополнительные силы, действующие на атом НГ, аппроксимируются линейной подгонкой рассматриваемой точки и определяются как

$$F_{\text{НГ}} = F_0 - \mu V,$$

где $F_0 = 0,65$ эВ/нм – компенсирующая сила, действующая на каждый из атомов, составляющих плоскости НГ в отсутствии каких-либо возмущений; параметр материала – коэффициент сопротивления $\mu = 0,0368$ эВ·нм/пс; V – скорость соответствующей плоскости (в направлении Z).

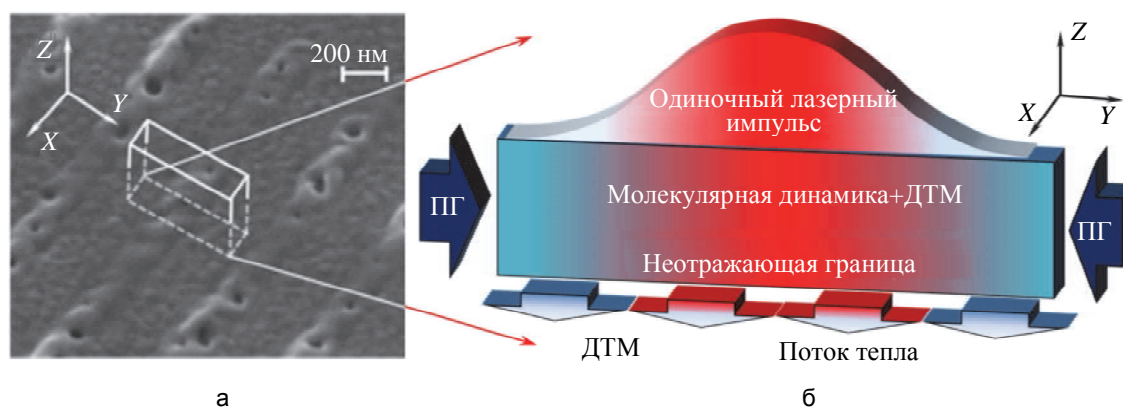


Рис. 4. СЭМ-изображения (рис. 2, а) периодических наноструктур на золоте (а) и схематическое изображение расчетной ячейки, используемой в супербольших масштабах моделирования этого процесса на опытном масштабе (б). ПГ – периодические границы. Неотражающая граница прозрачна для тепловых потоков

Плоскости НГ поглощают до 99% энергии волны давления и позволяют выполнить МД-расчеты только в той области, где происходят наиболее интенсивные процессы (в том числе фазовые переходы) и атомарное разрешение вполне оправдано. НГ условия прозрачны для теплового потока, поэтому ДТМ-модель применима за пределами НГ для электронной и фононной температуры на расстоянии до 50 мкм от облучаемой поверхности. Таким образом, в описанной вычислительной ячейке мы имитировали толстую золотую мишень с атомным разрешением в 150 нм от поверхности в предположении, что фазовый переход не произойдет за пределами НГ. Это предположение было проверено во всех расчетах.

Характерный, на уровне 10 нм, размер ядер, образующих жидкость на начальной стадии развития жидкой фазы при лазерно-индуцированном фазовом переходе, был выявлен в наших предыдущих работах [27–29]. В связи с этим для диапазона плотностей энергии, использованного в эксперименте, мы считаем, что ячейка шириной 20 нм в направлении X для моделируемого материала достаточно велика для безопасного применения условия ПГ в этом направлении. Свободная граница применяется на облучаемой лазерным импульсом поверхности. Наконец, мы накладываем ПГУ в направлении Y при размере МД-ДТМ-домена, равным периоду синусоидального распределения плотности энергии импульса. В сущности, не имеет значения, где расположен центр МД-домена в распределении излучения в Y направлении. Для удобства мы устанавливаем максимальный пик интенсивности лазерного излучения в центральной точке образца в направлении Y . В последующих трансляциях этого распределения в X и Y направлении будет воспроизведен профиль интенсивности, используемый в эксперименте (рис. 1).

МД-ДТМ-домен был разделен трехмерной сеткой на ячейки размером 1 нм^3 . Теплофизические свойства атомарных подсистем (таких как температура и давление) были усреднены по соседним 26 ячейкам (что охватывает 2500 атомов) для исключения МД-шума [23, 28, 29]. Выбор размера сетки оправдан, с одной стороны, ее минимизацией для эффективного вычисления сил в МД-части, с другой стороны, клетка содержит достаточно большую группу атомов для их статистического описания (в предположении квазиравновесия) для надежного определения их макроскопических свойств.

Для того чтобы иметь возможность прямого сравнения результатов моделирования с экспериментом, в МД-ДТМ-модели использованы реалистичные межатомные потенциалы. Для этого использован метод пробного атома (ПАМ) описания межатомного потенциала по [35], оптимизированный для золота:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F(n_i) + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \text{ и } n_i = \sum_{k \neq i} n(r_{ik}),$$

где $V(r_{ij})$ – парный потенциал, $F(n_i)$ – энергия i -го атома, а $n(r_{ij})$ – функция плотности. Аналитический ПАМ потенциал для золота имеет вид

$$V(r) = \left(\frac{1}{x} - a_2\right)(x - x_c)^{10} \left[(x - x_c)^{18} + a_3\right],$$

где $x = a_1 r^2$, $x_c = a_1 r_c^2$,

$$F(n) = b_1 n \frac{b_2 + (b_3 + n)^2}{1 + b_4 n}, \quad n(r) = \frac{(r^2 - r_c^2)^2}{1 + (c_2 r^2)^3},$$

где граничный радиус $r_c = 0,6875$. Остальные параметры для расчетов E_{tot} в кДж/моль приведены в таблице.

N	a_N	b_N	c_N
1	2,7471581015136728	8,2311259601633768	3,0697898737897571
2	5,3593750000000000	-382,38931538388255	20,750105835621902
3	3,2500000000000000	16,250071667347235	
4		1,45866638965423000	

Таблица. Параметры потенциала взаимодействия для золота [35]

Для равновесного кристалла при давлении $P = 0$ ГПа и температуре $T = 0$ К потенциал когезионной энергии – 367,609 кДж/моль, модуль объемной упругости – 179,4 ГПа, постоянная решетки – 0,4065 нм. При этом потенциале расчетные и экспериментальные теплофизические свойства моделируемого материала (например, равновесная температура плавления, теплоемкость, объем плавки, линейный коэффициент теплового расширения) совпадают с точностью более 99,5% [36]. Такое важное свойство, как температура плавления, рассчитанное по нашей модели, дает $T_m = 1343$ К в серии моделирования жидкокристаллического состояния [37], что хорошо совпадает с экспериментальным значением $T_{exp} = 1337$ К.

Свойства электронной системы были также описаны согласно последним теоретическим работам. С использованием быстрого Фурье-преобразования рассчитана плотность состояний d -зоны [38], определены зависимости электрон-фононного взаимодействия и электронной теплоемкости от электронной температуры. Эти величины в настоящей работе использованы в виде табулированных данных, как в [29]. Сложное поведение электронной теплопроводности K_{el} от температуры электронов T_e и решетки T_l было аппроксимировано как предложено в [39]:

$$K_{el} = \gamma \frac{(\mathcal{G}_e^2 + 0,16)^{5/4} (\mathcal{G}_e^2 + 0,44) \mathcal{G}_e}{(\mathcal{G}_e^2 + 0,092)^{1/2} (\mathcal{G}_e^2 + \delta \mathcal{G}_l)},$$

где $\mathcal{G}_e = k_B T_e / E_F$, $\mathcal{G}_l = k_B T_l / E_F$, $\gamma = 353$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ и $\delta = 0,16$ для золота. Эта зависимость электрон-фононных столкновений линейна по T_e , что соответствует низкому уровню возбуждения, значительному спаду скорости электрон-электронных столкновений при возбуждении уровня, сопоставимому с энергией Ферми E_F , и резкому увеличению проводимости плазмы выше уровня возбуждения.

Для того чтобы смоделировать процесс наноструктурирования при воздействии одного лазерного УФ импульса с распределением, показанным на рис. 1, б, лазерный источник $S(y, z, t)$, входящий в уравнение ДТМ комбинированной модели, т.е. энерговклад лазерного излучения в электронную подсистему, в нашем случае можно записать следующим образом:

$$S(y, z, t) = F \frac{1 - R}{(\lambda + \lambda_{ball}) \tau} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \exp\left(-\frac{z}{\lambda + \lambda_{ball}}\right) \exp\left(-\sigma \frac{(t - t_0)^2}{\tau^2}\right) 2 \sin^2\left(\frac{\pi}{L} Y\right), \quad (1)$$

где F – плотность энергии падающего излучения; R – коэффициент отражения; λ – характерная глубина проникновения электромагнитной волны (11,33 нм для золота при длине волны 248 нм [32]); $\sigma = 4 \ln 2$; $L = 350$ нм – период пространственного распределения плотности энергии на поверхности; $\tau = 1,6$ пс – длительность лазерного импульса; $t_0 = 2,5\tau$ – временной сдвиг максимума лазерного импульса от начала отсчета времени; параметр λ_{ball} описывает баллистический транспорт, когда нетермализованные электроны быстро двигаются вглубь материала и их термализация электрон-электронными столкновениями происходит на большем расстоянии, чем оптическая глубина проникновения λ .

В экспериментах [40] было обнаружено, что расстояние баллистического транспорта в золоте может быть довольно значительным – около 100 нм. Там же было предложено включить баллистический теплообмен в исходное уравнение (1), пренебрегая кинетикой баллистического транспорта. Согласно последним теоретическим исследованиям [41], баллистический диапазон в золоте может увеличивать глубину лазерного энерговклада при низких уровнях возбуждения порядка 1 мДж/см². В этом случае функция распределения электронов не может быть аппроксимирована распределением Ферми, потому что время электрон-электронной релаксации сопоставимо со временем электронно-ионной релаксации. На плотностях энергии выше (несколько мДж/см², в нашем случае – более 100 мДж/см²) вклад в глубину

поглощения из-за баллистического транспорта можно не учитывать. Тем не менее, мы в модели учли баллистический диапазон и учли его вклад в виде $1/\tau_{rel} = 1/\tau_{e-e} + 1/\tau_{e-ph}$, [42]. Результирующее время релаксации τ_{rel} будет, таким образом, функцией электронной T_e и фононной T_{ph} температур через соотношения $1/\tau_{e-e} \sim AT_e^2$ и $1/\tau_{e-ph} \sim BT_{ph}$ [39, 43]. В наших расчетах скорость свободных электронов равна скорости Ферми ($1,39 \cdot 10^6$ м/с), следовательно, λ_{ball} в (1) изменяется в течение импульса от 300 нм при почти нулевой интенсивности до 15 нм при максимальной интенсивности, когда температура электронов достигает своего высшего значения.

Для количественного анализа важна надежная модель коэффициента отражения, соотносящая поглощенный поток лазерного излучения, определяющий энергию в расчетной модели, с падающим потоком на поверхности мишени в эксперименте. Для золота с полированной поверхностью при длине волны 248 нм он имеет хорошо известное равновесное значение, например, $R_{eq} = 32,902\%$ [32], которое использовано в работе. Зависимость отражения от интенсивности лазерного излучения (в основном в результате повышения электронной температуры) была исследована в разделе «Эксперимент». Показано (рис. 3), что изменение отражения пренебрежимо мало для плотностей энергии, используемых в эксперименте.

Из-за относительно низкого уровня применяемых плотностей энергии мы не учитываем влияние воздушной среды, поэтому все наши расчеты выполнены для вакуума. Это предположение подтверждается экспериментальными данными [2] и данной работы, оно обосновано в ходе теоретического анализа (см. ниже).

Для моделирования была принята оптимизированная версия атомистически-континуальной модели МД-ДТМ [29]. Пространственная геометрия процессоров – $1 \times 256 \times 1$ вдоль осей X, Y и Z – была выбрана для лучшей балансировки нагрузки в течение всего моделирования. Этот выбор определяется предположением, что при воздействии лазерного излучения на материал процесс расширения будет направлен вверх, поэтому число атомов, обрабатываемое каждым процессором, будет примерно одинаковым. Для выполнения расчетов 256 процессоров работали в течение 5 дней, в результате чего был промоделирован процесс наноструктурирования вплоть до 500 пс.

Сравнение результатов и обсуждение

Расчет процесса образования периодических наноструктур проведен на основе вычислительной ячейки, схематически показанной на рис. 4. Расчеты выполнены для падающей плотности энергии 122,5 мДж/см² и 145,9 мДж/см². Экспериментально полученные структуры и соответствующие результаты расчетов сравнены на рис. 5 и 6.

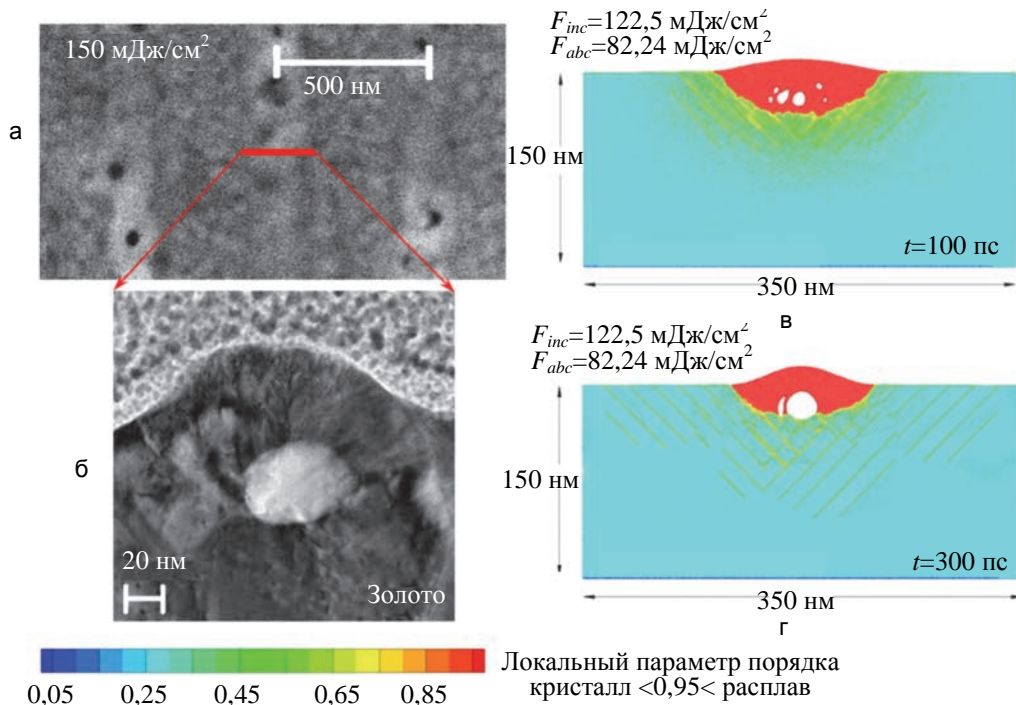


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных, полученных при средней плотности энергии 125 мДж/см², и расчета по предложенной модели: фрагменты рельефа поверхности при различных увеличениях (а) и (б); рассчитанная атомная конфигурация золота в максимуме плотности энергии через 100 пс после начала воздействия при средней падающей плотности энергии 122,5 мДж/см² (в); рассчитанная по модели структура золота в максимуме плотности энергии через 300 пс после начала воздействия при средней плотности энергии 122,5 мДж/см² (г)

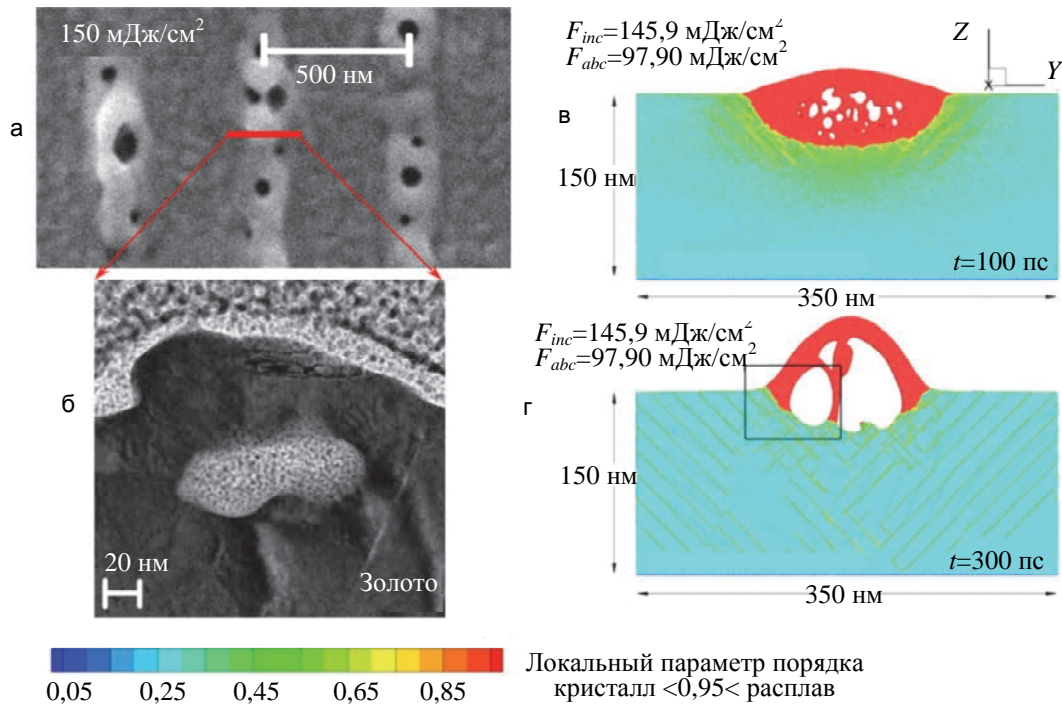


Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных, полученных при средней плотности энергии 150 мДж/см^2 , и расчета по предложенной модели: фрагменты рельефа поверхности при различных увеличениях (а) и (б); рассчитанная по модели структура золота в максимуме плотности энергии через 100 пс после начала воздействия при средней плотности энергии $145,9 \text{ мДж/см}^2$ (в); рассчитанная по модели структура золота в максимуме плотности энергии через 300 пс после начала воздействия при средней плотности энергии $145,9 \text{ мДж/см}^2$ (г)

Методом сфокусированного электронного пучка были получены изображения рельефа поверхности (рис. 5, б, и рис. 6, б) после лазерной обработки при средних плотностях энергии 125 мДж/см^2 (рис. 5, б) и 150 мДж/см^2 (рис. 6, б). Темные участки – золото, светлые – платина, которой заполнялись пустые пространства в ходе подготовки образцов. На рис. 5 и 6 показаны центральные срезы рассчитанных для времен $t = 100 \text{ пс}$ и 300 пс атомных конфигураций в плоскости YZ для падающей плотности энергии (F_{inc}) $122,5 \text{ мДж/см}^2$ (рис. 5) и $145,9 \text{ мДж/см}^2$ (рис. 6). Средняя поглощенная плотность энергии (F_{abs}) составляет $82,245 \text{ мДж/см}^2$ и $97,905 \text{ мДж/см}^2$ соответственно. Области конфигураций окрашены согласно значению параметра локального порядка, те области, которые имеют параметр локального порядка больше порогового, равного $0,95$ (расплав), на рисунках окрашены красным цветом. Структура области, окруженной на рис. 6, г, черным прямоугольником, будет рассмотрена ниже.

В максимумах синусоидального распределения при плотности энергии 250 мДж/см^2 появляются заметные локальные изменения поверхности (рис. 2, а, рис. 5, а, б). Этот вид повреждения может быть интерпретирован как локальный процесс плавления и подъем (из-за образования пустот под поверхностью) с последующей перекристаллизацией, что оставляет после себя чуть приподнятую поверхность с пустотами под ней, которые частично выходят на поверхность (рис. 5, в, г). При большей средней плотности энергии 150 мДж/см^2 (рис. 2, б, рис. 6, а, б), в максимуме распределения плотность энергии около 300 мДж/см^2 , что значительно выше порога абляции (210 мДж/см^2 [32]) для больших площадей облучения. В нашем случае падающая плотность энергии выше этого значения реализуется только в пределах тонкой полосы в несколько десятков нанометров. С увеличением средней плотности энергии зона превышения над порогом увеличивается, что приводит к плавлению в большей области и к образованию большого количества пустот под поверхностью (предшественники режима удаления материала скалыванием), при этом часть пустот открыта на поверхность (рис. 5, б, и рис. 6, б). Формирование пустот (светлая область в золоте), а также подъем материала над поверхностью наблюдаются в тех местах, где плотность энергии синусоидального распределения самая большая. При средней плотности энергии 175 мДж/см^2 и 200 мДж/см^2 в локальном пике плотности энергии при синусоидальном распределении все еще недостаточно для того, чтобы полностью сместить расплавленный материал с поверхности, но достаточно для его смещения вверх и в стороны (рис. 2, в, г). При перераспределении перегретого расплавленного материала образуются наплывы и капли как в области максимума плотности энергии, так на его периферии (рис. 2, в, г). В эксперименте для средней плотности энергии ниже 200 мДж/см^2 нет заметного переосаждения вокруг структурированных областей из-за абляции на воздухе.

Распределения локального параметра порядка (ЛПП) [23] по результатам моделирования приведены на рис. 5, в, г, и рис. 6, в, г. На основе ЛПП параметра можно провести анализ образования дефектов, дислокационных плоскостей и границ зерен [44], количественный анализ распределения материала в твердой и жидкой (ЛПП > 0,95) фазах при быстром неравновесном плавлении. Зоны плавления при различных плотностях энергии при 100 пс, а также после 300 пс и 500 пс хорошо видны на рис. 5, в, г, и рис. 6, в, г. После этих времен процесс лазерно-индуцированного плавления завершается и переходит в более медленный процесс кристаллизации [29, 44]. В это время движение материала замедляется, скорость его перемещения приближается к нулю. Эта скорость вычисляется для каждой ячейки сетки и контролируется на протяжении всего моделирования. Новая структура при кристаллизации затвердеет в течение следующих десятков наносекунд без дальнейших изменений в ее геометрии.

На рис. 7, а, показан трехмерный вид атомной структуры, рассчитанной для случая средней плотности энергии 145,9 мДж/см² в момент времени 250 пс, когда при дальнейшей эволюции устанавливается процесс лазерно-индуцированного скалывания. Цвета на сечении соответствуют значению параметра центральной симметрии (ПЦС). Структура ЛПП соответствует центральной симметрии [45, 46]. ПЦС является менее чувствительным к процессу быстрого лазерно-индуцированного плавления, чем ЛПП, его кристаллическая ориентация независима. Таким образом, эта величина предпочтительна для визуализации процесса затвердевания, в течение которого хаотически ориентированные ядра твердой фазы вследствие гомогенного механизма образования дефектов, дислокационных плоскостей и внутренних поверхностей могут стать преобладающими [29]. Параметр ПЦС также отличает расплав от свободных атомов (ПЦС = 1), что позволяет четко определить, что внутри пустот нет свободных атомов. Полученная решетка на поверхности материала может быть получена путем многократного перемещения МД-ДТМ расчетной области в X и Y направлениях. Хотя наноструктурированные поверхности, полученные таким способом, не будут иметь случайным образом распределенных пустот, открытых на поверхность, как показано на рис. 2, изменение пористости по размерам и в пространстве уже видно из рис. 7, б, в. Образовавшиеся пустоты имеют несимметричное расположение относительно центра образца, показывая их случайное образование. Таким образом, при моделировании получено распределение пустот по размерам, совпадающее с экспериментальными данными как качественно, так и количественно. Также понятно, что экспериментально наблюдаемые изменения структуры формы в направлении X, в основном, возникают от мелких неоднородностей плотности энергии вдоль оси X. Увеличивая точность эксперимента, можно избежать нежелательных вариаций интенсивности профиля, но эти нарушения не охватываются моделью, и, следовательно, модель является более регулярной, чем реальный эксперимент.

Полученные результаты говорят о том, что релаксация лазерно-индуцированных сжимающих напряжений, возникающих в условиях инерционного нагружения локальных областей [21, 25, 28, 29, 47], служит главной движущей силой, ответственной за ускорение плавления области мишени, что приводит к образованию наноструктуры. Этот процесс наноструктурирования аналогичен процессу, описанному по упрощенной модели в [28]. Позже он был подтвержден для больших масштабов моделирования наноструктурирования тонких пленок металлов в [29].

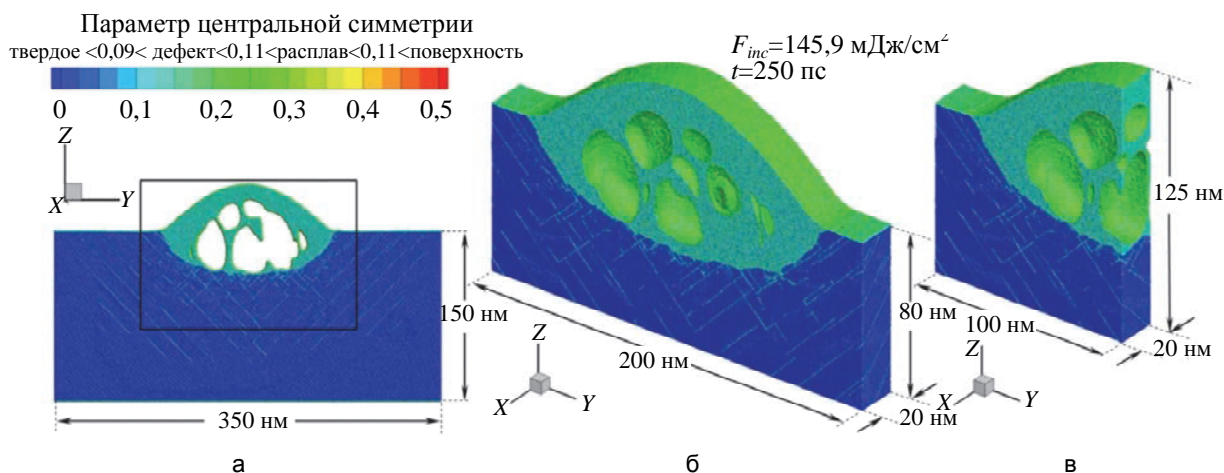


Рис. 7. Рассчитанная атомная конфигурация золотого образца, облученного лазерным импульсом длительностью 1,6 пс с плотностью энергии 145,9 мДж/см² для времени 250 пс. Расчетное сечение, окрашенное в соответствии с ПЦС для идентификации твердых и жидких областей, дефектов, поверхностей и свободных атомов (а); трехмерное изображение атомной конфигурации в прямоугольной области, выделенной на рис. 7, а (б); трехмерный вид атомной конфигурации с дополнительным разрезом по центральной плоскости удобен для визуализации пустот, образовавшихся в объеме материала (в)

Большая электронная теплопроводность способствует падению в расплавленном объеме температуры электронов ниже температуры решетки. Благодаря электрон-фононному энергообмену обеспечиваются условия для быстрого охлаждения расплавленного материала и быстрого затвердевания поверхности, образующейся в процессе гидродинамического движения расплава.

Тем не менее, есть существенная разница между процессами наноструктурирования толстых металлических мишеней, исследованных в данной работе, и тонких металлических пленок [29]. Моделирование формирования наноструктур на тонких пленках показало, что оно осуществляется с отделением пленки от подложки. Кроме того, в расчетах показано (рис. 5, в, г, рис. 6, в, г), что пустоты формируются на некотором расстоянии под поверхностью. Причина состоит в том, что мы моделируем воздействие на толстую мишень. Вследствие закона сохранения массы формирование пустот внутри материала или значительное перераспределение вещества вдоль поверхности позволяет сформировать наноструктуры на поверхности. Это действительно было подтверждено на основе анализа атомных конфигураций и экспериментально полученных результатов (рис. 5, 6).

При релаксации лазерно-индуцированных напряжений в материале формируются под действием инерции большие растягивающие напряжения (порядка 4 ГПа), что превышает прочность материала в расплаве и способствует образованию пустот, предваряющих процесс скалывания [25, 26, 48, 49]. В нашем случае в связи с локализацией энергии лазерного излучения образование пустот обеспечивает, в первую очередь, релаксацию растягивающих сил. Стоит заметить, что процесс формирования пустот происходит при температуре окружающего расплавленного материала (около 1600 К) значительно ниже точки испарения (3243 К). Исходя из этого, внутри пустот и выше поверхности свободных атомов не обнаружено (рис. 5 и 6). Эта ситуация характерна для режима скалывания [26, 47], образование пустого пространства с ультравысоким вакуумом внутри способствует наблюдаемому подъему облученного материала. Процесс разрыва материала постепенно уменьшает импульс движения жидкости вверх, а вновь сформированная наноструктура стремится закристаллизоваться, вследствие двумерного (из-за симметрии эксперимента) быстрого остывания за счет большой электронной теплопроводности. Для нижней плотности энергии 125 мДж/см² процесс подъема расплавленного материала завершается уже к 300-й пс, в то время как для больших плотностей энергии этот процесс заканчивается после 500 пс. При увеличении плотности энергии в конечном итоге реализуется механизм скалывания. Этот механизм станет предметом наших будущих исследований при средних плотностях энергии вблизи порога абляции.

На смоделированных атомных конфигурациях, показанных на рис. 5 и 6, отчетливо видны сформированные дислокационные плоскости в направлении {1,1,1}. Наблюдается отклонение от идеальной ГЦК кристаллической структуры, но атомы характеризуются повышенным ЛПП (параметр отображается желтым цветом), и по-прежнему обладают более высоким порядком, чем в расплаве.

На рис. 8 показан увеличенный вид прямоугольной области на рис. 6, г. Здесь показаны увеличенные для лучшего визуального анализа изображения смоделированных атомных конфигураций при плотности энергии 145,9 мДж/см². Можно сделать вывод, что в результате теплового расширения материала в ответ на быстрый лазерный нагрев появляется ряд дислокационных плоскостей, которые распространяются в направлениях с наименьшей энергией {1,1,1} и окончательно формируют дефекты упаковки. Дефекты упаковки имеют высокий энергетический барьер, поэтому дальнейшее распространение дислокационных плоскостей останавливается. Такое расположение устойчиво, как показано для лазерного упрочнения короткими импульсами в экспериментах на стали [50–52] и теоретически изучено в полупроводниках [53].

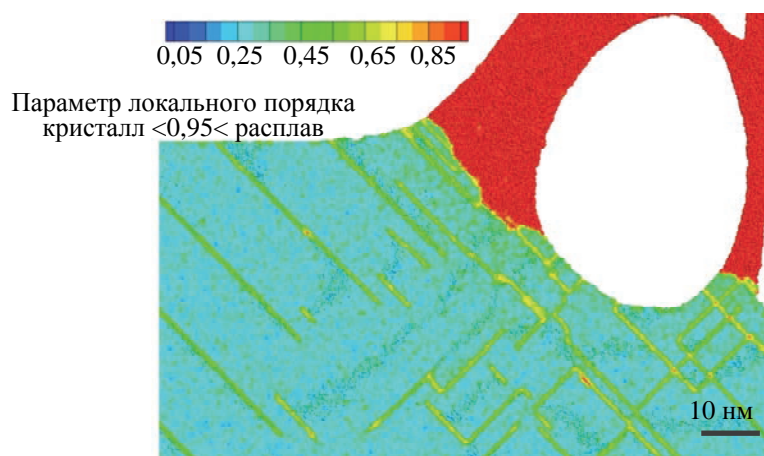


Рис. 8. Увеличенный фрагмент атомной конфигурации в пределах прямоугольной области на рис. 6, г. Плоскости дислокаций отчетливо видны в цветах ЛПП-параметра. Ориентация плоскостей дислокаций в направлении {1,1,1}. Пустоты не содержат свободных атомов

В настоящем исследовании глубина воздействия лазерного импульса совпадает с глубиной эффективного лазерного энергоклада [26], которая для золота составляет около 50 нм для диапазона использованных плотностей энергии [47]. Эта глубина может быть охарактеризована как расстояние, на котором материал нагревается. Градиенты температуры и давления определяются временем электрон-фононного взаимодействия. Для импульсов короче характерного времени электрон-фононного взаимодействия это расстояние определяется двумя конкурирующими процессами – электронной теплопроводностью и электрон-фононным энергообменом. Глубина эффективного лазерного энергоклада зависит только от свойств материала [54, 55]. Этот факт может быть использован при выборе для технологических применений соответствующего режима работы между фотомеханическим и фототермическим разрушением мишени [47, 56]. Формирование дислокационных плоскостей до глубины около 150 нм предполагает модификацию материалов на эту же глубину, поскольку эта модификация возникает из-за механического воздействия, сопровождающего быстрый лазерный нагрев, глубина модификации может быть больше для больших плотностей энергии. К сожалению, мы не смогли проверить это просвечивающим электронным анализом. Это будет предметом будущих исследований.

Наконец, эта уникальная комбинация нанопустот вместе с лазерно-индуцированным процессом упрочнения может найти ряд технологических применений. Пустые пространства могут служить наноловушками для органических молекул при вовлечении их в прямые контакты с подготовленной поверхностью. В аэрокосмических приложениях усиленный нанопеной материал может использоваться как щит или как мишень для ионов или космических частиц [57]. Кроме того, было установлено, что нанопена обладает радиационной стойкостью [58].

Заключение

Теоретически и экспериментально исследовано формирование периодических наноструктур на толстой золотой мишени. Для моделирования процесса наноструктурирования на сверхбольшом масштабе использована гибридная атомистически-непрерывная модель (на основе молекулярной динамики). Экспериментальные результаты получены при использовании дифракционной решетки для создания на поверхности золота синусоидального распределения интенсивности излучения фемтосекундных лазерных импульсов ультрафиолетового диапазона. Поверхностные структуры исследованы методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Высокая разрешающая способность последней методики позволила проводить прямое сравнение эксперимента с результатами молекулярно-динамического моделирования на атомном уровне и показывает очень хорошее согласие. Процесс наноструктурирования на толстых металлических мишенях при воздействии ультракороткого одиночного ультрафиолетового лазерного импульса вблизи порога разрушения может быть описан как результат трех конкурирующих механизмов. Релаксация лазерно-индуцированных сжимающих напряжений в условиях инерционного движения приводит к образованию пустот внутри расплавленной части материала в областях с наибольшей падающей энергией. Формирование пустот определяется растягивающими напряжениями и способствует гидродинамическому движению верхней части расплава, в результате чего образуется структура. Электронная теплопроводность мишени обеспечивает быстрое охлаждение структуры и ее быструю кристаллизацию.

Понимание этих процессов на атомном масштабе и возможность точного моделирования их предоставляет мощный инструмент для прогнозирования поведения материала и, следовательно, разработки новых нанотехнологий. Кроме того, МД-моделирование показывает, что на поверхности образуются нанособенности и нанопустоты под поверхностью, что может быть использовано в технологических приложениях благодаря своим уникальным свойствам: устойчивость внутренней структуры усилена дислокационными плоскостями. Однако это должно быть проверено путем экспериментального анализа в будущем. Из полученных к настоящему времени результатов очевидно, что при более высоких плотностях энергии будет происходить абляция облученного материала. Экспериментальное исследование структур с периодами 350 нм и 270 нм при плотностях энергии вблизи порога абляции и их прямое сравнение с результатами моделирования становится темой наших дальнейших исследований.

References

1. Bäuerle D.W. *Laser Processing and Chemistry*. 4th ed. Springer, 2011, 873 p. doi: 10.1007/978-3-642-17613-5
2. Simon P., Ihlemann J. Machining of submicron structures on metals and semiconductors by ultrashort UV-laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 1996, vol. 63, no. 5, pp. 505–508.
3. Klein-Wiele J.-H., Simon P. Sub-100nm pattern generation by laser direct writing using a confinement layer. *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 7, pp. 9017–9023. doi: 10.1364/OE.21.009017
4. Ihlemann J. Patterning of oxide thin films by UV laser ablation. *Journal of Optoelectronics and Advances Materials*, 2005, vol. 7, no. 3, pp. 1191–1195.
5. Stoian R., Colombier J.P., Maclair C., Cheng G., Bhuyan M.K., Velpula P.K., Srisungsitthisunti P. Spatial and temporal laser pulse design for material processing on ultrafast scales. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2014, vol. 114, no. 1, pp. 119–127. doi: 10.1007/s00339-013-8081-9

6. Gallais L., Bergeret E., Wang B., Guerin M., Benevent E. Ultrafast laser ablation of metal films on flexible substrates. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 177–188. doi: 10.1007/s00339-013-7901-2
7. Korte F., Koch J., Chichkov B.N. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2004, vol. 79, no. 4–6, pp. 879–881.
8. Kuznetsov A.I., Koch J., Chichkov B.N. Nanostructuring of thin gold films by femtosecond lasers. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2009, vol. 94, no. 2, pp. 221–230. doi: 10.1007/s00339-008-4859-6
9. Nakata Y., Okada T., Maeda M. Nano-sized hollow bump array generated by single femtosecond laser pulse. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 2003, vol. 42, no. 12, pp. L1452–L1454.
10. Nakata Y., Miyanaga N., Okada T. Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, no. 15, pp. 6555–6557. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.01.080
11. Ihlemann J., Klein-Wiele J.-H., Bekesi J., Simon P. UV ultrafast laser processing using phase masks. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 59, no. 1, pp. 449–452. doi: 10.1088/1742-6596/59/1/096
12. Bekesi J., Simon P., Ihlemann J. Deterministic sub-micron 2D grating structures on steel by UV-fs-laser interference patterning. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2014, vol. 114, no. 1, pp. 69–73. doi: 10.1007/s00339-013-8083-7
13. Borchers B., Békési J., Simon P., Ihlemann J. Submicron surface patterning by laser ablation with short UV pulses using a proximity phase mask setup. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 6, art. 063106. doi: 10.1063/1.3331409
14. Wortmann D., Koch J., Reininghaus M., Unger C., Hulverscheidt C., Ivanov D.S., Chichkov B.N. Experimental and theoretical investigation on fs-laser-induced nanostructure formation on thin gold films. *Journal of Laser Applications*, 2012, vol. 24, no. 4, art. 042017. doi: 10.2351/1.4734048
15. Apel O., Beinhorn F., Ihlemann J., Klein-Wiele J.-H., Marowsky G., Simon P. Periodic nanostructures. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 2000, vol. 214, no. 9, pp. 1233–1250.
16. Eisele C., Nebel C.E., Stutzmann M. Periodic light coupler gratings in amorphous thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, no. 12, pp. 7722–7726. doi: 10.1063/1.1370996
17. Chen J.-T., Lai W.-C., Kao Y.-J., Yang Y.-Y., Sheu J.-K. Laser-induced periodic structures for light extraction efficiency enhancement of GaN-based light emitting diodes. *Optics Express*, 2012, vol. 20, no. 5, pp. 5689–5695. doi: 10.1364/OE.20.005689
18. Wang C., Chang Y.-C., Yao J., Luo C., Yin S., Ruffin P., Brantley C., Edwards E. Surface enhanced Raman spectroscopy by interfered femtosecond laser created nanostructures. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 2, art. 023107. doi: 10.1063/1.3676040
19. Meshcheryakov Y.P., Bulgakova N.M. Thermoelastic modeling of microbump and nanojet formation on nanosize gold films under femtosecond laser irradiation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005, vol. 82, no. 2, pp. 363–368. doi: 10.1007/s00339-005-3319-9
20. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., von der Linde D., Anisimov S.I. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, vol. 65, art. 092103.
21. Ivanov D.S., Zhigilei L.V. Effect of pressure relaxation on the mechanisms of short-pulse laser melting. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, no. 10, pp. 1057011–1057014.
22. Remington B.A., Bazan G., Belak J., Branga E., Caturla M., Colvin J.D., Edwards M.J., Glendinning S.G., Ivanov D.S., Kad B., Kalantar D.H., Kumar M., Lasinski B.F., Lorenz K.T., McNaney J.M., Meyerhofer D.D., Meyers M.A., Pollane S.M., Rowley D., Schneider M., Stolken J.S., Wark J.S., Weber S.V., Wolfer W.G., Yaakobi B., Zhigilei L.V. Materials science under extreme conditions of pressure and strain rate. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2004, vol. 35, no. 9, pp. 2587–2607.
23. Ivanov D.S., Zhigilei L.V. Combined atomistic-continuum modelling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2003, vol. 68, no. 6, art. 064114. P. 064114-1–064114-22.
24. Anisimov S.I., Kapeliovich B.L., Perel'man T.L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 1974, vol. 39, no. 2, pp. 375–377.
25. Leveugle E., Ivanov D.S., Zhigilei L.V. Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2004, vol. 79, no. 7, pp. 1643–1655. doi: 10.1007/s00339-004-2682-2
26. Zhigilei L.V., Lin Z., Ivanov D.S. Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 27, pp. 11892–11906. doi: 10.1021/jp902294m

27. Ivanov D.S., Lipp V.P., Rethfeld B., Garcia M.E. Molecular-dynamics study of the mechanism of short-pulse laser ablation of singlecrystal and polycrystalline metallic targets. *Journal of Optical Technology*, 2014, vol. 81, no. 5, pp. 250–253. doi: 10.1364/JOT.81.000250
28. Ivanov D.S., Rethfeld B., O'Connor G.M., Glynn T.J., Volkov A.N., Zhigilei L.V. The mechanism of nanobump formation in femtosecond pulse laser nanostructuring of thin metal films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2008, vol. 92, no. 4, pp. 791–796. doi: 10.1007/s00339-008-4712-y
29. Ivanov D.S., Kuznetsov A.I., Lipp V.P., Rethfeld B., Chichkov B.N., Garcia M.E., Schulz W. Short laser pulse nanostructuring of metals: direct comparison of molecular dynamics modeling and experiment. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2013, vol. 111, pp. 675–687. doi: 10.1007/s00339-013-7656-9
30. Lipp V.P., Rethfeld B., Garcia M.E., Ivanov D.S. Atomistic-continuum modeling of short laser pulse melting of Si targets. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2014, vol. 90, no. 24, art. 245306. doi: 10.1103/PhysRevB.90.245306
31. Nagy T., Simon P. Single-shot TG FROG for the characterization of ultrashort DUV pulses. *Optics Express*, 2009, vol. 17, no. 10, pp. 8144–8151. doi: 10.1364/OE.17.008144
32. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids, Volumes I, II, and III: Subject Index and Contributor Index*. NY, Academic Press, 1985.
33. Landau L.D. Theory of Fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, 1956, vol. 3, no. 6, pp. 920–925.
34. Schäfer C., Urbassek H.M., Zhigilei L.V., Garrison B.J. Pressure-transmitting boundary conditions for molecular dynamics simulations. *Computational Materials Science*, 2002, vol. 24, no. 4, pp. 421–429. doi: 10.1016/S0927-0256(01)00263-4
35. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Ashitkov S.I., Nishihara K. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no. 24, pp. 9592–9596. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.082
36. *Smithell's Metal Reference Book*. 8th ed. Eds. W.F. Gale, T.C. Totemeier. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
37. Morris J.R., Song X. The melting lines of model systems calculated from coexistence simulations. *Journal of Chemical Physics*, 2002, vol. 116, no. 21, pp. 9352–9358. doi: 10.1063/1.1474581
38. Lin Z., Zhigilei L.V., Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 77, no. 7, art. 075133. doi: 10.1103/PhysRevB.77.075133
39. Anisimov S.I., Rethfeld B. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *Proc. SPIE*, 1997, vol. 3093, pp. 192–203.
40. Hohlfeld J., Wellershoff S.-S., Güdde J., Conrad U., Jahnke V., Matthias E. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 2000, vol. 251, no. 1–3, pp. 237–258.
41. Petrov Yu.V., Migdal K.P., Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V. Two-temperature equation of state for aluminum and gold with electrons excited by an ultrashort laser pulse. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2015. doi: 10.1007/s00340-015-6048-6
42. Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Ashitkov S.I., Khokhlov V.A., Petrov Yu.V., Komarov P.S., Agranat M.B., Anisimov S.I., Nishihara K. Two-temperature relaxation and melting after absorption of femtosecond laser pulse. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no. 24, pp. 9712–9716. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.139
43. Wang X.Y., Riffe D.M., Lee Y.-S., Downer M.C. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1994, vol. 50, no. 11, pp. 8016–8019. doi: 10.1103/PhysRevB.50.8016
44. Ivanov D.S., Lin Z., Rethfeld B.C., O'Connor G.M., Glynn T.J., Zhigilei L.V. Nanocrystalline structure of nanobump generated by localized photoexcitation of metal film. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 1, art. 013519. doi: 10.1063/1.3276161
45. Gilvarry J.J. The Lindemann and Gruneisen laws. *Physics Review*, 1956, vol. 102, no. 2, pp. 308–316. doi: 10.1103/PhysRev.102.308
46. Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1998, vol. 58, no. 17, pp. 11085–11088.
47. Ivanov D.S., Lipp V.P., Veiko V.P., Jakovlev E., Rethfeld B., Garcia M.E. Molecular dynamics study of the short laser pulse ablation: quality and efficiency in production. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2014, vol. 117, no. 4, pp. 2133–2141. doi: 10.1007/s00339-014-8633-7
48. Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Ashitkov S.I., Petrov Yu.V., Agranat M.B., Anisimov S.I., Nishihara K., Fortov V.E. Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2008, vol. 107, no. 1, pp. 1–19. doi: 10.1134/S1063776108070017

49. Upadhyay A.K., Inogamov N.A., Rethfeld B., Urbassek H.M. Ablation by ultrashort laser pulses: atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 78, no. 4, art. 045437. doi: 10.1103/PhysRevB.78.045437
50. Wu B., Shin Y.C. A self-closed thermal model for laser shock peening under the water confinement regime configuration and comparisons to experiments. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97, no. 11, art. 113517. doi: 10.1063/1.1915537
51. Nakano H., Miyauti S., Butani N., Shibayanagi T., Tsukamoto M., Abe N. Femtosecond laser peening of stainless steel. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2009, vol. 4, no. 1, p. 35. doi: 10.2961/jlmm.2009.01.0007
52. Nakano H., Tsuyama M., Miyauti S., Shibayanagi T., Tsukamoto M., Abe N. Femtosecond and nanosecond laser peening of stainless steel. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2010, vol. 5, no. 2, pp. 175–178. doi: 10.2961/jlmm.2010.02.0014
53. Cheng G.J., Shehadeh M.A. Dislocation behavior in silicon crystal induced by laser shock peening: a multiscale simulation approach. *Scripta Materialia*, 2005, vol. 53, no. 9, pp. 1013–1018. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.014
54. Wellershoff S.-S., Hohlfield J., Gudde J., Matthias E. The role of electron–phonon coupling in femtosecond laser damage of metals. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 1999, vol. 69, no. 7, pp. S99–S107. doi: 10.1007/s003399900305
55. Veiko V.P., Shakhno E.A., Yakovlev E.B. Effective time of thermal effect of ultrashort laser pulses on dielectrics. *Quantum Electronics*, 2014, vol. 44, no. 4, pp. 322–324. doi: 10.1070/QE2014v044n04ABEH015324
56. Ivanov D.S., Rethfeld B.C. The effect of pulse duration on the interplay of electron heat conduction and electron-photon interaction: photo-mechanical versus photo-thermal damage of metal targets. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no. 24, pp. 9724–9728. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.131
57. Anders C., Bringa E.M., Urbassek H.M. Sputtering of a metal nanofoam by Au ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 2015, vol. 342, pp. 234–239. doi: 10.1016/j.nimb.2014.10.005
58. Bringa E.M., Monk J.D., Caro A., Misra A., Zepeda-Ruiz L., Duchaineau M., Abraham F., Nastasi M., Picraux S.T., Wang Y.Q., Farkas D. Are nanoporous materials radiation resistant? *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 7, pp. 3351–3880. doi: 10.1021/nl201383u

- | | | |
|---------------------------------------|---|--|
| Иванов Дмитрий Сергеевич | – | PhD, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; старший научный сотрудник, Технический Университет Кайзерслаутерна и исследовательский центр ОПТИМАС, Кайзерслаутерн, 67653, Германия, Ivanov@uni-kassel.de |
| Липп Владимир Петрович | – | аспирант, Университет Касселя, Кассель, 34109, Германия; аспирант, Технический Университет Кайзерслаутерна и исследовательский центр ОПТИМАС, Кайзерслаутерн, 67653, Германия, v.p.lipp@gmail.com |
| Блуменштейн Андреас | – | аспирант, Университет Касселя, Кассель, 34109, Германия; аспирант, Лазерная лаборатория Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия, ablumenstein@ump.gwdg.de |
| Вейко Вадим Павлович | – | доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, veiko@lastech.ifmo.ru |
| Яковлев Евгений Борисович | – | доктор технических наук, доцент, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, yak@lastech.ifmo.ru |
| Роддатис Владимир Владимирович | – | PhD, научный работник, Институт физики материалов университета Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия, vroddatis(at)ump.gwdg.de |
| Гарсия Мартинь | – | PhD, профессор, Университет Касселя, Кассель, 34109, Германия, Garcia@physik.uni-kassel.de |
| Ретфельд Барбель | – | PhD, профессор, профессор, Технический Университет Кайзерслаутерна и исследовательский центр ОПТИМАС, Кайзерслаутерн, 67653, Германия, rethfeld@physik.uni-kassel.de |
| Илеманн Юрген | – | PhD, руководитель отдела, Лазерная лаборатория Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия, joern.ihlemann@mb.tu-chemnitz.de |
| Симон Петер | – | PhD, руководитель отдела, Лазерная лаборатория Гёттингена, Гёттинген, 37077, Германия, dmierwaldt@ump.gwdg.de |
| Dmitry S. Ivanov | – | PhD, senior scientific researcher, ИТМО University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; senior scientific researcher, Technical University of Kaiserslautern and OPTIMAS research center, Kaiserslautern, 67653, Germany, Ivanov@uni-kassel.de |

- Vladimir P. Lipp* – postgraduate, University of Kassel, Kassel, 34109, Germany; postgraduate, Technical University of Kaiserslautern and OPTIMAS research center, Kaiserslautern, 67653, Germany, v.p.lipp@gmail.com
- Andreas Blumenstein* – postgraduate, University of Kassel, Kassel, 34109, Germany; postgraduate, Laser-Laboratorium Göttingen e.V., Göttingen, 37077, Germany, ablumenstein@ump.gwdg.de
- Vadim P. Veiko* – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, veiko@lastech.ifmo.ru
- Evgeny B. Yakovlev* – D.Sc., Associate professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, yak@lastech.ifmo.ru
- Vladimir V. Roddatis* – PhD, staff scientist, Institute of Material Physics, University of Göttingen, Göttingen, D-37077, Germany, vroddatis@ump.gwdg.de
- Martin Garcia* – PhD, Professor, University of Kassel, Kassel, 34109, Germany, Garcia@physik.uni-kassel.de
- Baerbel Rethfeld* – PhD, Professor, Professor, Technical University of Kaiserslautern and OPTIMAS research center, Kaiserslautern, 67653, rethfeld@physik.uni-kassel.de
- Jürgen Ihlemann* – PhD, Head of the Department, Laser-Laboratorium Göttingen e.V., Göttingen, 37077, Germany, joern.ihlemann@mb.tu-chemnitz.de
- Peter Simon* – PhD, Head of the Department, Laser-Laboratorium Göttingen e.V., Göttingen, 37077, Germany, dmierwaldt@ump.gwdg.de