PACS 81.16.Rf; 78.66.Vs; 82.70.Dd; 42.65.Re

Использование бихроматического фемтосекундного лазерного излучения для наноструктурирования поверхности с помощью слоя коллоидных микрочастиц

Н.М.Битюрин, А.В.Афанасьев, В.И.Бредихин, А.В.Пикулин, И.Е.Иляков, Б.В.Шишкин, Р.А.Ахмеджанов, Е.Н.Горшкова

Изучено наноструктурирование поверхности полимеров и стекол с помощью слоя коллоидных частиц как фокусирующей системы при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Показано, что преобразование части энергии фемтосекундного лазерного импульса во вторую гармонику приводит к существенному снижению порога модификации и к уменьшению размеров элементов получаемой структуры. Модификация поверхности (абляция, свеллинг) при интенсивностях свыше 10¹² Bm/cm² происходит посредством генерации свободных носителей. При этом вторая гармоника более эффективна при многофотонной ионизации, тогда как излучение на основной частоте эффективно при ударной ионизации. Излучение второй гармоники лучше фокусируется системой коллоидных частиц, чем излучение основной частоты. В результате при использовании бихроматических импульсов уменьшаются и порог модификации, и размер элементов получаемой структуры. Обсуждаются также оптические свойства слоев коллоидных частиц и способы их нанесения на диэлектрические подложки.

Ключевые слова: фемтосекундные импульсы, вторая гармоника, бихроматическое излучение, наноструктурирование поверхности, слои коллоидных частиц.

1. Введение

При создании отдельных нанообъектов на поверхности твердого тела технологиям, основанным на использовании лазерного излучения, трудно конкурировать с технологиями, использующими электронные пучки. Однако при создании массива структур сразу на больших площадях наноструктурирование с помощью лазерного излучения имеет существенные преимущества. Можно выделить два основных подхода к лазерному наноструктурированию поверхности на больших площадях: использование интерференции лазерных пучков и структурирование с помощью ближнепольных масок. Если речь идет о модификации поверхности твердого тела с помощью фемтосекундных лазерных импульсов, то второй подход оказывается предпочтительным, поскольку такие импульсы плохо интерферируют на больших площадях. Простейшим видом ближнепольной маски является слой диэлектрических микрочастиц. Обычно такой слой наносится на поверхность материала из коллоидного раствора и образует плотнейшую упаковку в результате процесса самоорганизации. Слои коллоидных частиц, нанесенные на поверхность твердого тела, используются для наноструктурирования поверхности с помощью лазерного излучения. Этому способу наномодификации поверхности (иногда его называют лазерной наносферной литографией) посвящен ряд работ [1–9].

Кроме того, активно обсуждается вопрос о возможности увеличения эффективности воздействия фемтосекундного лазерного импульса на вещество путем изменения формы импульса за счет спектральной фазовой модуляции [10-12]. При этом высокочастотная часть импульса располагается на его переднем фронте, обеспечивая эффективную многофотонную ионизацию, тогда как низкочастотная часть вполне эффективна для ударной ионизации. Следует отметить, однако, что в нашей более ранней работе [13] эта идея реализовывалась не для высокочастотной и низкочастотной частей фемтосекундного импульса, а для второй гармоники (ВГ) и основной частоты (ОЧ) излучения, что представляется более эффективным. Таким образом, ВГ создает затравочные электроны, а излучение ОЧ используется для энергетического воздействия. В настоящей работе мы использовали бихроматическое излучение для воздействия на вещество через фокусирующую систему, состоящую из коллоидных частиц.

2. Оптика слоев коллоидных частиц

В схемах ближнепольной литографии диэлектрические прозрачные сферические микрочастицы используются в качестве микролинз для фокусировки лазерного излучения. Слои микрочастиц наносятся непосредственно на структурируемую подложку. При лазерном облучении каждая из таких микрочастиц создает область локального усиления лазерного поля непосредственно под собой, внутри подложки. В результате на подложке могут формироваться периодические структуры. Однако при этом шарики не являются отдельными независимыми микролинзами в плотноупакованном массиве. Здесь могут быть существенны эффекты перерассеяния излучения

Н.М.Битюрин, А.В.Афанасьев, В.И.Бредихин, А.В.Пикулин, И.Е. Иляков, Б.В.Шишкин, Р.А.Ахмеджанов. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ГСП-120, ул. Ульянова, 46; e-mail: bit@appl.sci-nnov.ru, ava@ufp.appl.sci-nnov.ru

Е.Н.Горшкова. Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Россия, 603950 Н.Новгород, просп. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г., после доработки – 17 марта 2014 г.

между соседними микрочастицами и возможно проявление различных коллективных эффектов.

К настоящему времени известны несколько практически важных для лазерного микро- и наноструктурирования эффектов, обусловленных взаимовлиянием шариков в плотноупакованных коллоидных массивах. В работе [6] исследовались структуры, возникающие при облучении фемтосекундным лазерным излучением массива из диэлектрических шариков, половина из которых с помощью напыления была покрыта золотом. В ряде случаев облучение приводило к формированию в золотом покрытии гексагональных апертур. Появление таких структур объяснялось соответствующим распределением лазерного



Рис.1. Участок бесконечного монослоя микрошариков на подложке (выделен кластер из семи шариков).



поля, что связано с коллективными эффектами в слое шариков. В работе [14] исследовалась абляция материала лазерным излучением, сфокусированным посредством массива из шариков, нанесенного на модифицируемую поверхность. При этом абляционные нанократеры под шариками, находящимися на границе массива, были более глубокими. Соответствующий расчет распределений лазерного поля выявил наличие потоков энергии в коллоидном массиве от внутренних шариков к внешним, в результате чего вблизи последних формируется более сильное ближнее поле. В работе [7] продемонстрирован эффект удлинения фокуса за шариком вследствие влияния соседей, что может на порядок изменить высоту получающихся выпуклых структур [9]. Выявление и изучение таких эффектов необходимо для эффективного использования массивов микрошариков в качестве ближнепольных фокусирующих устройств при наноструктурировании.

Ниже приведены результаты расчетов распределений квадрата модуля электрического поля $|E|^2$ вблизи шариков различных конфигураций из полистирола на стеклянной подложке, а именно: одиночного шарика, плотноупакованного гексагонально-симметричного кластера из семи шариков и бесконечного плотноупакованного монослоя. Расположение шариков схематично изображено на рис.1. Расчеты проводились для случаев облучения плоской бихроматической волной на длинах волн 800 нм (ОЧ титан-сапфорового лазера) и 400 нм (ВГ). Результаты расчетов (рис.2) показывают, что ВГ лучше фокусируется системой шариков, чем излучение ОЧ. Кроме того, и в случае шарика в составе конечного кластера, и в случае бесконечного монослоя заметно влияние коллективных эффектов на фокусировку – уменьшение интенсивности и образование длинного фокуса.

Расчет проводился методом конечных разностей во временной области (FDTD) с шагом сетки 10 нм. Для моделирования бесконечного монослоя шариков применялись периодические граничные условия по направлениям *x* и *y*. В остальных случаях для подавления краевых эф-



Рис.2. Распределения $|E|^2$ вблизи шариков диаметром 1 мкм из полистирола (n = 1.59) на подложке из стекла (n = 1.46) при воздействии падающей по нормали плоской волны, линейно поляризованной вдоль координаты x, с $\lambda = 800$ (a, b, d) и 400 нм (δ , c, e). Распределения нормированы на значение поля в падающей волне.

фектов на границах вычислительной ячейки использовался идеально согласованный слой (PML) толщиной от 0.4 до 1 мкм.

3. Нанесение слоя коллоидных частиц на поверхность твердого тела

Современные представления о природе коллоидных кристаллов восходят к работам Ленгмюра [15], в которых были рассмотрены силы взаимодействия коллоидных частиц в растворе и на твердой поверхности и определены условия образования коллоидных кристаллов. В частности была описана важная роль диэлектрической проницаемости растворителя. В работах Ленгмюра был также предложен экспериментальный метод получения слоев плотноупакованных частиц на твердой поверхности (2D коллоидных кристаллов), основанный на вытягивании за счет поверхностного натяжения коллоидного раствора на подложку с одновременным подсушиванием этого слоя [16, 17]. За последующие десятилетия были развиты различные варианты метода Ленгмюра-Блоджет с целью получения совершенных 2D коллоидных кристаллов большой площади [18]. В последнее время в связи с возникновением наносферной литографии, в частности лазерной наносферной литографии, интерес к данной задаче возродился, поскольку потребовалось создание технологий нанесения высококачественных коллоидных кристаллов из элементарных объектов различной природы, формы и размеров на разные типы подложек. Одним из «популярных» объектов является коллоидный кристалл из прозрачных шариков (SiO₂, полистирол) микронного или субмикронного размера, которые, например в лазерной наносферной литографии, играют роль фокусирующих микролинз. Несмотря на большое количество работ (см., напр., упомянутый выше обзор [18]) в этой области, нанесение высококачественных двумерных коллоидных монокристаллов большой площади представляет собой трудную задачу. Это особенно справедливо для полимерных подложек. Сложность задачи связана с тем, что растворителем в коллоидных растворах часто является вода (ее преимущество – большая диэлектрическая проницаемость), а полимеры, как правило, гидрофобны. Между тем, задача нанесения коллоидных кристаллов на полимеры является важной, поскольку ряд из них используется в качестве резистов, а другие перспективны в микроэлектронных и оптоэлектронных применениях.

В работе [4] предлагается использовать перенос коллоидного монослоя с поверхности жидкости на образец с помощью скотча, однако наличие дополнительного внешнего слоя ограничивает возможности применения такого покрытия.

В настоящей работе для получения слоев микрочастиц на поверхности полимера (ПММА) мы пошли по пути приготовления взвеси частиц в сложном растворителе непосредственно на ней. С одной стороны, это уменьшало диэлектрическую проницаемость растворителя, а следовательно, увеличивало вероятность паразитной агрегации частиц, но с другой стороны, это увеличивало смачиваемость поверхности подложки. Оптимизируя состав растворителя, удается получить на полимере слои микрочастиц, качество которых позволяет проводить эксперименты по лазерному облучению, рассмотренные ниже.

Полистирольные шарики с диаметром ~1 мкм и средним отклонением диаметра не более 0.06 мкм были нане-



Рис.3. Микрофотография монослоя полистироловых шариков диаметром ~1 мкм на поверхности ПММА. На вставке – дифракционная картина, возникающая при облучении монослоя шариков излучением пробного лазера с λ = 532 нм.

сены на ПММА и стеклянные подложки. В качестве стеклянных подложек использовались предметные стекла для микроскопов (ApexLab Co.). Суспензия с выбранной концентрацией шариков была приготовлена так, что после высыхания ее капли на поверхности подложки образовывался плотноупакованный монослой с гексагональной симметрией. Дефекты структуры таких слоев и размеры доменов определялись дисперсией размеров шариков. Каждый из плотноупакованных доменов состоял из сотен микрочастиц. Микрофотография монослоя полистироловых шариков ПММА приведена на рис.3.

Мы использовали дифракцию пучка непрерывного лазера (рис.3) на нанесенном слое для быстрого контроля изготовленных образцов. Гексагональная структура рефлексов дифрагировавшего света указывала на то, что в пятне пробного лазерного излучения находится область слоя микрочастиц, пригодная для использования.

4. Воздействие фемтосекундных лазерных импульсов

Ниже рассматривается наноструктурирование поверхности диэлектрика путем воздействия гармоник одиночных фемтосекундных импульсов излучения лазера на сапфире с титаном.

В эксперименте использовался лазер Spitfire Pro (Spectra Physics) в режиме разовых импульсов (схема эксперимента показана на рис.4). Длительность импульса составляла 50 фс, энергия –1.7 мДж, центральная длина волны – 800 нм; диаметр пучка был равен 7 мм. Фокусировка пучка осуществлялась плосковыпуклой линзой с фокусным расстоянием 15 см. Мы изучали формирование периодических наноструктур, состоящих из абляционных кратеров или из холмиков, при различных режимах облучения. Образцы облучались одиночными фемтосекундными импульсами излучения ОЧ, импульсами ВГ и бихроматическими (ОЧ + ВГ) импульсами. Тонкий (100 мкм) кристалл ВВО (синхронизм 2-го типа, или оее) использовался для генерации ВГ с максимальной интегральной эффективностью 5%. Ориентация кристалла варьировалась для изменения эффективности преобразования (синхронизма). Чтобы избежать временного разделения ОЧи ВГ-импульсов, кристалл помещался за линзой. Синий стеклянный фильтр (оптическая толщина A₄₀₀ < 0.02, $A_{800} > 20$) толщиной 3 мм использовался для выделения



Рис.4. Оптическая схема экспериментальной установки (генерируется излучение на центральной длине волны 800 нм, длительность импульса 50 фс, диаметр пучка 7 мм):

1 – фемтосекундная лазерная система Spitfire 50 FS (Spectra-Physics);
2 – задающий генератор фемтосекундной системы (Tsunami);
3 – лазер накачки задающего генератора (Millennia);
4 – лазер накачки усилителя Spitfire (Empower);
5 – персональный компьютер, управляющий режимом генерации излучения (моноимпульсный или с частотой следования импульсов 1 кГц);
6 – зеркала с высоким коэффициентом отражения;
7 – приемник измерителя оптической мощности;
8 – измеритель оптической мощности;
9 – линза (F = 15 см);
10 – тонкий кристалл ВВО для ГВГ оптического излучения;
11 – фильтр СЗС-21 для выделения только излучения ВГ;
12 – образец (пластина из стекла или ПММА с нанесенными микрошариками), помещенный на многокоординатный трансляционный столик;
13 – трансляционный столик;
14 – экран.

ВГ. Плотность падающей энергии в лазерном пятне изменялась путем перемещения образца вдоль оси сфокусированного пучка. При этом образец находился заведомо ближе к линзе, чем область пробоя воздуха. В дальнейшем под плотностью энергии бихроматического импульса имеется в виду плотность энергии импульса излучения ОЧ перед установкой ориентации кристалла BBO, соответствующей фазовому синхронизму.

Анализ поверхности осуществлялся с помощью атомно-силового микроскопа. Наиболее высококачественные изображения были получены при использовании полуконтактного режима сканирования.

5. Результаты и их обсуждение

Когда плотность энергии в импульсе начинала превышать определенный порог (пороговая интенсивность для бихроматического импульса составляла 5×10^{11} BT/cm², для импульса излучения OЧ – 10^{12} BT/cm²), шарики улетали с поверхности облученной области. Этот процесс аналогичен лазерной очистке [19]. При увеличении плотности энергии по отношению к порогу лазерной очистки еще на 15% мы получали на подложках ПММА абляционные кратеры, а на стеклянных подложках – холмики (рис.5 и 6). Для стеклянных подложк порог отлета шариков и соответственно плотность энергии, необходимая для образования структур, были почти в два раза ниже в случае облучения бихроматическим пучком, чем пучком



Рис.5. Структуры (абляционные кратеры), полученные на ПММА при воздействии одного фемтосекундного импульса с использованием слоя микрошариков:

a – бихроматический импульс; δ – импульс ВГ; справа изображено сечение поверхности образца вдоль оси *s*, отмеченной на цветовой карте распределения высот *h* над плоскостью *xy* (изображения получены с помощью атомно-силового микроскопа).



Рис.6. Структуры (выпуклости), полученные на стеклянной подложке при воздействии одного фемтосекундного бихроматичекого импульса с использованием слоя микрошариков. Справа изображено сечение поверхности образца вдоль оси *s*, отмеченной на цветовой карте распределения высот *h* над плоскостью *xy* (изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа).

излучения ОЧ. Для ПММА-подложек это различие было еще больше. В обоих случаях плотность энергии в импульсе, необходимая для формирования структур бихроматическим импульсом, была существенно меньше плотности энергии, необходимой для лазерной очистки при воздействии только импульсом излучения ОЧ.

Добавление ВГ приводит к образованию на стеклянных и ПММА-подложках более локализованных структур абляционных кратеров диаметром ~100 нм. Результаты статистической обработки (рис.7) говорят о том, что диаметры кратеров, получаемых при раздельном облучении ПММА бихроматическим импульсом и ВГ, близки друг к другу, и их размеры меньше получаемых при воздействии только импульсами излучения ОЧ.

В случае фильтрации излучения ОЧ и использования лишь ВГ структуры появлялись только при помещении образца намного ближе к фокусу пучка, чем в случае их возникновения под действием бихроматического импульса. Смещение образца приводило к увеличению пороговой плотности энергии ВГ, которая даже с учетом поглощения в фильтре оказывалась в несколько раз выше парциальной плотности энергии ВГ в бихроматическом пучке вблизи порога образования структур. При этом дисперсионное расплывание импульса при прохождении через фильтр, приводящее к уменьшению максимума интенсивности менее чем на 30%, не оказывало определяющего влияния. Это означает, что излучение ОЧ в бихроматическом импульсе вносит существенный вклад в



Рис.7. Гистограмма распределения размеров абляционных кратеров (полный размер по половине амплитуды) в ПММА на пороге образования структур. Данные получены при обработке 30 пространственных профилей для каждого из случаев ОЧ-, ВГ- и ОЧ + ВГ-облучения.

модификацию поверхности. Мы предполагаем, что модификация поверхности была обусловлена генерацией носителей заряда, т.е. образованием плазмы. В дальнейшем, рассматривая механизмы генерации носителей, мы будем называть этот процесс ионизацией, как это принято в современной литературе. Согласно [13] ВГ более эффективна при многофотонной ионизации, чем излучение ОЧ, которое, в свою очередь, эффективно при увеличении числа свободных электронов в процессе ударной ионизации. Выше было показано, что излучение ВГ лучше фокусируется системой шариков. Этим можно объяснить уменьшение порога модификации вещества и поперечного размера получающихся структур при переходе к бихроматическому облучению.

Вопрос об участии ударной ионизации в генерации свободных носителей требует отдельного обсуждения. В автомодельном режиме развития лавины ударная ионизация обеспечивает коэффициент размножения электронов ~ $\exp(f/f_0)$, где f – плотность энергии в импульсе (лазерный флуенс), а f_0 – характерный флуенс ударной ионизации.

Как указано выше, порог отлета шариков при воздействии двухчастотного импульса по плотности мощности на основной частоте был равен 5×10^{11} BT/см².

Из рис.2 следует, что слой шариков с учетом их электродинамического взаимодействия обеспечивает усиление по интенсивности примерно в пять раз. Учитывая, что структуры формируются при энергиях в импульсе, примерно на 15% превышающих порог отлета шариков, и то, что длительность импульса в эксперименте была равна 50 фс, получаем пороговую плотность энергии образования структур $f \approx 150$ мДж/см².

Аморфный полимер ПММА, используемый в эксперименте, – это молекулярное тело с большим свободным объемом. Процесс генерации свободных носителей осуществляется здесь через ионизацию молекул. Электроны в зоне проводимости – это просто свободные электроны, т. е. эффективная масса электрона – это масса свободного электрона.

Из решения кинетического уравнения для распределения электронов проводимости по энергиям в приближении уравнения Фоккера–Планка в модели удвоения потока (подробнее см., напр., в работе [13]) получаем

$$f_0 = \frac{3}{4\pi 2.38} \frac{m}{e^2} \frac{\omega^2 + v^2}{v} \frac{c}{n_\omega} E_i.$$

Здесь *m* – масса электрона: *e* – заряд электрона; $\omega = 2.36 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ – основная частота лазерного излучения; *v* – частота столкновений; *c* – скорость света; n_{ω} – показатель преломления; E_i – энергия ионизации. Полагая *m* равной массе свободного электрона, $n_{\omega} = 1.5$, $E_i = 10$ эВ и *v* = 10^{15} c^{-1} , получаем $f_0 = 70 \text{ мДж/см}^2$. Частота столкновений $v = 10^{15} \text{ c}^{-1}$ соответствует длине свободного пробега 1 нм и кинетической энергии электрона 3 эВ.

Таким образом, $f > f_0$ примерно в два раза и ударная ионизация обеспечивает размножение свободных электронов и увеличение их концентрации примерно на порядок. Сделанные оценки подтверждают, что ударная ионизация в условиях описываемого эксперимента может быть существенна.

Результаты электродинамических расчетов показывают, что для эффективного формирования максимума ближнего поля диаметр шарика из полистирола должен быть не меньше длины волны. Как видно из рис.2, наибольшая плотность структурирования и наименьшая ширина максимума поля достигаются при длине волны порядка диаметра шарика.

Наши эксперименты показали, что возможность локализации области лазерной модификации при воздействии бихроматического излучения определяется распределением интенсивности ВГ. Это означает, что мы можем использовать шарики с диаметром, близким к длине волны излучения не ОЧ, а ВГ.

На рис.8 показаны распределения интенсивности в случае фокусировки слоем шариков с диаметром вдвое меньшим, чем рассмотрено выше. Видно, что излучение ВГ хорошо фокусируется шариками диаметром 400 нм, тогда как излучение ОЧ не фокусируется и проходит практически без ослабления. Таким образом, используя шарики меньшего диаметра, можно по крайней мере в два раза уменьшить расстояние между абляционными кратерами. Эти эксперименты планируется провести в ближайшем будущем. Также планируется оптимизиро-



Рис.8. Распределения $|E|^2$ вблизи шариков диаметром 400 нм из полистирола (n = 1.59) в составе бесконечного монослоя на подложке из стекла (n = 1.46) при воздействии падающих по нормали плоских волн с $\lambda = 400$ (a) и 800 нм (δ), линейно поляризованных вдоль координаты x. Распределения нормированы на значение поля в падающей волне.

вать временную форму бихроматического импульса. Импульс ВГ должен опережать импульс излучения ОЧ, а для еще большего уменьшения эффективности многофотонной ионизации основной частотой импульс излучения ОЧ предполагается удлинить.

6. Заключение

Мы рассмотрели наноструктурирование поверхности твердых тел, таких как полимеры и стекла, фемтосекундными лазерными импульсами с помощью слоя коллоидных частиц как фокусирующей системы. Речь идет об одноимпульсном воздействии мощного фемтосекундного лазерного излучения. Основная частота излучения таких лазеров, типичным примером которых является лазер на сапфире с титаном с длиной волны ~800 нм, лежит в ближнем ИК диапазоне. Экспериментально продемонстрировано, что преобразование части энергии исходного лазерного импульса в ВГ с помощью нелинейного кристалла, т.е. использование бихроматических импульсов, в случае воздействия на полимеры приводит к уменьшению порога лазерного наноструктурирования примерно в два раза и к уменьшению поперечных размеров элементарных структур, например абляционных кратеров. Радиус кратеров при воздействии бихроматических импульсов (менее 100 нм) был на 30% меньше, чем при воздействии излучения ОЧ. В эксперименте использовались импульсы с энергией 1.7 мДж, в ВГ преобразовывалось до 5% энергии излучения ОЧ. Образцами служили полиметилметакрилат или стеклянные пластинки с нанесенными на них слоями полистирольных шариков диаметром 1 мкм.

Модификация поверхности (абляция, свеллинг) при интенсивностях свыше 10¹² Вт/см², что соответствует порогу модификации, происходит посредством генерации свободных носителей. При этом ВГ более эффективна при многофотонной ионизации, т.е. она эффективнее, чем излучение ОЧ, создает исходные электроны в зоне проводимости, тогда как последнее эффективно при ударной ионизации, т. е. хорошо «размножает» исходные электроны. Таким образом, ВГ создает затравку для образования структур, а излучение ОЧ используется для энергетического воздействия. Нами показано, что излучение ВГ лучше фокусируется системой коллоидных частиц, чем излучение ОЧ. Рассмотрение проведено с учетом того, что плотноупакованный слой микрочастиц нельзя рассматривать как совокупность независимых микролинз. В такой системе существенно перерассеяние излучения внутри слоя. Поскольку затравочное излучение ВГ лучше фокусируется слоем микрочастиц, то вблизи порога размер области локализации воздействия бихроматического пучка будет соответствовать таковому для ВГ. По существу, предложен простой метод увеличения чувствительности и разрешающей способности одного из основных способов лазерного наноструктурирования поверхности с помощью фемтосекундных лазерных импульсов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН № 13 «Экстремальные световые поля и их приложения».

Авторы также благодарят за финансовую поддержку работы Министерство образования и науки РФ, РФФИ (гранты № 13-02-97075-а povolzhie и 13-02-12433-офи_м2), а также программу Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

- Luk'Yanchuk B.S., Wang Z.B., Song W.D., Hong M.H. Appl. Phys., Mater. Sci. Process., 79, 747 (2004).
- Langer G., Brodoceanu D., Bäuerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 261104 (2006).
 Wu W., Katsnelson A., Memis O.G., Mohseni H. *Nanotechnol.*, **18**, 485302 (2007).
- Khan A., Wang Z.B., Sheikh M.A., Whitehead D.J., Li L. Appl. Surf. Sci., 258, 774 (2011).
- 5. Chong T.C., Hong M.H., Shi L.P. Laser Photon. Rev., 4, 123 (2010).
- Pikulin A., Bityurin N., Langer G., Brodoceanu D., Bäuerle D. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 191106 (2007).
- Pikulin A., Afanasiev A., Agareva N., Alexandrov A.P., Bredikhin V., Bityurin N. Opt. Express, 20, 9052 (2012).
- 8. Битюрин Н.М. Квантовая электроника, 40, 955 (2010).
- Bityurin N., Afanasiev A., Bredikhin V., Alexandrov A., Agareva N., Pikulin A., Ilyakov I., Shishkin B., Akhmedzhanov R. *Opt. Express*, 21, 21485 (2013).

- Englert L., Rethfeld B., Haag L., Wollenhaupt M., Sarpe-Tudoran C., Baumert T. *Opt. Express*, 15, 17855 (2007).
- Mauclair C., Zamfirescu M., Colombier J. P., Cheng G., Mishchik K., Audouard E., Stoian R. Opt. Express, 20, 12997 (2012).
- Englert L., Wollenhaupt M., Sarpe C., Otto D., Baumert T. J. Laser Appl., 24, 042002 (2012).
- 13. Bityurin N., Kuznetsov A. J. Appl. Phys., 93, 1567 (2003).
- Wang Z.B., Guo W., Luk' yanchuk B., Whitehead D.J., Li L., Liu Z. J. Laser Micro/Nanoeng., 3, 14 (2008).
- 15. Langmuir I.J. J. Chem. Phys., 6, 873 (1938).
- 16. LangmuirI.J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).
- 17. Blodgett K.B. Am. Chem. Soc., 57, 1007 (1935).
- 18. Xiaozhou Y., Qi L. Nano Today, 6, 608 (2011).
- 19. Luk'anchuk B. (Ed.). Laser Cleaning (World Scientific, 2002).