



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DISERTAČNÍ PRÁCE

Peter Pira

Charakterizace a fokusace svazku kapilárního XUV laseru pro účely depozice tenkých vrstev

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Jan Wild, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: 4f2 - Fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí

Praha 2018

Prehlasujem, že som túto dizertačnú prácu vypracoval samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov, literatúry a ďalších odborných zdrojov.

Beriem na vedomie, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platnom znení, hlavne skutočnosť, že Univerzita Karlova má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití tejto práce ako školného diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Prahe dňa.....

podpis

Na tomto mieste by som rád poďakoval vedúcemu svojej dizertačnej práce, doc. Jánovi Wildovi, ktorý ma trpezlivo sprevádzal počas celého doktorského štúdia a nemalou mierou sa zaslúžil o môj odborný ale i osobný rast. Veľké vďaka mu patrí aj za pomoc a rady pri písaní tejto dizertačnej práce. Ďalej by som rád poďakoval konzultantovi Liborovi Juhovi a kolegom z FZÚ v.v.i. (menovite Tomáš Burian, Luděk Vyšín, Jaromír Chalupský, Martina Toufarová, Věra Hájková) za možnosť s nimi spolupracovať a pomoc s vykonávaním experimentov a s analýzou dát. Zároveň ďakujem aj všetkým ostatným kolegom z fakulty, ústavov AV ČR a iných inštitúcií, s ktorými som počas posledných rokov spolupracoval. V neposlednom rade by som chcel poďakovať svojej rodine za všetku podporu pri štúdiu.

Název práce: Charakterizace a fokusace svazku kapilárního XUV laseru pro účely depozice tenkých vrstev

Autor: Peter Pira

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Jan Wild, CSc., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Práce se zabývá prvními výsledky interakce záření XUV stolního kapilárního repetičního laseru o vlnové délce 46,9 nm s materiály vhodnými pro optoelektroniku, zejména iontovými krystaly CsI, LiF aj. Pomocí metod fyziky povrchů (AFM, DIC Normanski mikroskopie) byly zkoumány otisky dopadu pulzního laseru. Na základě získaných výsledků byly získány základní informace o povaze ablace a desorpce, které byly porovnány s výsledky modelování upraveného kódu XUV-ABLATOR. Plazma vznikající při ablaci bylo zkoumáno přizpůsobeným systémem Langmuirových sond. Hlavním výsledkem je realizace pulzní laserové depozice tenkých vrstev Bi a CsI.

Klíčová slova: ablace, PLD, XUV laser

Title: Characterization and focusing of capillary-discharge XUV-laser beam for purposes of thin-film deposition

Author: Peter Pira

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Jan Wild, CSc., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: The paper deals with the first results of the interaction of a desk-top high repetition rate XUV laser (wavelength of 46.9 nm) radiation with materials suitable for optoelectronics, in particular the ionic crystals CsI, LiF, etc. Using surface physics methods (AFM, DIC Normanski microscopy) pulse laser imprints were investigated. Based on the results obtained, general information on the nature of ablation and desorption was obtained, which were compared with the results of the XUV-ABLATOR modified code modeling. Plasma arising from ablation was examined by a modified Langmuir probe system. The main result is the pulse laser deposition of thin films of Bi and CsI.

Keywords: ablation, Pulsed Laser Deposition, XUV laser

Obsah

Obsah	1
1. Úvod	2
2. Laserová ablácia. Podstata javu, história a stav problematiky.....	4
3. Ciele práce.....	10
4. Zdroj žiarenia - stolný repetičný kapilárny laser	11
5. Metódy.....	13
5.1. AFM	13
5.2. DIC – Nomarskiho mikroskopia.....	14
5.3. Optická profilometria	15
5.4. XRD	16
5.5. XRF	16
5.6 Metóda XPS.....	17
5.7. Meranie Langmuirovými sondami	18
6. Výsledky	20
6.1. Charakterizácia laserového žiarenia	20
6.2. Interakcia žiarenia s materiálmi LiF, CaF ₂ a PbWO ₄	22
6.3. Počítačové modelovanie ablácie.....	24
6.4. Pulzová laserová depozícia	26
7. Zhrnutie a záver.....	30
Použitá literatúra.....	31
Prílohy - články a príspevky z konferenčných zborníkov s autorovým podielom.....	34

1. Úvod

Približne od počiatku poslednej tretiny minulého storočia technologický pokrok zaznamenáva stále väčšie zrýchlenie. Táto dynamika, ktorá neustáva do súčasných dní, bola významne obohatená nástupom stolných počítačov v 80. rokoch, rozvojom systému telekomunikačných družíc a nakoniec i osobných mobilných telefónov, čo už sú v súčasnosti v podstate univerzálne vreckové počítače umožňujúce okrem bežnej komunikácie aj zber a triedenie informácií najrôznejšieho druhu. Niektorí sociológovia hovoria o postmodernej či výstižnejšie informačnej spoločnosti; a ak veríme, že technologický pokrok a s ním sa otvárajúce možnosti sa stávajú podmienkami pre ľahší a šťastnejší život, má zmysel k tomuto pokroku podľa svojich možností prispievať.

Zdokonaľujúce sa technické vybavenie počítačov a ďalších súčastí dátových sietí prináša pre aplikovaný i základný výskum stále nové podnety tykajúce sa vývoja a skúšania nových materiálov, miniaturizácie (najnovšie „nanotechnológie“) požaduje, aby tieto materiály mohli byť pripravované vo forme tenkých vrstiev.

Iónové kryštály, ako napríklad LiF či CsI vďaka svojmu relatívne širokému zakázanému pásu a príhodným fyzikálnym vlastnostiam môžu byť vhodnými látkami pre aplikácie v optoelektronike, v oblasti detektorov apod. (Nikl 2006). Aktuálne riešeným problémom je nachádzanie postupov, ako iónové kryštály pripravovať vo forme tenkých vrstiev. Okrem molekulárnej epitaxie (MBE) a depozície z plynnej fázy (CVD) sa ako vhodná ukazuje pulzová laserová depozícia (PLD), ktorej podstatou je odstraňovanie materiálu z násadového terčika v dôsledku pôsobenia intenzívnych pulzov laseru a jeho následná depozícia na podložku. Procesy vyvolané interakciou laserového žiarenia s terčikom sú komplikované a navyš majú obvykle nelineárny až explozívny priebeh. Spolu s následne sa vyvíjajúcou plazmou predstavujú reťazec doposiaľ nie celkom preskúmaných dejov, pre ktoré sa vžilo pomenovanie *ablácia*. Behom posledného desaťročia sa ukazuje, že pre abláciu iónových kryštálov by mohli byť najvhodnejšie vývojovo najmladšie lasery pracujúce v oblasti XUV, t.j. v oblasti vlnových dĺžok kratších ako 100 nm (Juha et al. 2005).

Moje doktorské štúdium započalo v dobe, keď pražská akademická komunita získala od Coloradskej štátnej univerzity unikátny exemplár stolného kapilárneho lasera, ktorý ešte bude v ďalšom texte podrobnejšie popísaný. Od tejto príležitosti a motivácie naznačenej v predchádzajúcom texte sa tematicky odvíjala náplň mojej práce, pri ktorej som sa stal členom tímu zloženého z pracovníkov Akadémie vied Českej republiky v.v.i. a Matematicko-fyzikálnej fakulty Karlovej Univerzity. Jej hlavným cieľom bolo preskúmať možnosti využitia tohto kapilárneho lasera k vytvoreniu tenkých vrstiev hlavne z materiálov iónových kryštálov.

Práca je členená tak, že po úvodných poznámkach o ablácii (kap. 2) a formulácii cieľov (kap. 3) je popísané zariadenie, ktoré pre nás hralo kľúčovú úlohu t.j. stolný kapilárny laser (kap. 4). V kapitole 5 sa zaoberáme popisom metód, ktorými boli sledované dôsledky pôsobenia lasera na povrch vzoriek a vlastnosti plazmy vznikajúce ako dôsledok ablácie. Potom nasleduje výsledková časť (kap. 6), ktorá je tvorená rozšíreným komentárom priložených prací. Jedná sa o tri impaktované články (z toho jeden v rukopise zaslanom redakcii), štyri oponované konferenčné príspevky indexované vo WOS a dva ďalšie články.¹ Posledná kapitola je venovaná záverečnej rekapitulácii výsledkov.

¹Odkazy na publikácie, ktorých som hlavným autorom alebo spoluautorom konám v hranatých zátvorkách [], ostatné citácie sú vytvorené tzv. Harvardským štýlom.

2. Laserová ablácia. Podstata javu, história a stav problematiky

Od vynálezu laseru na začiatku 60. rokov minulého storočia (Nobelova cena za fyziku v roku 1964)² našiel tento zdroj vysoko koherentného, intenzívneho a ľahko fokusovateľného žiarenia početné uplatnenie v mnohých odboroch výskumu, praxe i každodenného života.

Jedno z významných odvetví, v ktorom použitie laseru prinieslo radu významných aplikácií, je založené na interakcii žiarenia s pevnou látkou. Už v roku 1965 sa objavila prvá práca pojednávajúca o príprave tenkých vrstiev z materiálu odparovaného rubínovým laserom pracujúcim v kontinuálnom režime (Smith and Turner 1965). V sedemdesiatych rokoch minulého storočia prišla technológia laserov používajúcich tzv. *Q* – moduláciu (*Q* – *switch*), ktorá umožňuje generovanie veľmi krátkych pulzov s plošnou hustotou výkonu väčšou než 10^8 W/cm^2 . Pokiaľ je pulz s takýmto výkonom pohltý pevnou látkou, môže v nej za priaznivých okolností vyvolať elektrické pole o veľkosti rádovo 10^5 V/m . V tomto prípade môže dôjsť k narušeniu medzimolekulových väzieb, ku vzniku plazmy a k ďalším významným dôsledkom. Dej bol pôvodne popisovaný ako kongruentné vyparovanie, ktorého najjednoduchšia charakterizácia bola založená na tom, že tepelná difúzna dĺžka danej látky je menšia alebo rovná hĺbke vrstvy materiálu odstránenej behom jedného laserového pulzu. Neskôr sa ujal pojem *ablácia*;³ v literatúre sa užíva tiež akronym *PLA* (Pulsed Laser Ablation) (Bauerle 1996).

Behom ďalšieho výskumu tohto javu sa ukázalo, že súčasťou ablácie môže byť celá škála fyzikálnych procesov, napr. fázové zmeny, mechanické efekty (repulzie, trhanie povrchu, vznik periodických štruktúr a pod.) alebo hydrodynamické javy (vznik kráterov, výrony kvapiek či taveniny). V prípade zložitejších látok sa v závislosti

²Nobelovu cenu dostali Američan Charles Townes a dvaja ruskí (vtedy sovietsky) fyzici Nikolaj Basov a Alexander Prochorov.

³V anglickej literatúre *ablation* (z latinského *ablatio* = odstránenie) je termín prevzatý z prírodovedeckej literatúry k označeniu procesov vedúcich k odstraňovaniu vrstiev ľadovcov.

na vlnovej dĺžke iniciačného žiarenia môžu uplatňovať aj fotochemické a radiačne-chemické procesy. Ionizácia vyvrhutej látky - teda vznik plazmy - nadobúda na význame pri vyšších intenzitách a kratších vlnových dĺžkach laseru.

So zavedením a sprístupnením excimerových laserov⁴ v 80. a 90. rokoch pracujúcich v UV oblasti sa objavili nové možnosti uplatnenia ablácie a súčasne s tým boli skúmané súvisiace fyzikálne-chemické procesy. Predmetom záujmu sa stala pulzová laserová depozícia tenkých vrstiev (Pulsed Laser Deposition – PLD) zložitých materiálov pre pokročilé technológie, napríklad vysokoteplotných supravodičov (Dijkkamp and Venkatesan 1987), feroelektrických vrstiev (Horwitz et al. 1991) alebo fullerénových štruktúr (Curl and Smalley 1991). Excimerové UV lasery umožnili tiež abláciu polymérov (Dyer 2003) a ďalších pevných látok molekulárneho typu (Georgiou and Koubenakis 2003), s čím súvisel rozvoj fototermálnych a fotochemických modelov ablácie (Bityurin et al. 2003, Paltauf and Dyer 2003).

Ablácia (alebo obecnjšie explozívne ovplyvnenie či poškodenie povrchu intenzívnym žiarením) s nachádzaním nových laserových zdrojov pracujúcich v krátkovlnnej oblasti sa postupne uplatňovala v ďalších fyzikálnych a technických odboroch (Juha 2000). Vedľa už spomínanej depozície tenkých vrstiev materiálov najrôznejšej povahy môže laserová plazma slúžiť napr. tiež ako zdroj vysoko nabitých energetických iónov využiteľných napr. pre implantáciu alebo injektáž do urýchľovača; zvláštnu kapitolu predstavujú tiež laserom indukované periodické štruktúry na povrchoch (Laser-Induced Periodic Surface Structures - LIPSS) (Bittner et al. 2004).

V XUV oblasti (10 až 100 nm) sú hlavnými predstaviteľmi zdrojov žiarenia lasery pracujúce v horúcej a hustej plazme a nekonvenčné zariadenia využívajúce voľné elektróny.

Charakteristickou vlastnosťou laseru v horúcej plazme je vysoký stupeň ionizácie atómov s uzavretými valenčnými vrstvami - podľa počtu odtrhnutých

⁴Excimer je skratka pojmu *excitovaný dimer*, v tomto kontexte excitovaná zlúčenina halogénu s atómom vzácneho plynu. Najčastejšie používané lasery (a ich vlnové dĺžky) sú XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm) alebo F₂ (157 nm).

elektrónov sa pracovné zmesi označujú ako hélíu-podobné ($2e^-$), neónu podobné ($10e^-$) a pod. (Daido 2002). Príkladom takého systému je neónu-podobný zinkový laser (vlnová dĺžka 21,2 nm, dĺžka pulzu 90 ps, fluencia až 2 J/cm^2) naviazaný na laserový reťazec laboratória PALS – Prague Asterix Laser System (Jungwirth et al. 2001, Bittner et al. 2004).

Základným princípom činnosti laseru na voľných elektrónoch (FEL) je zhlukovanie elektrónov do útvarov kratších, než je vlnová dĺžka emitujúceho žiarenia (*mikro-bunching*) pôsobením príhodne tvarovaných polí v undulátore. Výhodou zdrojov tohoto typu je preladiteľnosť, nevýhodou nákladnosť a technologická i priestorová náročnosť zariadenia. Najbližší systém uvedeného typu je pre medzinárodnú komunitu k dispozícii v Nemecku (laboratória DESY v Hamburgu) (Ayvazyan et al. 2002). Pracuje v rozmedzí vlnových dĺžok 80 - 120 nm, s dĺžkami pulzov v okolí 40 fs a energiami v pulze cca. $100 \mu\text{J}$.

Ako bolo povedané v úvode, hlavným predmetom nášho bádateľského záujmu boli iónové kryštály. Príkladmi takýchto kryštálov sú alkalické halogenidy, vrátane kombinácií iónov sodíka, cesia, alebo lítia s fluórovými, chlórovými alebo jódovými iónmi. Zlúčeniny tohto typu sú charakterizované vysokou teplotou topenia a varu, rozpustnosťou vo vode, malou elektrickou vodivosťou a v mnohých prípadoch hydrofilným povrchom (Jursík 2002). Z fyzikálne chemického hľadiska je ich charakteristickou vlastnosťou relatívne široký zakázaný pás, s čím súvisia jednak niektoré optické vlastnosti, napr. nízka absorpcia v oblasti viditeľného a blízkeho IR a UV žiarenia, jednak špecifické možnosti technologického uplatnenia. Tak napríklad deponované tenké vrstvy CsI môžu byť použité ako scintilačné detektory alebo stabilné fotokatódy (Nikl 2006, Buzulutskov et al. 1996); vrstvy LiF slúžia okrem iných aplikácií v elektroluminiscenčných systémoch (Hunget et al. 1997) a známe sú tiež z optickej oblasti ako okná pre UV žiarenie.

Pokiaľ je zámerom vytvárať z iónových kryštálov tenké vrstvy laserovou depozíciou, je z vyššie uvedených dôvodov (široký zakázaný pás) pre efektívnu abláciu vhodné použiť iniciačné žiarenie z extrémnej ultrafialovej oblasti XUV ($\lambda < 100 \text{ nm}$). Experimenty tohoto druhu sa pôvodne realizovali na veľkých laserových systémoch

(Rus et al. 2002). Súbežne s tým je posledná dekáda v znamení nástupu novej generácie laserov využívajúcich kapilárny výboj.

V Prahe sú v súčasnosti (jar r. 2018) v prevádzke dva laserové systémy založené na výboji v kapiláre. Jednak pomerne robustná zostava CAPEX⁵ vyžadujúca k svojmu chodu vysokonapäťový Marxov generátor (Schmidt et al. 2012), jednak už zmienený stolný kapilárny laser, ktorý bol pre miestnu komunitu vyrobený na Colorado State University v skupine prof. J. J. Roccu podľa prototypu z r. 2005 (Heinbuch et al. 2005). Vzhľadom k tomu, že sa toto zariadenie stalo základným zdrojom dát a výsledkov použitých v tejto práci,⁶ bude jeho popisu venovaná zvláštna kapitola (kap. 4).

Obdobne ako lasery dlhovlnné, i zdroje poslednej generácie používané pre iniciáciu ablácie pracujú v pulzovom režime, čo je dané hlavne tým, že iniciačným elementom je časovo obmedzený iskrový výboj. Je účelné na tomto mieste pripomenúť niekoľko obecne používaných veličín a vzťahov, ktorými sa dej popisuje; niektoré podrobnosti budú ešte uvedené v ďalších oddieloch textu popisujúcich špeciálne situácie.

Laserový pulz môže byť popísaný vlnovou dĺžkou λ , dobou trvania τ a energiou E . Pri fokusácii pulzu do stopy s plochou S sa zavádza tzv. *fluencia* Φ (v jednotkách J/cm^2).

$$\Phi = E/S \tag{1}$$

a obvyklá intenzita I [W/cm^2]

⁵CAPEX je akronym súslavia CAPillary EXperiment.

⁶V súvislosti s tým, že kapilárny stolný laser z University of Colorado bude ešte mnohokrát spomínaný, citujem ho v texte poväčšine skrátene ako **Kapiláru** - ostatne takto sa o ňom najčastejšie hovorí v zasvätenej komunite.

$$I = \Phi / \tau \quad (2)$$

Rýchlosť ablácie (v angličtine *Etch Rate*) sa najčastejšie meria hĺbkou krátera d pripadajúcej na jeden laserový pulz.

Ablácia obvykle nastáva až pri prekročení istej prahovej fluencie Φ_{th} . Pod touto hodnotou dochádza k úbytku ožiarenej látky po jednotlivých časticiach, hovorí sa o desorpcii. Podľa tzv. Haglundovho kritéria je hranicou medzi desorpciou a abláciou hodnota d približne 1/2 atómovej vrstvy na jeden laserový pulz (Haglund 1996).

Ak je známy absorpčný koeficient ablaovaného materiálu α ($1/\alpha = l$, atenuačná dĺžka), potom za predpokadu, že sa v smere dovnútra látky nemení, dá sa pre fluenciu napísať

$$\Phi(x) = \Phi(0) \exp(-\alpha x) \quad (3)$$

(tu x je vzdialenosť meraná od povrchu dovnútra látky). Pokiaľ bude odstránený všetok materiál z oblasti $x < d$ žiarením s fluenciou $\Phi(x) > \Phi_{th}$, vyjde pre hĺbku krátera odhad (Beer-Lambertov zákon).

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{\Phi}{\Phi_{th}}\right) \quad (4)$$

Tento najjednoduchší model nezahrňuje vplyv dĺžky laserového pulzu na absorpčný koeficient a na ablačný prah. Napríklad nielen u iónových kryštálov môže na pikosekundovej škále dochádzať k odovzdaniu energie atómovej mriežke, jej nataveniu apod. Behom nanosekúnd sa prejavujú hydrodynamické efekty, ako je vznik tavenín na povrchu, ich rast či pohyb apod. Súčasne sa vyvíja plazmový oblak

(plasma plume), ktorý nezanedbateľným a zložitým spôsobom celý dej ovplyvňuje (Attwood 1999). K niektorým týmto okolnostiam sa vrátíme v ďalšej časti práce pri popise našich experimentov a ich výsledkov.

Jednodimenzionálny ablačno-desorpčný model (5) popisuje (Chalupský et al. 2008) pre prípady netermálnej ablácie a symetrický profil zväzku

$$d_{A/D} = \begin{cases} l_{at} \eta_D \frac{\Phi}{\Phi_{th}}; \Phi < \Phi_{th} \\ l_{at} \left(\eta_D + \eta_A \ln \left(\frac{\Phi}{\Phi_{th}} \right) \right); \Phi > \Phi_{th} \end{cases} \quad (5)$$

kde $d_{A/D}$ je rýchlosť ablácie/desorpcie, η_D a η_A sú koeficienty efektivity desorpcie a efektivity ablačného procesu a l_{at} je atenuačná dĺžka.

Naše štúdium ablácie vyvolanej žiarením Kapiláry nadväzovalo na citovanú prácu Chalupského, experimenty vykonané na laseru na voľných elektrónoch (Krzywinski et al. 2007) alebo práce na pražskom PALSe (Juha et al. 2005).

3. Ciele práce

Inšpiráciou k tejto dizertačnej práci sa stalo uvedenie do prevádzky stolného kapilárneho laseru pracujúceho v XUV oblasti (Kapiláry) a nadväzujúce bádateľské úsilie, ktoré bolo zamerané na výskum ablácie iónových kryštálov. Všetky tieto experimenty smerovali k pulzovej laserovej depozícii (PLD) iniciovanej XUV žiarením.

Od toho vplynula nasledujúca formulácia konkrétnych cieľov:

1. Podieľať sa na uvedení do prevádzky stolného kapilárneho laseru (Kapiláry).
2. Pochopiť základné mechanizmy ablácie/desorpcie iniciovanej pulzovým laserovým žiarením z XUV oblasti na niektorých iónových kryštáloch (LiF, CsI, CaF₂) pri použití metód analýzy povrchu ako napr. AFM, Nomarskiho mikroskopie, XRD a i.
3. Porovnať modelové dáta zo zdokonaleného kódu XUV-ABLATOR s experimentom, príp. vyvodíť z tohoto porovnania námety pre detaily usporiadania PLD.
4. Nájsť podmienky, za ktorých by bolo možné pripraviť tenké vrstvy pomocou pulzovej laserovej depozície, a to z dôvodu testovania sondových systémov:
 - a. vrstvy kovové (Bi),
 - b. vrstvy iónového kryštálu.

4. Zdroj žiarenia - stolný repetičný kapilárny laser

Stolný repetičný kapilárny laser je čiastočný, no verný preklad originálneho názvu zariadenia *desk-top high repetition rate soft X-ray laser*, ktorý vystihuje jeho dôležitú praktickú vlastnosť, ktorou sa líši od svojich predchodcov - totiž relatívne malé rozmery, ktoré umožňujú, že pre umiestnenie zdroja žiarenia vrátane komory pre vzorky postačí doslova jediný laboratórny stôl.

Ako sme sa už zmienili, pre pražskú akademickú komunitu skonštruoval jeden exemplár takého zariadenia profesor Jorge J. Rocca so svojimi spolupracovníkmi. Konštrukčne pritom vychádzal z už citovaného prototypu, ktorý doposiaľ slúži vo Fort Collins na katedre chémie (Heinbuch et al. 2005).

Ústredná časť laseru je korundová kapilára, pričom zásadnú dôležitosť majú jej rozmery, tlak pracovného plynu (argón, ≈ 50 Pa) a udržanie optimálnych tvarov i vzájomného načasovania predpulzu a hlavného pulzu vysokých napätí pre vznik iskrového výboja. Elektrický prúd prechádzajúci pri výboji osou kapiláry dosahuje špičkových hodnôt okolo 25 A. Hodnota pracovného tlaku, malý priemer kapiláry a vysoké hodnoty špičkových prúdov pri výboji majú za následok vznik pinch efektu, ktorý v okamžiku akcie udrží plazma dostatočne husté. Prvou podmienkou generácie žiarenia XUV je prítomnosť niekoľkonásobne ionizovaných atómov, ktoré už majú na vnútorných vysokoenergetických elektrónových hladinách sprístupnené odpovedajúce prechody. Druhou podmienkou je aspoň relatívna krátkodobá stabilita ionizácie. Volia sa teda také ióny, ktorých konfigurácia zodpovedá nejakému prvku s relatívne stabilnou elektrónovou štruktúrou (napr. hélium alebo neón). Tretia podmienka vyžaduje v elektrónovom systéme najst metastabilný stav, ktorý by mohol účinkovať pri stimulovanej emisii pre koherenciu výsledného žiarenia. V Roccovom laseru je ako ústredný ión použitý neónu podobný argón (Rocca et al. 1994).

V hustej plazme kapiláry sa vytvorí inverzia populácie medzi hladinami $2p^53s$ - $2p^53p$ spomínaných neónu podobných iónov argónu (Ar^{8+}) a následne dochádza

k laserovej pulzovej deexcitácii na vlnovej dĺžke prechodu 46,9 nm.⁷ Výstupná energia sa pohybuje okolo 10 μJ pri dĺžke pulzu 1,5 ns a opakovacia frekvenciou až 10 Hz. Podrobnosti o konštrukcii a uvádzaní zariadenia do prevádzky s testovaním jeho základných parametrov a funkcií sú uvedené v článku [P1] v Prílohe tejto práce. Ako som už predpovedal, zariadenie budem často - pri všetkej úcte k autorom - spomínať pre ušetrenie miesta skrátene ako *Kapiláru*.⁸

⁷Táto vlnová dĺžka podľa už zmienenej možnej klasifikácie spadá do XUV (*EXtreme Ultra Violet*), teda extrémnej či vzdialenej ultrafialovej oblasti spektra. Poznamenajme, že niektorí autori (i prof. Rocca) tu používajú označenie SXR (*Soft X-ray*) oblasť.

⁸Dodajme, že medzinárodná komunita používa pre dané zariadenie skratku *CDL* pochádzajúcu z *Capillary-discharge Ne-like Ar Laser*.

5. Metódy

V tejto kapitole budú stručne vyložené princípy experimentálnych metód používaných v našej práci. Zatiaľ čo AFM, Normanského mikroskopia alebo profilometria (podkapitoly 5.1., 5.2. a 5.3.) slúžili hlavne k analýze dôsledkov interakcie žiarenia s iónovými kryštálmi, röntgenové difrakčné metódy a metóda XPS (5.4., 5.5., 5.6.) boli hlavným nástrojom identifikácie prvých vrstiev pripravených PLD. V podkapitole 5.7. sú popísané Langmuirové sondové systémy prispôbené k meraniu plazmového oblaku vznikajúceho pri PLD iónového kryštálu.

5.1. AFM

Skenovací mikroskop atómových síl (AFM – Atomic Force Microscopy) je typ mikroskopie s použitím skenovacej sondy, ktorý poskytuje 3D obraz povrchu s vysokým rozlíšením v radoch nanometrov, teda viac ako 1000 krát lepší ako optické metódy limitované difrakciou. Prvý AFM mikroskop bol dielom rovnakej skupiny, ktorá zostavila predchodcu tohoto mikroskopu, teda skenovací tunelový mikroskop STM (Binnig 1986).

Informácie sa získavajú pomocou skenovania povrchu mechanickou sondou, tj. ostrým hrotom priloženým na povrch pevnej látky a pripevneným na ohybnom nosníku. Pri meraní sily, ktorou sa atómy navzájom priťahujú, môžu byť AFM mikroskopy použité na meranie síl medzi sondou a vzorkou alebo v konštantnom režime, pri ktorom sa udržiava rovnaká vzdialenosť medzi povrchom a hrotom, bod po bode. Tým sa dosiahne rastrové skenovanie celého povrchu a zaznamenanie výšky sondy, ktorá zodpovedá konštantnej interakcii, pre rekonštrukciu povrchu. Presné skenovanie umožňujú piezoelektrické prvky riadené elektronicky. Detektor AFM meria hodnotu vychýlenia (posun vzhľadom na rovnovážnu polohu) konzoly a prevádza ju na elektrický signál, z ktorého sa rekonštruuje topografia povrchu. Pre zobrazenie dát a ďalšiu analýzu bol použitý program Gwyddion, čo je voľne dostupný

software pro vizualizáciu a analýzu dát získaných skenovacími mikroskopmi (Nečas and Klapetek 2012).

AFM metóda bola použitá v tých prípadoch, keď bolo zámerom získať celkový („perspektívny“) 3D pohľad na výsledok pôsobenia žiarenia na povrch pevnej látky, tzv. *imprint* (otlačok). V priložených prácach [P1] a [P1] tak bol sledovaná „kalibračná“ vzorka PMMA a ďalej v [P3] a [P4] boli študované iónové kryštály. Poznamenajme, že pri našej práci sme používali takzvaný pokleповý mód (*tapping mode*). Tento mód prekonáva obmedzenie kontaktného módu, ktorý so sebou nesie riziko prilepenia hrotu na povrch a poškodenie vzorky. Princíp sa zakladá v rozkmitaní hrotu mikroskopu na jeho oscilačnú frekvenciu a jej udržovaní na konštantnej úrovni piezoelektronikou. Priblížením hrotu k povrchu sa pôsobením Van der Waalsových síl, dipól-dipólovej interakcie alebo elektrostatických síl, mení amplitúda oscilácie, a zo signálu potrebného na udržanie konštantnej frekvencie sa potom reprodukuje trojrozmerný povrch.

5.2. DIC – Nomarskiho mikroskopia

Mikroskopia diferenciálneho interferenčného kontrastu (Differential interference-contrast - DIC), tiež známa ako Nomarskiho mikroskopia, je technológia optického mikroskopu používaná na zvýšenie kontrastu v nenarušených a transparentných vzorkách. DIC pracuje na princípe interferometrie, aby bolo možné získať informácie o dĺžke optickej dráhy vzorky na zobrazenie inak neviditeľných vlastností. Optický systém vytvára obraz s objektom zobrazujúcim čierne až biele na sivom pozadí. Tento obrázok je podobný obrazu získanému mikroskopom s fázovým kontrastom, ale bez jasného difrakčného svetla. Táto technika bola vyvinutá poľským fyzikom Georgesom Nomarským v roku 1952 (Lang 1968).

DIC dokáže poskytnúť trojrozmerný fyzický reliéf zodpovedajúci odchýlke optickej hustoty vzorky. Obraz má vzhľad trojrozmerného objektu s veľmi šikmým osvetlením, čo spôsobuje silné svetlé a tmavé tieň na príslušných plochách.

Analýza pomocou Nomarskiho mikroskopu bola v tejto práci použitá na analýzu povrchov vzoriek [P1-P4]. Zatiaľ čo AFM poskytuje skôr „perspektívny“ 3D pohľad, DIC mikroskopia dopĺňa obraz o detaily povrchových nerovností. V citovaných prácach sú väčšinou informácie poskytnuté oboma metódami prezentované súčasne.

5.3. Optická profilometria

Optické profilometre sú interferenčné mikroskopy s možnosťou použitia na meranie výškových zmien na povrchoch s veľkou presnosťou - ako je drsnosť povrchu, hĺbka poškodenia - pri použití vlnovej dĺžky svetla ako stupnice. Optické profilovanie využíva vlnové vlastnosti svetla na porovnanie rozdielu optickej dráhy medzi skúmaným povrchom a referenčným povrchom. Vo vnútri optického interferenčného profilometru sa monochromatické svetlo rozdeľuje a odráža polovicu zväzku od skúšobného materiálu, ktorý prechádza cez ohniskovú rovinu objektívu mikroskopu a druhá polovica rozdeleného lúča sa odráža od referenčného zrkadla. Keď je vzdialenosť od rozdeľovača lúča k referenčnému zrkadlu rovnaká ako vzdialenosť od povrchu vzorky a zväzky sa rekombinujú, vznikne konštruktívna alebo deštruktívna interferencia na mieste, kde sa mení dĺžka svetelných lúčov. Tým sa vytvárajú svetlé a tmavé pásma - interferenčné pružky. Vzhľadom k tomu, že referenčné zrkadlo je rovné, rozdiely optickej dráhy sú spôsobené výškovými odchýlkami na povrchu. Ak je známa vlnová dĺžka svetla, je možné vypočítať výškové rozdiely na povrchu vo frakciách vlny. Z týchto výškových rozdielov sa získa povrchové meranie - tj. 3D mapa povrchu. Optické profilometre sú bezkontaktné a trojrozmerné: merajú výšku (osa Z) v oblasti bočných rozmerov X a Y. V našej práci bol použitý optický profilometer Zygo New View 7300 a dáta boli analyzované opäť pomocou softwaru Gwyddion.

Výsledky získane profilometrom sú typické tým, že - po softwarovom spracovaní - poskytujú na krátery spôsobené laserom "pohľad z boku," čím umožňujú odhadnúť, o aký mechanizmus odstránenia materiálu sa jednalo. Metóda bola použitá v prácach [P3] a [P4] hlavne pre nájdenie ablačného prahu materiálu LiF a potom v [P9] pri štúdiu depozície CsI.

5.4. XRD

Röntgenová prášková difrakcia (X-Ray Diffraction - XRD) využíva krátkovlnné elektromagnetické spektrum z oblasti RTG na štúdium usporiadania stavebných častíc v pevných látkach. Vlnová dĺžka tohto žiarenia zodpovedá medziatómovým vzdialenostiam vo väčšine štruktúr pevných látok (jednotky Å), a tak môže pri jeho dopade dochádzať k difrakcii. Metóda XRD je schopná identifikovať látku, ktorej monokryštalické zrná majú náhodnú orientáciu. Táto metóda sa používala na štruktúrnu analýzu tenkých vrstiev v práci [P8].

5.5. XRF

Röntgenová fluorescenčná analýza (X-Ray Fluorescence Analysis – XRF) je atómová spektroskopia subvalenčných elektrónov. XRF analyzuje povrchovú vrstvu študovanej vzorky. Fotóny vysokoenergetických röntgenových lúčov môžu pri prechode látkou vyraziť elektrón z vnútornej hladiny jej atómov. V nestabilnom atóme je chýbajúci vnútorný elektrón nahradený elektrónom z vonkajšej hladiny, pričom rozdielová energia väzieb sa uvoľní v podobe röntgenového žiarenia. Emitované žiarenie má nižšiu energiu ako primárne röntgenové lúče a je označované ako fluorescenčné žiarenie. Energia emitovaného fotónu je charakteristická pre prechod medzi špecifickými elektrónovými orbitami v určitom prvku a výsledné fluorescenčné žiarenie sa môže použiť na detekciu zloženia a množstva prvkov, ktoré sú prítomné vo vzorke s citlivosťou už od jednotiek ppm.

Výhodou XRF je možnosť multielementárnej nedeštruktúrne analýzy vzoriek a najmä rýchlej analýzy pevných látok. Metóda je vhodná na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu prvkov. Pomocou tejto metódy boli na spektrometre Rigaku NEX CG analyzované tenké vrstvy bizmutu v práci [P8].

5.6 Metóda XPS

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) je jedna z najpoužívanejších metód vo fyzike povrchov založená na fotoelektrónovej spektroskopii. Slúži hlavne na chemickú analýzu vzoriek.

Táto metóda je založená na fotoemisii. Povrch vzorky sa ožaruje röntgenovým žiarením (používa sa hliníková elektróda s hlavnou čiarou Al $K_{\alpha 1}$ s energiou 1486,61 eV alebo horčíková anóda s čiarou Mg $K_{\alpha 1}$ s odpovedajúcou energiou 1253,61 eV), ktoré je absorbované atómami skúmaného materiálu. Fotóny žiarenia vyrážajú elektróny s charakteristickou energiou. Hĺbka informácie h závisí na strednej voľnej dráhe elektrónov:

$$h = \lambda \cdot \cos \nu \quad (6)$$

λ je stredná voľná dráha elektrónov a ν je uhol, pod ktorým elektróny z látky vystupujú. Elektróny sa po výstupe zo vzorky analyzujú v analyzátore na určenie ich kinetickej energie. Odčítaním tejto energie od energie fotónov, ktorá je daná typom použitej elektródy v röntgenovej lampe, sa vypočíta väzbová energia elektrónov E_B

$$E_B = h\nu - E_K \quad (7)$$

$h\nu$ je energia fotónov, E_K je kinetická energia elektrónov. Keďže každý prvok má väzbovú energiu elektrónov presne určenú, jeho prítomnosť na povrchu sa prejaví aj v spektre kinetických energií vystupujúcich elektrónov. Porovnaním spektra sekundárnych elektrónov s tabuľkovými spektrami jednotlivých prvkov môžeme určiť chemické zloženie povrchu.

Spektrum, ktoré metódou odmeriame, je konvolúciou viacerých funkcií – hustoty obsadených elektrónových stavov, hustoty neobsadených elektrónových

stavov, transmisnej funkcie analyzátora, emisného spektra zdroja a pod. (Hüfner 2003), takže analýza spektier môže byť i dosť komplikovaná.

V našom prípade však bola metóda použitá iba pre jednoduchú identifikáciu prítomnosti skúmaných prvkov na povrchu - konkrétne sa jednalo o tenké vrstvy CsI na podložke MgO [P9].

5.7. Meranie Langmuirovými sondami

Langmuirova sonda je tradičným a osvedčeným nástrojom získavania informácií o plazme (Langmuir 1923). Základný princíp metódy spočíva vo vnorení kolektoru vhodného tvaru do plazmy, na ktorý je voči referenčnej elektróde privádzané napätie v rozsahu asi -100 až + 100 V a súčasne je meraný prúd prechádzajúci sondou ako funkcia tohoto napätia. Za príhodných okolností je získaná voltampérová charakteristika nelineárna a z jej priebehu je možné získať základné parametre plazmy, ako sú hustota a teplota nosičov náboja.

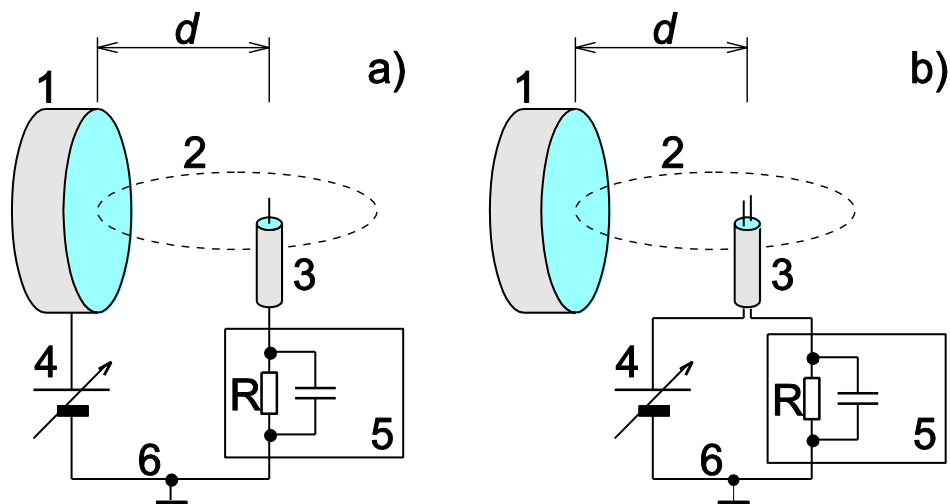
Experimentálna procedúra merania Langmuirovou sondou v plazme za ustálených či stacionárnych podmienok je popísaná v rôznych monografiách, napr. (Swift 1970). My sme ale stáli pred problémom merať vlastnosti plazmového oblaku (*plasma plume*) pomerne rýchlo prelietavajúceho cez sondu (typické časy v rade 1 μ s), ktorá bola umiestnená vždy v nejakej fixovanej vzdialenosti od terčiku. Využili sme teda skúsenosti získané pri experimentoch s excimerovými lasermi (Weaver et al. 1999, Wild et al. 2001).

V základnom („jednosondovom“) usporiadaní bola sonda tvorená volfrámovým drôtom s dĺžkou 1 mm a priemerom 0,1 mm, ktorého neaktívne časti boli izolované a chránené korundovou keramikou. Sonda bola umiestnená rovnobežne s terčíkom. Ako referenčná elektróda – pokiaľ sme pracovali s vodivým materiálom, t.j. v našom prípade s bizmutom – slúžil terčik. Meranie prebiehalo tak, že sa pre isté zvolené napätie na sonde vždy zmeral časový priebeh prúdu sondou.

Z takto získaného súboru dát bola extrahovaná V-A charakteristika vždy ako určitý „rez“ časovými priebehmi prúdu v nejakej zvolenej dobe po pulze laseru [P8].

Pokiaľ sa majú sondové merania použiť u nevodivého terčičku, čo bol náš prípad Csl iónového kryštálu [P9], je nutné použiť modifikáciu s dvomi sondami. V takom prípade je totiž systém izolovaný od okolia i od uzemnenia a dá sa približne povedať, že sondy si slúžia navzájom ako referenčné elektródy. Oba prípady, t.j. jednosondové i dvojsondové usporiadanie, sme použili pri depozícii bizmutu (obr. 1), aby sme mohli porovnať výsledky získané oboma modifikáciami a tak overiť, do akej miery dvojsondová modifikácia poskytuje dôveryhodné výsledky [P8].

Poznamenajme, že z dôvodov zamedzeniu vplyvu parazitných signálov sme použili špeciálne tienené vodiče; okrem toho ako zdroje napájania, tak i osciloskop boli galvanicky oddelené od centrálného laboratórneho uzemnenia pri súčasnom udržaní čo najmenších hodnôt parazitných kapacít.



Obr. 1. Schéma napájacích a meracích sondových obvodov. (a) Jednoduchá sonda: 1 – terčičk, 2 – plazmový oblak, 3 – sonda (dvojsonda) s tienením, 4 – zdroj napätia, 5 – digitálny osciloskop s jeho vlastnou sondou, 6 – galvanicky izolovaná zem, d – vzdialenosť medzi sondovým systémom a terčičkom, R – 2.28 M Ω – elektrický odpor sondy osciloskopu; (b) Zapojenie dvojsondy. Prevzaté z [P8].

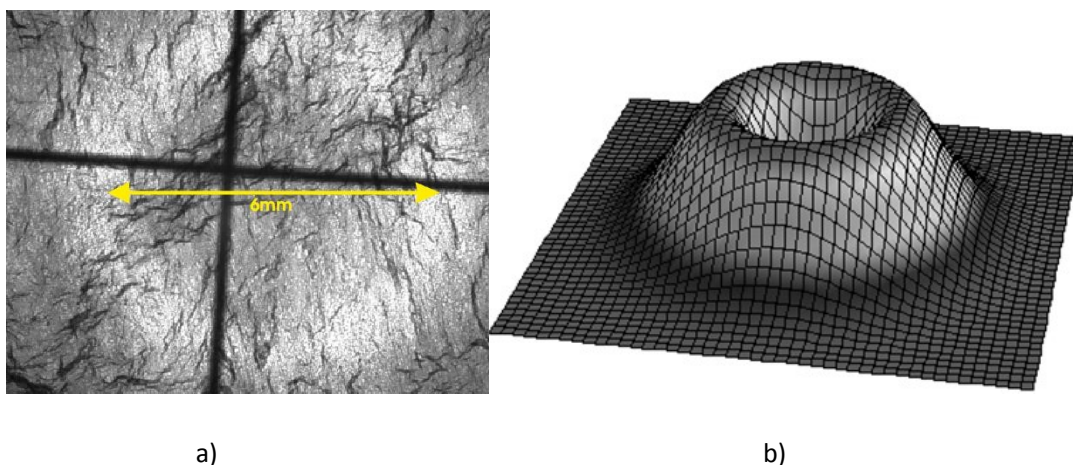
6. Výsledky

V tejto časti dizertačnej práce preferujeme najprv o charakterizácii laserového žiarenia a jeho interakcii s povrchom iónových kryštálov, ďalej popíšeme výsledky modelovania ablácie a nakoniec sa dostaneme k prvým výsledkom depozície tenkých vrstiev.

6.1. Charakterizácia laserového žiarenia

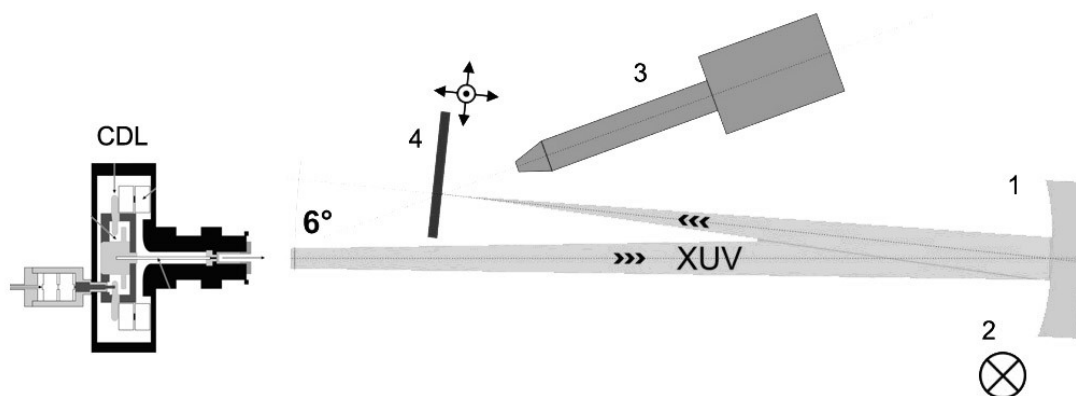
Po zostavení zariadenia bolo potrebné overiť, aké sú vlastnosti poskytovaného laserového lúča, čo sa týkalo hlavne fluencie, schopnosti fokusácie a tiež jeho intenzitného profilu. O výsledkoch príslušných meraní referujú práce [P1] a [P2].

Profil lúča (najprv bez fokusácie) bol zaznamenaný špeciálnou CCD kamerou po priechode hliníkovou fóliou s hrúbkou 400 nm, ktorá pohltila sprevádzajúce dlhovlnné nekoherentné žiarenie kapilárneho výboja. Hlavným zistením bolo, že profil žiarenia má tvar anuloidu (obr. 2a). Zobrazenie odpovedajúceho matematického modelu je na obr. 2b). Získanie informácií o tvare intenzitného profilu (ktorý je oproti konvenčným laserom neštandardný) bolo dôležité pre ďalšie štúdium interakcie žiarenia s pevnými látkami.



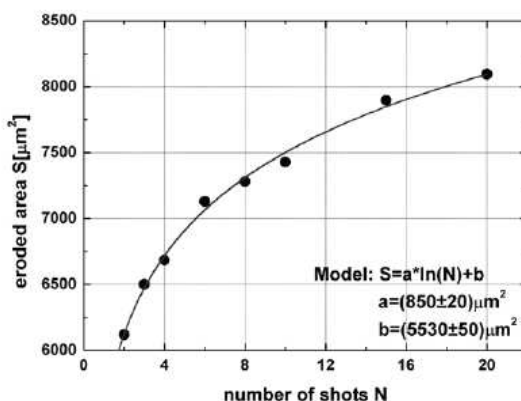
Obr. 2. a) Transverzálny profil intenzity lúča Kapiláry, b) Vizualizácia matematického modelu. Prevzaté z [P2].

Ďalšia charakterizácia žiarenia prebiehala tak, že sa vyhodnocovali otlaky (imprity) na vzorkách plexiskla (PMMA). Lúč laseru bol zaostrený sférickým zrkadlom povrstveným multivrstvou Sc/Si. Parametre interakcie sa nastavovali hlavne zmenou vzdialenosti medzi povrchom vzorky a fokusom laserového lúča. Schéma usporiadania experimentu je na obr. 3.



Obr. 3. Experimentálne usporiadanie pri práci s fokusovaným laserovým zväzkom: Vľavo – CDL laser (Kapilára), vpravo – 1 – sférické Sc/Si multivrstvové zrkadlo, 2 – osvetlenie, 3 – CCD kamera pre pozorovanie povrchu vzorky, 4 – vzorka na manipulátore. Experiment je umiestnený vo vákuovej komore (10^{-6} Pa). Prevzaté z [P3].

Analýza ovplyvneného (poškodeného) povrchu PMMA pomocou mikroskopie atómových síl AFM v tzv. tapping mode - poklepovom móde (popis metódy kap. 5.1.) a Nomarského mikroskopu (v móde DIC – Differential Interference Contrast, kap. 5.2.) umožnila určiť kľúčové charakteristiky sfokusovaného lúča, napríklad Rayleighovu vzdialenosť (1,8 mm) alebo minimálny polomer lúča v ohnisku, ktorý vyšiel asi $15 \mu\text{m}$.



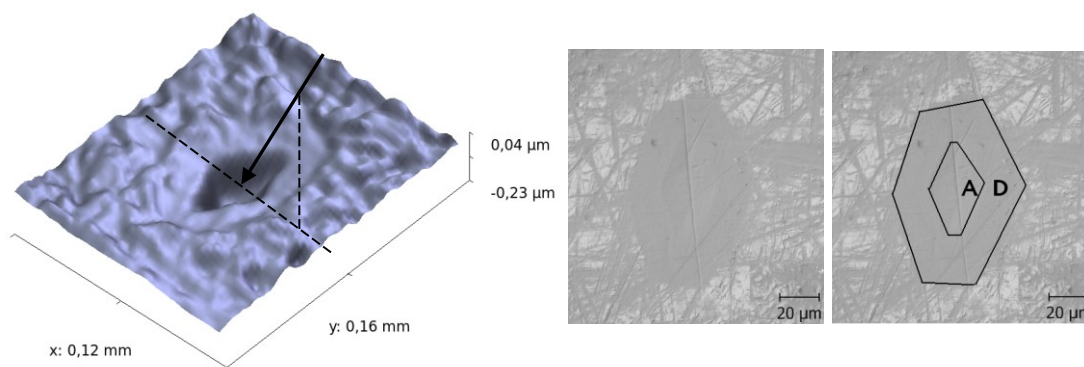
Obr. 4. Závislosť veľkosti plochy erózie (odstránenie materiálu) na počte pulzov laseru a jej porovnanie s modelom. Prevzaté z [P2].

Tieto prvé experimenty už tiež naznačili, aké môžu byť mechanizmy erózných procesov vyvolaných žiarením. Ako sa ukázalo, v prípade PMMA prevládali desorpčné mechanizmy, čo dokladá porovnanie závislosti plochy erózie na počte pulzov s jednoduchým modelom [P2].

6.2. Interakcia žiarenia s materiálmi LiF, CaF₂ a PbWO₄

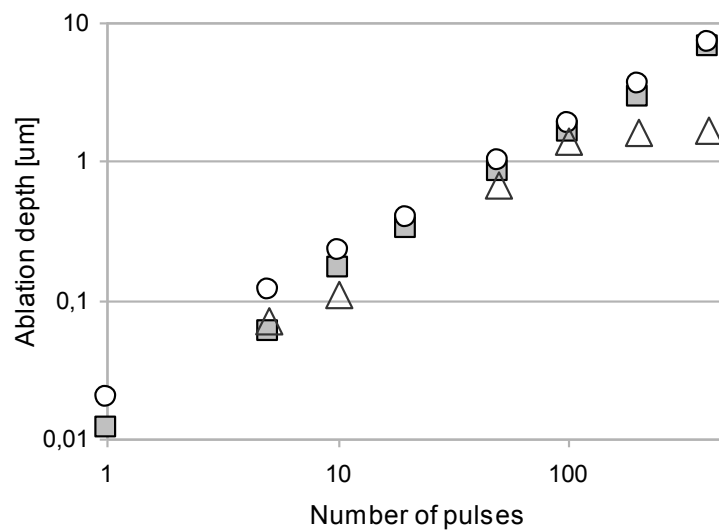
Hlavnou motiváciou prezentovaných štúdií bolo preveriť možnosť ablácie týchto materiálov pomocou XUV žiarenia z Kapiláry. V tej dobe, keď naše experimenty prebiehali, už síce bola známa PLD fluoridových iónových kryštálov, no doterajšie pokusy boli realizované pomocou UV laserov a podľa všetkých indícií sa materiál z terčiku neodstraňoval prostredníctvom ablácie (Tsang et al. 2003).

Základné usporiadanie experimentu bolo obdobné ako v prípade znázornenom na obr 3. Vzorky po ožiarení laserom boli študované Nomarski mikroskopom a optickým profilometrom Zygo (popísané v kap. 5). Analýza dát bola vykonávaná programom Gwyddion.



Obr. 5. Vľavo - obraz WLI povrchu LiF po 10 pulzoch laseru Kapiláry v mieste fokusu. Uhol dopadu lúča bol zvolený 20° (simulácia možnej architektúry experimentu PLD), vpravo - Nomarski mikrograf toho istého kráteru. Písmenami A a D sú rozlíšené oblasti ablácie a desorpcie. Prevzaté z [P3].

Výsledky sú uvedené v [P3] a pre monokryštál LiF podrobnejšie v [P4] vrátane porovnania meraní z AFM a Nomarskiho mikrogramov doplnené o profilometriu, ktoré umožnili identifikovať povahu odstraňovania materiálu zo vzoriek. K najzaujímavejším výsledkom tak patrí zrejme rozlíšenie oblasti desorpcie a ablácie na monokryštále LiF (obr. 5) a závislosť objemu materiálu odstráneného abláciou na počte pulzov laseru u všetkých troch skúmaných kryštálov (obr. 6).



Obr. 6. Maximálna hĺbka kráterov po ablácii rôznym množstvom pulzov: LiF - trojuholníčky. CaF₂ - štvorčeky, PbWO₄ - krúžky [P3].

Prah ablácie pre LiF bol experimentálne stanovený ako 0,1 J / cm² pre uhol dopadu 20° podľa profilometru Zygo a ako 0,13 J / cm² pomocou metódy AFM. Charakteristiky ablácie sa ukázali byť podobné pre všetky tri pojednávané materiály, no LiF vykazuje u závislosti maximálnej hĺbky kráterov na počte laserových pulzov tendenciu k nasýteniu, ktorá doposiaľ nie je uspokojivo vysvetlená (obr. 6).

Obecne je možné povedať, že výsledky získané v tejto etape sa ukázali ako sľubné pre možnú pulzovú laserovú depozíciu (PLD).

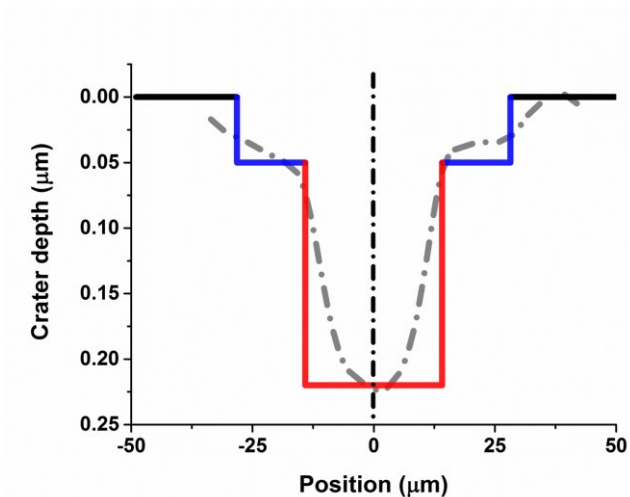
6.3. Počítačové modelovanie ablácie

Pozornosť tímu, ktorého práce som mal možnosť sa zúčastniť, sa zamerala i na počítačové modelovanie ablácie. Cieľom bolo overiť niektoré predpoklady o procese, ktoré vstupovali do modelu ako parametre, a porovnať výsledky modelovania s experimentom.

Hlavným nástrojom počítačového modelovania sa stal numerický kód XUV-ABLATOR. Jeho predchodcom bol kód vyvinutý Andersonem (Anderson et al. 1996) pre abláciu vznikajúcu ako dôsledok pôsobenia röntgenového žiarenia v ICF reaktoroch. Modifikovanú verziu pre XUV priniesla práca (Juha et al. 2005). O vývoji kódu XUV-ABLATOR, jeho zdokonalení, prispôsobenie našej problematike a výsledkoch užitočných pre ňu referujú priložené kópie publikácií [P5-P7].

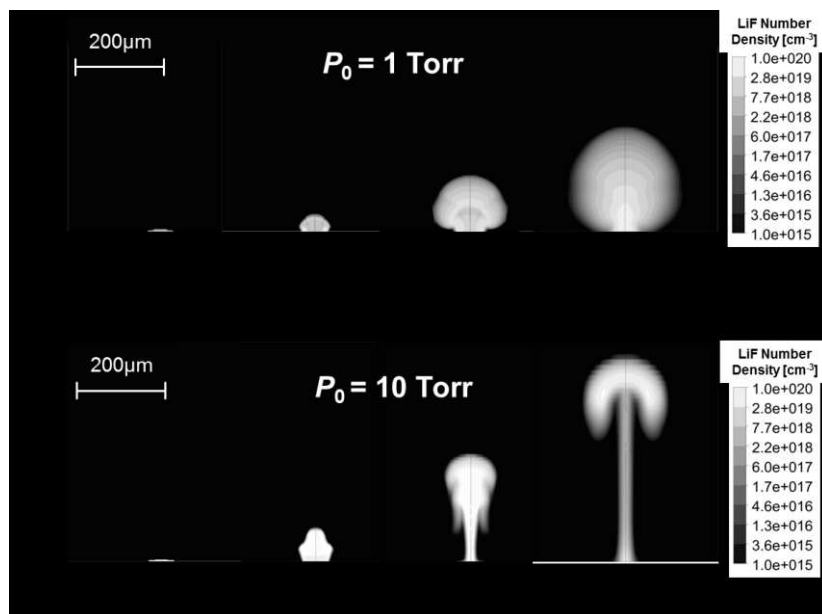
Najprv bol program prepísaný do jazyka Python a ďalej boli podstatne rozšírené jeho možnosti implementáciou citlivostnej analýzy GUI-HDMR (Ziehn and Tomlin 2009). Výsledky výpočtov takto upraveného software boli porovnané s experimentálnymi dátami na vzorkách Si, SiO₂ a plexiskla (PMMA) [P5]. Dá sa celkovo povedať, že modelovanie s prvým variantom upraveného software bolo v lepšom súhlase skôr s výsledkami experimentov prevádzkovaných s väčšími fluenciami primárneho žiarenia, napríklad s laserom na voľných elektrónoch (TTF1 FEL).

Práca [P6] sa venuje detailnému modelovaniu ablácie iónového kryštálu LiF, vrátane prvotných fáz šírenia plazmového oblaku. Zdokonalenie kódu, ktorého podstatou bola implementácia sady materiálových konštánt (v detaile uvedené v tab. 1 v [P7]) prinieslo veľmi realistické výsledky. Porovnajme napr. obr. 7 s výsledkami experimentu na obr. 5 vpravo: desorpčná oblasť D na obr. 5 odpovedá v modeli modro vyznačenej časti krátera, ablačná oblasť A červenej časti.



Obr. 7. Experimentálne zistený profil krátera v materiáli LiF po 10 pulzoch žiarenia Kapiláry a zodpovedajúce obrysy predikované programom XUV-ABLATOR. Modrá farba zodpovedá desorpcii, červená ablácii [P6].

V práci [P7] je okrem modelovania ovplyvnenia povrchu laserovým žiarením tiež venovaná pozornosť výpočtu počiatočných štádií šírenia plazmového oblaku od terčiku. K tomu účelu je prispôsobený dvojdimenzionálny riešiaci kód (*2D solver*) (Ferziger 2002). Ukážka modelového šírenia oblaku je na obr. 8. Poznamenajme, že istá predikovaná subtlínosť plazmového oblaku bola pre nás neskôr dôležitou informáciou pri návrhu architektúry experimentu PLD.



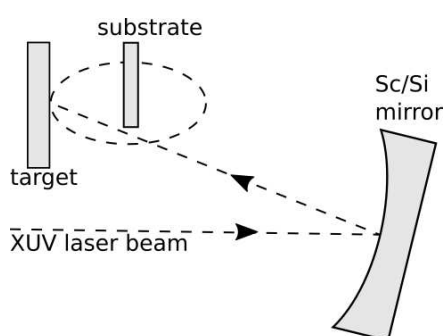
Obr. 8. Model prvých fáz šírenia plazmového oblaku vo "fiktívnej" atmosfére hélia pri ablácii LiF pomocou laseru z Kapiláry [P6].

Práca [P7] s ďalšími predikciami ablácie LiF a výpočtom podrobných ablačných kriviek tak do určitej miery zavrášila kapitolu modelovania, aspoň pokiaľ sa týka tohoto materiálu. Otvorené otázky ale ostávajú u iných materiálov, hlavne CsI.

6.4. Pulzová laserová depozícia

Na základe doposiaľ prezentovaných výsledkov sa podarilo pripraviť tenké vrstvy pomocou depozície iniciovanej pulzovým laserovým žiarením z Kapiláry. Vzhľadom k tomu, že sa u zariadení tohoto typu⁹ jednalo o prvé experimenty PLD, museli sme vyriešiť niekoľko technických problémov a nájsť optimálne parametre usporiadania.

Akokoľvek jedna z hlavných ideí práce smerovala k príprave iónových kryštálov, pre prvý experiment PLD sme si vybrali kov (bizmut), a to z dôvodov uvedených v podkapitole popisujúce sondové meranie (kap. 5.7.): šlo o odmeranie parametrov plazmy ako jednoduchou sondou, tak i dvojicou sond, a získané dáta porovnať, aby v prípade (aspoň približnej) zhody mohla byť pri budúcom meraní plazmy iónového kryštálu použitá dvojsonda s vedomím, že jej meranie sú spoľahlivé.

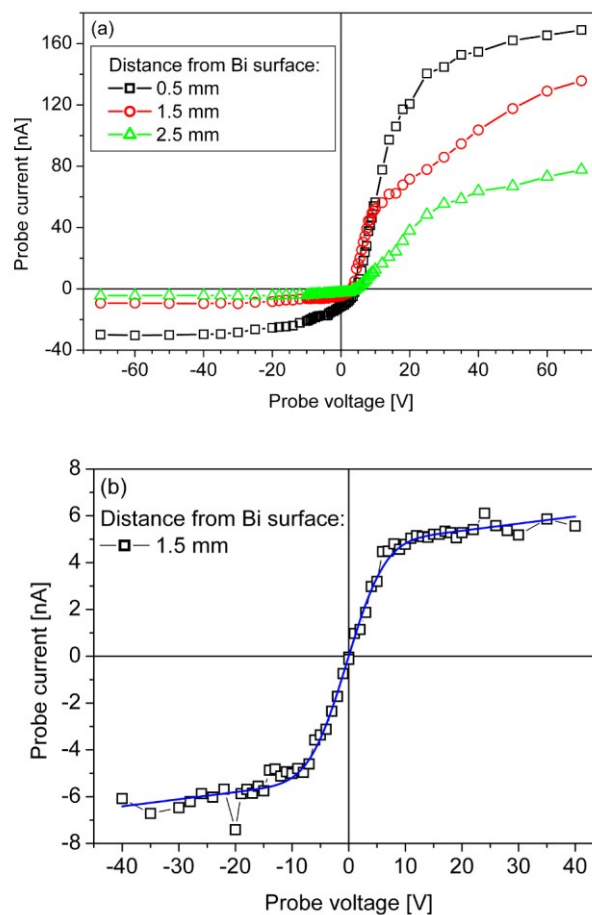


Obr. 9. Usporiadanie PLD experimentu pre naprašovanie tenkých vrstiev použitá pre depozíciu Bi referovanej v [P8]. Na mieste substrátu boli pri meraní vlastností plazmy umiestnené sondy. Obdobné usporiadanie bolo použité v práci [P9] pre depozíciu CsI.

⁹Pripomeňme, že energia v pulze je menšia ako $10 \mu\text{J}$.

O usporiadaní experimentu, meraní a vyhodnotení dát referuje priložená práca [P8]. V prvej etape sme merali pomocou sond vlastnosti plazmy. Tu bol problém nájsť optimálny uhol dopadu laserového zväzku tak, aby proces nestrácal účinnosť, ale aby sme sa na druhej strane nedostali do situácie, keď by sondy zväzok tienili (obr. 9). Pre potreby vizualizácie zväzku sme sondy i terčik potreli pri prvom zameriavaní roztokom willemitu $Zn_2[SiO_4]$ (tuto informáciu v [P8] neuvádzame).

Na obr. 10 je porovnanie voltampérových charakteristík získaných jednou sondou a dvojsondou.

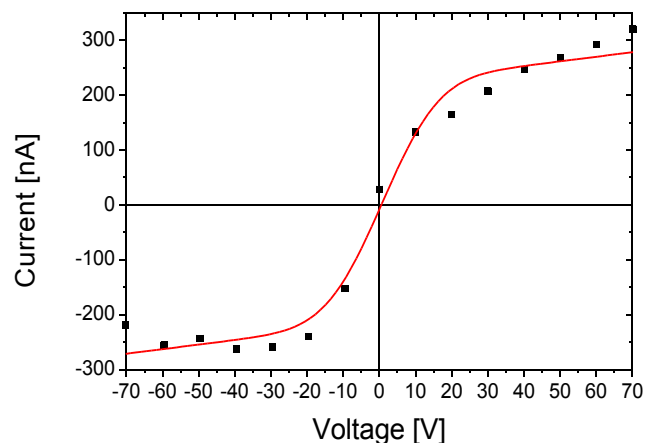


Obr. 10. Porovnanie jednosondových charakteristík (a) a dvojsondovej varianty (b) získaných pri meraní vlastností plazmy pri ostreňovaní bizmutu pulzovým žiarením z kapiláry. Meranie jednou sondou boli opakované pro rôzne vzdialenosti terč - sonda. V práci [P8] sú diskutované dôvody rozdielov v získaných hodnotách oboma spôsobmi.

Na základe vyhodnotenia sondových meraní boli získané základné dáta o plazme, a to hustota (v radoch 10^{13} častíc na m^3) a elektrónová teplota (v rozmedzí 1 - 2,5 eV). Tieto hodnoty boli diskutované a porovnané s inými dátami analogického typu, získanými konvenčnými (UV) lasery. V prvom priblížení sa dá usúdiť, že zatiaľ čo elektrónová hustota závisí skôr na fluencii laserového žiarenia, teplota je zrejme klesajúcou funkciou vlnovej dĺžky. Dôležitou "inštrumentálnou" informáciou, ktorú poskytli sondové merania, bolo, že hodnoty poskytované oboma sondovými systémami je možno v rámci tolerovaných chýb považovať za zhodné. Tým sa otvorila cesta k meraniu vlastností plazmového oblaku u nevodivých iónových kryštálov pomocou dvojsondy.

Isté technické problémy priniesla optimalizácia umiestnenia podložky pre nanášanie tenkej vrstvy. Mala by byť čo najbližšie dopadu zväzku na terčik, v takom prípade ale pre žiarenie predstavovala prekážku. Nakoniec bolo naše úsilie zavŕšené úspechom: XRF röntgenová fluorescenčná analýza potvrdila, že na podložke MgO sa deponovala necelá monovrstva Bi. Usporiadanie PLD experimentu môžeme vidieť na obr. 9.

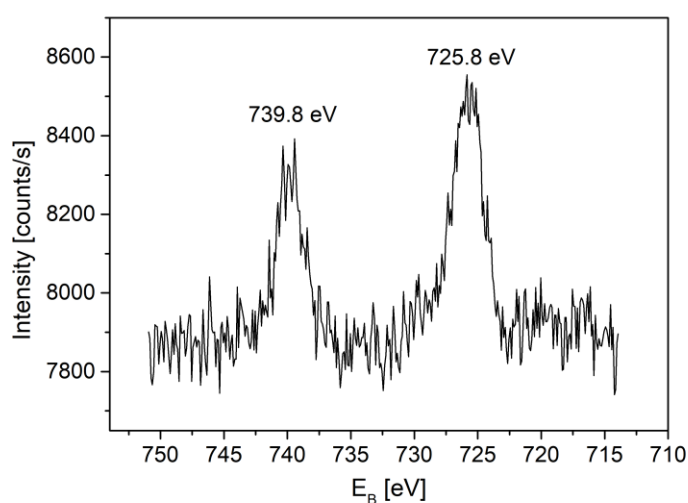
Podobne úspešne sa podarilo vytvoriť na podložke z MgO aj tenkú vrstvu CsI [P9], ktorá bola prvou tenkou vrstvou iónového kryštálu pripravenou žiarením z Kapiláry. Dvojsondové meranie plazmových charakteristík uvádza obr. 11.



Obr. 11. Volt-ampérová dvojsondová charakteristika plazmového oblaku CsI [P9].

Veľkosť elektrónovej teploty i hustoty plazmy z Csl sú oproti hodnotám z Bi znateľne vyššie (T_e dosahovala 7,5 eV a n_e bola v rade 10^{14} m^{-3}). Rozdiel v hustote môže byť spôsobený ablačným charakterom odprašovania Csl z povrchu, na rozdiel od desorpcie zodpovednej za tvorbu Bi plazmy. Poznamenajme, že prezentované výsledky dvojsondového merania potvrdili náš predpoklad, že metóda bude schopná pracovať v plazme budenej z nevodivého povrchu.

O existencii vrstvy sme sa presvedčili metódou XPS (obr. 12). Získali sme dôkaz prítomnosti cesia, pričom z odhadu množstva vyplynulo, že sa jednalo iba o zlomok monovrstvy. Domnievame sa, že pri takomto malom množstve sa nevyvinula stála štruktúra Csl a že atómy jódu po naprašovaní sublimovali. To je samozrejme neoverená hypotéza. Problematika ranných štádií rastu vrstiev iónových kryštálov je podľa nášho názoru otvorená a mohla by sa stať predmetom ďalšieho výskumu.



Obr. 12. XPS spektrum z analýzy tenkej vrstvy pripravenej PLD z terčika Csl. Sú viditeľné iba píky $3d_{3/2}$ a $3d_{5/2}$ Césia.

I keď je referovaná vrstva nie príliš kvalitná štruktúra, jedná sa o dôležitý výsledok. Ukazuje, že kapilárny XUV laser je schopný vytvoriť pomocou PLD vrstvy iónových kryštálov.

7. Zhrnutie a záver

Stručne teraz zhrňme výsledky dosiahnuté v rámci tejto práce.

1) Podieľal som sa na úspešnom uvedení kapilárneho laserového systému do prevádzky a odmeraní základných parametrov jeho žiarenia, ako o tom referujú práce [P1] a [P2].

2) Pomocou metód analýzy povrchov, napr. AFM, DIC - Nomarskiho mikroskopie a profilometrie boli získane základné informácie o ablácii alebo desorpcii materiálov LiF, CsI, CaF₂ a PbWO₄ vyvolané XUV žiarením [P3], [P4] a [P9].

3) Pomocou zdokonaleného kódu ABLATOR boli modelované otlaky laserového žiarenia v pevnej látke - predovšetkým sa jednalo o monokryštál LiF - a učené závery o povahe ablácie/desorpcie tohoto materiálu [P5, P6]. Prostredníctvom 2D riešiaceho software boli spočítané počiatkové fáze šírenia plazmového oblaku od terčiku [P7].

4) Na základe spomínaných výsledkov bolo nájdené usporiadanie, ktoré umožnilo pripraviť pomocou laserovej ablácie najprv vrstvy bizmutu [P8] a potom iónového kryštálu CsI [P9]. U experimentov s bizmutom bola s úspechom okalibrovaná dvojsondová sústava, ktorá bola použitá pri meraní parametrov CsI plazmy. K identifikácii prítomnosti tenkých vrstiev na podložke slúžili metódy XRD a XPS.

Dá sa povedať, že ciele práce, tak ako boli sformulované v kap. 3, boli splnené. Niektoré problémy však zostali nedoriešené, napríklad modelovanie ablácie CsI. Najvýznamnejšia nezodpovedaná otázka spočíva však podľa môjho názoru v neprítomnosti (či len stopovom množstve) jódu v deponovaných tenkých vrstvách (nominálne) iodidu cézneho. Napríklad i týmto smerom by sa mohol uberať ďalší výskum problematiky.

Použitá literatura

Anderson, A.T.: *X-ray Ablation Measurements and Modeling for ICF Applications*, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley 1996.

Attwood D.: *Soft X-rays And Extreme Ultraviolet Radiation - Principles and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge 1999.

Ayvazyan V., Baboi N. Desy collaboration: *Eur. Phys. J. D* 20 (2002), 149.

Bauerle D.: *Laser Processing and Chemistry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1996.

Benware B. R., Moreno C. H., Burd D. J., Rocca J. J.: *Opt. Lett.* 22 (1997), 796.

Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 930.

Bittner M., Juha L., Krasa J., Otcenasek Z., Rus B., Kozlova M., Polan J., Stupka M., Prag A. R., Sobierajski R., Ryc L.: *WDS'04 Proc. of Contributed Pap., Part II* (2004), 304.

Bittner M., Juha L., Vacik J.: *Čes. čas. fyz.* 54(6) (2004), 331.

Bityurin N., Lukyanchuk B. S., Hong M. H., Chong T. C.: *Chem. Rev.* 103 (2003), 519.

Buzulutskov A., Breskin A., Chehik R., Vavra J.: *Nucl. Instrum. and Meth.* A371 (1996), 147.

Curl R.F., Smaley R.E.: *Sci. Am.* 10 (1991), 54.

Daido H.: *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002), 1513.

Dijkkamp D., Venkatesan T.: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), 619.

Dyer P. E.: *Appl. Phys. A* 77 (2003), 167.

Ferziger J. H., Peric M.: *Computational methods for fluid dynamics*. Springer, Berlin 2002.

Georgiou S., Koubenakis A.: *Chem. Rev.* 103 (2003), 349.

Haglund R. F. Jr.: *Appl. Surf. Sci.* 96 (8) (1996), 1.

- Heinbuch S., Grisham M., Martz D., Rocca J. J.: *Opt. Express* 13 (2005), 4050.
- Horwitz J. S., Grabowski K. S., Chrisey D. B., Leuchtner R. E.: *Appl. Phys. Lett.* 59(13) (1991), 1565.
- Hung L. S., Tang C. W., Mason M. G.: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 152.
- Hüfner, S.: *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 2003.
- Chalupský J., Burian T., Grisham M., Hájková V., Heinbuch S., Jakubczak K., Juha L., Mocek T., Pira P., Polan J., Rocca J. J., Rus B., Sobota J., Vyšín L.: *Čs. čas. fyz.* 58 (2008), 234.
- Chalupský, J., Juha, L., Hájková, V., Cihelka, J., Vyšín, L., Gautier, J., Hajdu, J., Hau-Riege, S. P., Jurek, M., et al.: *Opt. Express* 17(1) (2008) , 208.
- Chalupsky J., Juha L., Hajkova V., Cihelka J., Vyšín L., Gautier J., Hajdu J., Hau-Riege S. P., Jurek M., Krzywinski J., London R. A., Papalazarou E., Pelka J. B., Rey G., Sebban S., Sobierajski R., Stojanovic N., Tiedtke K., Toleikis S., Tschentscher T., Valentin C., Wabnitz H., Zeitoun P.: *Opt. Express* 17 (2009), 208.
- Juha, L.: *Čs. čas. fyz.* 2(50) (2000), 110.
- Juha L., Bittner M., Chvostova D., Krasa J., Kozlova M., Pfeifer M., Polan J., Prag A. R., Rus B., Stupka M., Feldhaus J., Letal V., Otcenasek Z., Krzywinski J., Nietubyc R., Pelka J. B., Andrejczuk A., Sobierajski R., Ryc L., Boody F. B., Fiedorowicz H., Bartnik A., Mikołajczyk J., Rakowski R., Kubat P., Pina L., Horvath M., Grisham M. E, Vaschenko G. O., Menoni C. S. and Rocca, J. J.: *Microlith. Microfab.* 4, (2005), 0033007.
- Jungwirth K., Cejnarova A., Juha L., Kralikova B., Krasa J., Krousky E., Krupickova P., Laska L., Masek K., Mocek T., Pfeifer M., Prag A., Renner O., Rohlena K., Rus B., Skala J., Straka P., Ullschmied J.: *Phys. Plasmas* 8 (2001), 2459.
- Jursík, F.: *Anorganická chemie kovů*, 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2002.

Krzywinski J., Sobierajski R., Jurek M., Nietubyc R., Pelk J.B., Juha L., Bittner M., Letal V., Vorlicek V., Andrejczuk A., Feldhaus J., Keitel B., Saldin E. L., Schneidmiller E. A., Treusch R. and Yurkov M. V.: J. Appl. Phys. 101 (2007), 043107.

Lang, W.: *Nomarski differential interference-contrast microscopy*. Carl Zeiss, Oberkochen 1982.

Langmuir I., Mott-Smith H. M.: Gen. Electr. Rev. 26 (1923), 731.

Nečas D., Klapetek P.: Central European Journal of Physics 10(1) (2012), 181.

Nikl, M.: Meas. Sci. Technol. 17 (2006), R37.

Paltauf G., Dyer P. E.: Chem. Rev. 103 (2003), 487.

Rocca J. J., Shlyaptsev V., Tomasel F. G., Cortazar O. D., Hartshorn D., Chilla J. L. A.: Phys. Rev. Lett. 73(16) (1994), 2192.

Rus B., Mocek T., Kozlová M., Prag A. R., Jamelot G., Carillon A., Ros D., Joyeux D.: Čs. čas. fyz. 52 (2002), 9.

Schmidt J., Kolacek K., Frolov O., Prukner V., Straus J.: Proc. of 13th International Conference on X-Ray Lasers (ICXRL) 147 (2012), 231.

Smith H. M., Turner A. F.: Appl. Opt. 4 (1965), 147.

Swift J.D. and Schwar M.J.R.: *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*. Iliffe Books Ltd., London 1970.

Tsang W. S., Mak C. L., Wong K. H., Appl. Phys. A 77 (2003), 693.

Weaver I., Martin G. W., Graham W. G., Morrow T., and Lewis C. L. S., Rev. Sci. Instrum. 70 (1999), 1801.

Wild J., Kudrna P., Gronych T., Broz J., Zelinger Z., Kubat P., and Civiš S., Rev. Sci. Instrum. 72 (2001), 1597.

Ziehn, T., Tomlin, A. S.: Environ. Modell. Softw. 24 (2009), 775.

Prílohy - články a príspevky z konferenčných zborníkov

[P1] Chalupský J., Burian T., Grisham M., Hájková V., Heinbuch S., Jakubczak K., Juha L., Mocek T., Pira P., Polan J., Rocca J. J., Rus B., Sobota J., Vyšín L.: *Fokuzovaný svazek stolního repetičního kapilárního laseru na 46,9 nm*. Čs. čas. fyz. 58 (2008), 234.

[P2] Vyšín L. Burian T., Chalupský J., Grisham M., Hájková V., Heinbuch S., Jakubczak K., Martz D., Mocek T., Pira P., Polan J., Rocca J. J., Rus B., Sobota J. and Juha L.: *Characterization of focused beam of desktop 10-Hz capillary-discharge 46.9-nm laser*, Proc. SPIE 7361 (2009), 73610O-8pp.

[P3] Pira P., Burian T., Vyšín L., Chalupský J., Lančok J., Wild J., Střížík M., Zelinger Z., Rocca J. J. and Juha L.: *Ablation of ionic crystals induced by capillary-discharge XUV laser*. Proc. SPIE 8077 (2011), 807719.

[P4] Pira P., Burian T., Wild J., Vyšín L., Lančok J., Juha L. and Zelinger Z.: *Ablation threshold of XUV laser ablation of LiF*. WDS'12 Proc. of Contributed Pap. 2 (2012), 54.

[P5] Nevrlý V., Janků J., Dlabka J., Vašínek M., Juha L., Vyšín L., Burian T., Lančok J., Skřínský J., Zelinger Z., Pira P. and Wild J.: *Global sensitivity analysis of the XUV-ABLATOR code*. Proc. SPIE, 8777 (2013), 87770C.

[P6] Blejchař T., Nevrlý V., Vašínek M., Dostál M., Kozubková M., Dlabka J., Stachoň M., Juha L., Bitala P., Zelinger Z., Pira P. and Wild J.: *Desorption/ablation of lithium fluoride induced by extreme ultraviolet laser radiation*. Nukleonika 61(2) (2016), 131.

[P7] Blejchař T., Nevrlý V., Vašínek M., Dostál M., Pečinka L., Dlabka J., Stachoň M., Juha L., Bitala P., Zelinger Z., Pira P. and Wild J.: *Material properties of lithium fluoride for predicting XUV laser ablation rate and threshold fluence*. Proc. SPIE, 9511 (2015), 95110K.

[P8] Pira P., T Burian T., Kolpáková A., Tichý M., Kudrna P., Daniš S., Juha L., Lančok J., Vyšín L., Civiš S.: *Langmuir probe measurement of the bismuth plasma plume formed by an extreme-ultraviolet pulsed laser*. J. Phys. D 47 (40) (2014), 405205.

[P9] Pira P., Zelinger Z., Burian T., Vysin L., Juha L., Lancok J., Danis S., Nehasil V., Rafaj Z., Nevrlý V., Kudrna P., Tichý M., Grisham M. E., Heinbuch S., Rocca J. J. and Wild J.: *Ablation of Single-Crystalline Cesium Iodide by Extreme Ultraviolet Capillary-Discharge Laser*, Eur. Phys. J. D (submitted 2018).