

# **Optikai rácsok és nanostruktúrák lézeres kialakítása és vizsgálata**

Ph.D. értekezés

**Kiss Bálint**

Témavezető:

**Dr. Vass Csaba**

tudományos munkatárs



Fizika Doktori Iskola

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

SZTE TTIK

Szeged, 2015

## Tartalomjegyzék

Bevezetés .....	3
I. Tudományos előzmények.....	5
I.1. Diffrakciós rácsok .....	5
I.2. Felületmegmunkálási technikák .....	9
I.2.1. Többlépéses technikák .....	9
I.2.2. Impulzus lézeres abláció (PLA).....	19
I.2.3. Közvetett lézeres technikák .....	24
II. Célkitűzések.....	31
III. Felületvizsgálati módszerek .....	33
IV. A rácskészítéshez használt TWIN-LIBWE kísérleti elrendezés ismertetése .....	37
V. Eredmények .....	41
V.1. A TWIN-LIBWE technikával kialakított rácsok diffrakciós hatásfokának meghatározása. ....	41
V.1.1. Rácskészítés és felületvizsgálat.....	41
V.1.2. A diffrakciós hatásfok mérése .....	43
V.1.3. A diffrakciós hatásfok számolása.....	45
V.1.4. Eredmények.....	47
V.2. Optikai vékonyrétegekbe történő rácskészítés TWIN-LIBWE technikával.....	51
V.2.1. Mikrométeres periódusú rácsok készítése .....	52
V.2.2. Szubmikrométeres periódusú rácsok készítése .....	58
V.2.3. Fénybecsatolás demonstrálása.....	60
V.2.4. A filmekben létrehozott rácsok felületanalízise .....	61
V.2.5. Diskusszió.....	69
V.3. Mikrométeres és szubmikrométeres periódusú reflexiós rácsok előállítása ön tömbanyagban olvasztásos lenyomatkészítéssel .....	71
V.3.1. Mesterrácsok készítése .....	71
V.3.2. Ön tömbanyag nanoszekundumos ablációja .....	72

V.3.3. Olvasztásos lenyomatkészítés .....	73
V.3.4. Eredmények.....	75
V.3.5. Diskusszió.....	82
V.4. Optikai szálvég nanostrukturálása M-LIBWE technikával.....	84
V.4.1. Előkísérletek és azok eredményei .....	84
V.4.2. Fémes abszorberrel elvégzett (M-LIBWE) kísérletek és eredményeik.....	86
V.4.3. A SEM vizsgálat eredményei .....	88
V.4.4. A Raman vizsgálat eredményei .....	92
VI. Összefoglalás.....	96
VII. Summary .....	98
VIII. Köszönetnyilvánítás.....	100
IX. Irodalomjegyzék.....	101

## Bevezetés

A lézerek megjelenését követően, számos területen hasznosították azok kedvező tulajdonságait, melynek következtében a lézerek/lézerrendszerek, a lézer-alapú műszerek és diagnosztikai eljárások nélkülözhetetlen eszközeivé váltak a természettudományos és interdiszciplináris (orvosi, biofizikai, kémiai) kutatásoknak csakúgy, mint az ipari méretű termelésnek.

A mikrométeres és az alatti méretskálán kialakított felületi struktúrák mind önmagukban, mind integrált formában felhasználhatóak olyan szerteágazó területeken, mint az optikai spektroszkópia, a mikroelektronika vagy éppen a szenzorika. Ezen területeken gyakran merül fel az igény arra, hogy egy mikrostruktúrált felület valamilyen széles hullámhossz tartományban átlátszó hordozón, az arra felvitt vékonyréteg(ek)ben, vagy egy optikai szálon legyen kialakítva. A mikrostruktúra lehet egy térben periodikus modulációval bíró felszín, vagy az adott alkalmazás által megkövetelt speciális morfológiával rendelkező – és ennek következtében – fizikailag aktív felület. Az előbbire példa az egyik legfontosabb periodikus mintázat, a *rács*, míg az utóbbira a *felület erősített Raman szórás*t mutató felszín.

Az optikai rácsok megjelenése megalapozta és végigkísérte a spektroszkópia fejlődését a XIX. század vége óta, melynek segítségével lehetőség nyílt a világunkat alkotó (látható) anyag atomjainak és molekuláinak energia állapotait felderíteni, az emissziós és abszorpciós spektrumok vizsgálatával. A spektrum – azaz a különböző hullámhosszú komponenseire felbontott fény – előállításának a mai napig legelterjedtebb módja az optikai rácsot, mint diszperziós bontóelemet tartalmazó elrendezések használata. Ezen túlmenően a ráccsatolt hullámvezetőben, mely legegyszerűbb esetben egy hordozóra felvitt vékonyrétegből és a rétegben kialakított rácsból áll, a hullámvezető rétegbe be- és kicsatolhatóak bizonyos diszkrét fénymódusok a rács segítségével. Az ilyen és ehhez hasonló ráccsatolt hullámvezetők segítségével egyes kémiai, biológiai komponensekre érzékeny szenzorok készíthetők.

Az átlátszó anyagok mikrostruktúrázására számos lézeres eljárást fejlesztettek ki, melyek közül, a közvetett (indirekt) lézeres technikák igen hatékonynak bizonyultak a közvetlen (direkt) ablációs eljárásokkal szemben. Egyik ilyen követett technika a *lézer indukált hátoldali folyadékos maratás (LIBWE)*, mely a céltárgyat annak hátoldalával érintkező folyékony abszorberben elnyelt lézerenergia következtében munkálja meg, jól kontrollálható módon, kiemelkedően jó felületi minőséget eredményezve. Az eljárást egy

két-nyaláb interferenciás elrendezésben használva (*TWIN-LIBWE*), gyorsan és egy lépésben alakíthatóak ki akár szubmikrométeres periódusú rácsok, átlátszó céltárgyak felületén.

Jelen értekezés a *TWIN-LIBWE*-vel különböző átlátszó céltárgyakban létrehozható transzmissziós rácsok, valamint *LIBWE*-vel optikai szál kimenetén kialakított nanostruktúrák készítése, vizsgálata és felhasználása során elért eredményeimet foglalja össze. A dolgozat első részében áttekintem a diffrakciós rácsokkal kapcsolatos alapvető fogalmakat, majd összefoglalom a legelterjedtebb felületmegmunkálási technikákat. Ezután röviden ismertetem a létrehozott felületi struktúrák karakterizálására általam használt módszereket, majd bemutatom a rácsok készítéséhez használt kísérleti elrendezést. A dolgozat második részében, négy fejezetbe rendezve ismertetem az új tudományos eredményeimet. Vizsgáltam a tömbi ömlesztett kvarcban kialakítható rácsok diffrakciós hatásfokát, több megvilágító hullámhosszra. Megvizsgáltam a különböző optikai vékonyrétegekben létrehozható, a fény becsatolására alkalmas rácsok kialakíthatóságát, majd demonstráltam a létrehozott ráccsatolt hullámvezető rendszerek működését. Továbbá vizsgáltam egy olyan kétlépéses „mester-replika” eljárást, mellyel az ömlesztett kvarc rácsok (mester) felületi struktúrájának inverze átvihető ón (Sn) tömbanyag felületére, majd demonstráltam a replikák diffrakciós elemként való működését. Végül, ömlesztett kvarc maggal rendelkező optikai szál kimeneti végén hoztam létre olyan nanostruktúrákat, melyek alkalmasak lehetnek felület erősített Raman spektrumok felvételére, így azok használhatóak lehetnek a szenzorikában.

A dolgozatban ismertetett kísérleteket az *SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén* működő *TeWaTi lézerlaboratóriumában* és az *SZTE Kísérleti Fizika Tanszék mechanikai műhelyében* végeztem el.

## I. Tudományos előzmények

Ebben a fejezetben először röviden bemutatom a diffrakciós rácsokkal kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat, majd áttekintem a legelterjedtebb felület megmunkálási technikákat, melyek segítségével szubmikrométeres felbontású periodikus struktúrák hozhatóak létre az optikai tartományban átlátszó, illetve abszorbeáló céltárgyak felszínén. Fontos tisztában lenni az adott módszer előnyeivel és korlátaival, melyeket igyekeztem minden esetben közölni.

### I.1. Diffrakciós rácsok

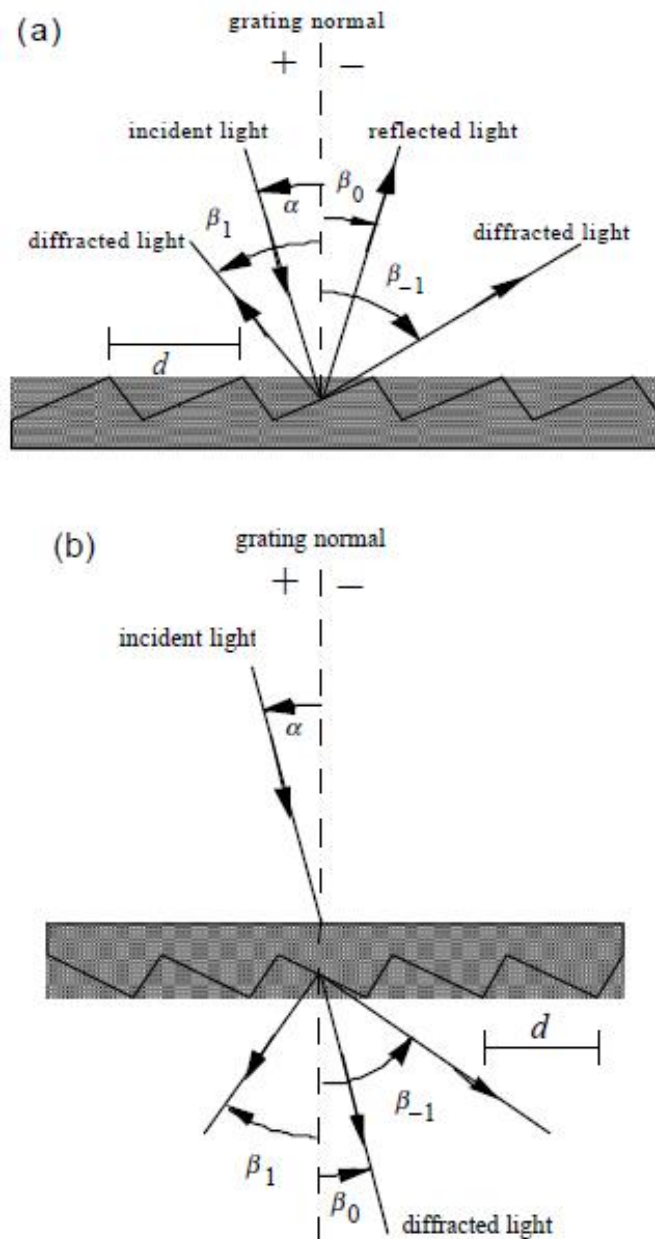
A diffrakciós rács egy olyan szabályos, periodikus struktúra, mely a beérkező fény intenzitásának térbeli eloszlását megváltoztatja. Ezt a törésmutató térbeli modulációjával éri el, mely megváltoztatja a beérkező elektromágneses tér amplitúdóját, fázisát, vagy mindkettőt [1].

Felfogható úgy, mint egymás mellett periodikusan elhelyezkedő, individuális rések sokasága. Monokromatikus (egyszínű) forrás esetén, a szomszédos elemi réseket elhagyó hullámfrontok bizonyos diszkrét irány(ok)ban azonos fázisban találkoznak, így azok szuperpozíciójából keletkezett térerősség (és intenzitás is) maximális lesz. Polikromatikus (többszínű) forrás esetén, a különböző hullámhosszú komponensekre különböző irányokban teljesül az erősítés feltétele, azaz a rács előállítja a forrás spektrumát.

Megkülönböztethetünk amplitúdó- és fázisrácsokat, melyek csak az elektromos tér amplitúdóját, illetve csak a fázisát változtatják meg. E mellett beszélhetünk transzmissziós és reflexiós rácsokról, attól függően, hogy az említett amplitúdó illetve fázis változás a fény áthaladása, illetve reflexiója során meg végbe. A transzmissziós rácsok általában valamilyen átlátszó hordozó felületi rétegében, míg a reflexiós rácsok egy jól reflektáló felületen vannak kialakítva [1]. Továbbá léteznek térfogati transzmissziós rácsok, melyek valamilyen átlátszó anyagban, annak mélységében helyezkednek el (pl.: térfogati Bragg rács).

Az 1. ábrán feltüntetett sematikus rajz mutatja a reflexiós (a) illetve transzmissziós rácsok (b) esetén használt sugarakat és az azokra vonatkozó előjel konvenciókat [1]. Minden

szög és irány a rácsot hordozó felülethez húzott beesési merőlegeshez (rács normális) viszonyított<sup>1</sup>.



**1.ábra** A fény diffrakciója reflexió (a) és transzmisszió (b) rácson, ahol a rácsperiódus  $d$ , a rács normális szaggatott vonal jelöli. A beeső és diffraktált nyalábok a lap síkjában helyezkednek el, a rácsvonalak a lap síkjára merőlegesen haladnak [1].

Gyakorlati alkalmazások szempontjából az egyik legfontosabb, a diffrakciós rendek létezése. Amennyiben a számos, egymással identikus felületelemet elhagyó hullámfrontok a

<sup>1</sup> Megjegyezendő, hogy az itt közölt konvenció mellett léteznek más előjel megállapodások is.

rácstól távol, azonos fázisban találkoznak, azok konstruktívan interferálnak: ezt nevezzünk diffrakciós maximumnak, vagy diffrakciós rendnek. Ekkor a szomszédos elemekről érkező hullámfrontok közti optikai úthossz különbség a hullámhossz egész számú többszöröse, minden egyéb irányban destruktív interferencia lép fel. Ez formailag a rácsegyenlettel (1) fejezhető ki, amely sík beérkező hullámfrontot feltételezve, az 1. ábrán használt jelölésekkel a következő:

$$m\lambda = d[\sin(\alpha) + \sin(\beta_m)] \quad (1)$$

Ahol  $m$  a rend számát,  $\lambda$  a kivilágító fény hullámhosszát,  $d$  a rácsperiódust,  $\alpha$  a beeső fény, míg  $\beta_m$  az  $m$ -edik diffrakciós rend irányát jelölik. A gyártók sokszor a rácsperiódus helyett a  $G=1/d$  vonalsűrűséget tüntetik fel. Látható, hogy csak olyan diffrakciós rendek léteznek, melyekre  $|m\lambda/d| < 2$ , máskülönben  $|\sin(\alpha) + \sin(\beta)| > 2$ . Ez alapján adott  $\lambda$  esetén, a megjelenő diffrakciós rendek száma mindig véges. Az  $m=0$  rendet nulladrendnek nevezzük, mely mindig létezik és teljesül rá a  $\beta_0 = -\alpha$  reláció. A többi ( $m \neq 0$ ) rend megjelenik, ha

$$-2d < m\lambda < 2d \quad (2)$$

Egy rács továbbá jellemezhető a diffrakciós hatásfokkal, mely információt nyújt a diffrakciós rendek intenzitásviszonyáról a megvilágító hullámhossz függvényében. Az abszolút hatásfok adott  $\lambda$  esetén megadja a különböző rendek intenzitását, a bejövő intenzitásra normálva (3. képlet).

$$H_m = I_m / I_{be} \quad (3)$$

A relatív hatásfok esetén lehetséges egy önkényesen választott rend intenzitására normálni, illetve reflexiós rács esetén a rácsozatlan bevonatról (síktükörről) reflektált intenzitásra, míg transzmissziós rácsnál a hordozón áthaladó fény intenzitására. A hatásfok erősen függ többek között a hordozó felület geometriájától, a rácsprofiltól, a megvilágító forrás hullámhosszától és polarizációs tulajdonságától [1,6,7].

A rácsprofil megfelelő geometriai kialakításával adott spektrális tartományban elérhető igen magas hatásfok. Az eljárás neve „blazing”, melyet Lord Rayleigh munkássága alapján elsőként R. W. Wood használt, amikor az 1. ábrán látható profilhoz hasonlóval bíró echelette rácsozat készített [2]. Például a napjainkban használt reflexiós rácsozott impulzuskompresszorokban az első diffrakciós rendre optimalizált blazed profillal rendelkező rács párokat használnak.

Alább, a teljesség igénye nélkül ismertetem a rácsozat néhány további, gyakran használt értékmérőjét, ugyanakkor azokat munkám során nem, vagy csak érintőlegesen használtam fel.



Egy rács felbontóképessége ( $R$ ) megadja, hogy milyen mértékben képes egy  $\lambda_0$  központi hullámhosszal rendelkező polikromatikus forrás, szomszédos spektrumvonalait szeparálni (4).

$$R = \lambda_0 / \Delta\lambda \quad (4)$$

Ahol  $\Delta\lambda$  a felbontási határ, amely az a hullámhossz különbség mely esetben két szomszédos, azonos intenzitású spektrumvonal még megkülönböztethető. Általában a Rayleigh-kritérium szerinti felbontási határt szokás használni [3]. Megmutatható, hogy egy sík rács felbontóképessége arányos az  $m$  rendszámmal, és a kivilágított rácsvonalak  $N$  számával (5).

$$R = mN \quad (5)$$

Tehát érdemes a rács egész felületét kivilágítani a fénynyalábbal, és a lehető legmagasabb elhajlási rendet használni, természetesen figyelembe véve az adott rend hatásfokát. Az (1) felhasználásával (4) a következő hasznos alakra hozható, mely megadja az adott ráccsal elérhető maximális felbontóképességet (6), ahol  $W = Nd$ , a rácsozott felület szélessége.

$$R_{\max} = 2W/\lambda \quad (6)$$

A szabad spektrális tartomány (FSR – Free Spectral Range) megadja azt a hullámhossz tartományt ( $\Delta\lambda'$ ), melyben a szomszédos rendekben diffraktált spektrális komponensek nem fednek át, azaz térben szeparáltak maradnak (7).

$$FSR = \Delta\lambda' = \lambda/m \quad (7)$$

Ennek jelentősége nyilvánvalóan az  $m \geq 2$  esetekben van - pl. echelette rácsok, amiket tipikusan magas elhajlási rendben használnak.

A diffrakciós rácsok számos további mennyiséggel jellemezhetők (lineáris és szögdiszperzió, stb.), melyek részletekbe menő ismertetése megtalálható többek között az [1] és [4] referenciákban, de azok nem kapcsolódnak szorosan a dolgozat témájához.

Fontos megjegyezni, hogy a diffrakciós rácsok fenti tárgyalása a Kirchhoff-féle skalár diffrakciós elméletre [5] épül, a Fraunhofer-féle közelítésben. Ez gyakorlati szempontból hasznos és könnyen értelmezhető eredményeket szolgáltat, mint például a rácsegyenlet. Ugyanakkor semmit sem mond az energia eloszlásáról, a rendek hatásfokáról, ami a laboratóriumi gyakorlatban legalább olyan fontos, mint a diffrakciós maximumok száma és irányai, továbbá – a skaláris jellegéből fakadóan – nem veszi figyelembe a polarizációs viszonyokat, és a rezonáns jelenségektől származó anomáliákat (pl.: Wood, felületi plazmon rezonancia) sem. A rácsok általános és kimerítő elméleti tárgyalása csak vektoriális elméletekkel lehetséges, melyekről a [6,7] referenciák nyújtanak részletes információkat.

## I.2. Felületmegmunkálási technikák

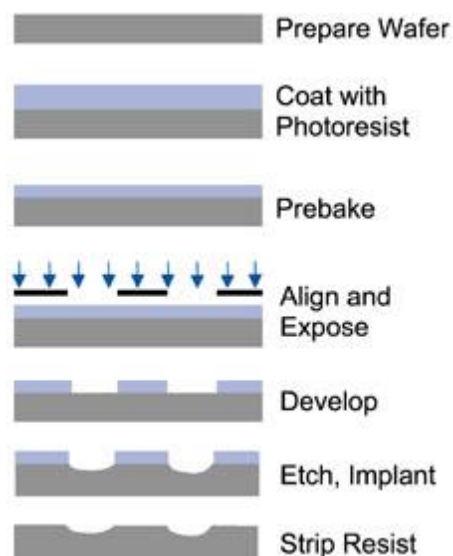
Munkám során különböző anyagokban alakítottam ki szubmikrométeres felbontású periodikus és nem periodikus felületi struktúrákat, melyekhez egy közvetett lézeres anyageltávolítási technikát és egy lenyomat készítéses eljárást használtam. Ezért itt áttekintem az ilyen struktúrák előállítására kifejlesztett eljárásokat, melyeket három csoportba rendezve mutatok be: először a többlépéses eljárások, majd a (közvetlen) lézeres ablációs eljárások, és végül a (közvetett) lézeres technikák.

### I.2.1. Többlépéses technikák

A többlépéses eljárásokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a kívánt felületi struktúra valamilyen maszkolási folyamatot felhasználó eljárással készül el, vagy az valamilyen etalonról készített másolatot eredményez (mester-replika módszer). Mindkettőben közös, hogy a végtermék egy többlépéses munkafolyamat eredményeképp jön létre.

#### I.2.1.a. Litográfias technikák

A maszkot használó eljárások lényege, hogy egy, az adott megmunkálásnak ellenálló maszk segítségével, a nem kitakart felület módosítható. Így a maszk mintázatának inverzét öröklí a megmunkálandó minta úgy, hogy a maszk által kitakart részek változatlanul maradnak (2. ábra). Összetett mintázatok készítéséhez több lépés, azaz egymás után több maszkolás és kezelés szükséges.



2. ábra Egy tipikus litográfias eljárás sémája [8]

Első lépés tehát a maszk(ok) előállítása, mely általában valamilyen mester struktúra felhasználásával, szintén több lépésben történik. Leginkább a minta közvetlen felszínére

felvitt reziszt rétegben - a mester mintázat leképezésével - létrehozott maszkot használnak. A reziszt film kémiai szerkezete módosul a kivilágított részekben, melynek eredményeképp annak oldószerekkel szembeni ellenállósága megváltozik, így szelektíven eltávolítható lesz a kívánt (mester) mintázat, vagy annak komplementere. Az így keletkezett reziszt maszk által szabadon hagyott területeken a céltárgy anyaga eltávolítható, egy arra alkalmas (céltárgyat maró) maratási eljárás (lézernyaláb, részecskenyaláb, kémiai maratás) segítségével, majd a reziszt maszk eltávolítása után a megmunkált minta áll rendelkezésre. Amennyiben a mintázat további változtatására van igény, a munkadarabot előkészítik a fent leírt folyamat megismétlésére (újabb reziszttréteg, leképezés, kivilágítás, stb).

Szubmikrométeres felbontás érhető el az UV lézeres optikai litográfia segítségével, hiszen a leképezés által biztosított laterális feloldás egyenesen arányos az elektromágneses sugárzás  $\lambda$  hullámhosszával és fordítottan arányos a leképező rendszer  $NA$  numerikus apertúrájával. Legelterjedtebb forrás az ArF excimer lézer, melynek  $\lambda=193$  nm-es hullámhossza elegendően kicsi, az elérhető impulzusenergia igen nagy (néhány 100 mJ), így viszonylag nagy az egy lépésben kivilágítható terület. Jelenleg ArF litográfiával készülnek a processzorok, memóriaelemek, ipari mennyiségben. Ezentúl alkalmaznak még  $F_2$  ( $\lambda=157$  nm), KrF ( $\lambda=248$  nm), XeCl ( $\lambda=308$  nm) és XeF ( $\lambda=351$  nm) excimereket is mikrostrukturált felületek előállítására, bár az  $F_2$  esetén a rövidebb hullámhossz miatti nehézségek merülnek fel (megfelelő transzmissziós és reflexiós optikák).

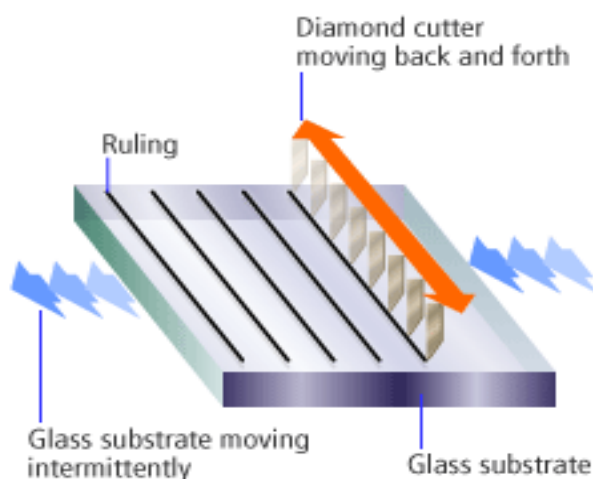
Tehát szubmikrométeres felbontású periodikus struktúra eléréséhez, a kívánt mintázattal azonos felbontású és magas roncsolási küszöbvel rendelkező maszk előállítására van szükség a minta felszínén. Azok kialakítása az optikai litográfián túl általában, elektron nyalábos litográfiával, vagy ion nyalábos maratással történik, amelyek önmagukban hosszadalmas és költséges folyamatok.

#### ***1.2.1.b. A tradicionális mester-replika eljárás***

A mester-replika eljárás során először valamilyen nagy pontosságot igénylő módszerrel létrehoznak egy etalont (mester), ezután annak felületi struktúráját közvetlenül (leképezés nélkül) átviszik több munkadarabra (replika).

### Mesterrácsok kialakítása karcolásos technikával

Az első sorozatgyártásban készült diffrakciós rácsokat karcolással hozták létre olyan speciális marógépekkel (ruling engines), melyek egy alkalmasan formázott gyémánt fej segítségével csiszolnak vonalas struktúrát a hordozóra felvitt fém (Al, Au, Ag, stb.) vékonyrétegbe (3. ábra). Majd az így kialakított mesterrácsokról számos replika készül, melyek kereskedelmi forgalomba kerülnek.



**3. ábra** Karcolásos eljárás vázlata.

A gyémánt fej geometriája és orientációja meghatározza a kialakítható rácsprofil dimenzióit, azaz végeredményben a rács előző fejezetben tárgyalt értékmérőit. A berendezéssel szemben támasztott legfontosabb követelmény a mechanikai stabilitás és ezzel elérhető nagy pontosság. A fejet oda-vissza mozgató egység pozícióját néhány nanométeres pontossággal kell kontrollálni, melyet interferometrikus úton mérnek és a hibákat egy visszacsatoló elektronika korrigálja [9]. Ezen túl izolálni kell a rendszert a vibrációktól, valamint a hőmérsékleti és nyomás ingadozásoktól [10,11], melyek a vonalsűrűség inhomogenitását okozzák, ami periodikus hibák esetén ún. szellem (ghost) rendekhez, véletlenszerű hibák esetén pedig nemkívánatos háttérhez vezet. A karcolással megmunkálható terület legfeljebb  $\approx 100 \text{ cm}^2$ , melyen belül a rácsperiódus alsó határa akár  $\approx 100 \text{ nm}$  is lehet.

Ugyanakkor a fentnél nagyobb felületű mesterrácsok kialakítása nehézkes, mivel a gyémántfej kopása miatt az említett hibák a növekvő felülettel egyre számottevőbbé válnak. Ezért a nagyobb felületű (mester)rácsok inkább az alább ismertetett holografikus eljárással készülnek.

### **Mesterrácsok kialakítása interferometrikus technikával (holografikus)**

A mesterrácsok előállításának másik, az 1960-as évek óta elterjedt módszere a statikus interferencia mintázat intenzitás eloszlásának fotorezisztben történő előhívásán alapul. Egy  $n$  törésmutatójú közegben, két,  $\theta$  szög alatt beeső, azonos intenzitású,  $\lambda$  hullámhosszú és a beesési síkra merőlegesen lineárisan polarizált síkhullámot átfedtetve, a kialakuló szinuszos intenzitásmodulációval bíró csíkrendszer  $p$  periódusa a (8) képlettel adható meg.

$$p = \frac{\lambda}{2n\sin(\theta)} \quad (8)$$

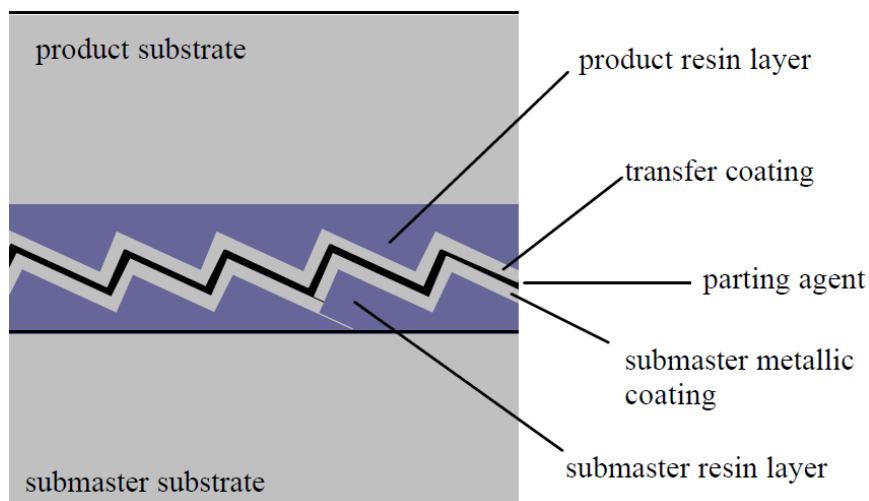
Az elérhető felbontás  $p_{\min} = \lambda/2$ , mely a látható tartományban működő forrásokkal is néhány száz nanométeres periódust jelent.

Az előhívás során az exponált részeket a fejezet bevezetőjében említett szelektív kémiai maratás segítségével eltávolítják. A karcolással készíthető profilal ellentétben a holografikus technikával előállított rács profilja lehet szinuszos, vagy attól eltérő a reziszt nemlineáris válasza (küszöb folyamatok) miatt, mely blaze-elhető további ion bombázással (lásd pl.: RIE alfejezet), vagy más anizotrop maratással. További, az interferáló hullámfrontok manipulálásán alapuló, aberrációkat csökkentő megoldásokról a [12-14] referenciák nyújtanak részletes információt.

A karcolással szemben előnyt jelent, hogy a kivilágított terület egészét egyszerre exponálják, így a vonalsűrűség inhomogenitásának valószínűsége kisebb. Ugyanakkor nagyon stabil interferencia mintázat (és azt biztosító optikai elrendezés) szükséges az expozíció során.

### **A replikák készítésének folyamata**

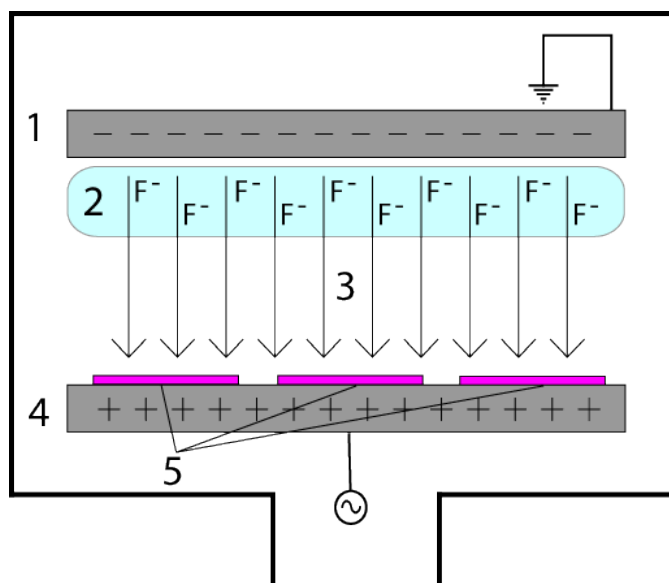
A replika rácsok készítése (4. ábra) során a kiválasztott szub-mesterrácsot (a mesterről készített formát) bevonják egy vékony, az elválasztást elősegítő réteggel (parting agent), majd erre kerül rá a majdani replika hasznos felületét alkotó fémréteg (transfer coating), melynek vastagsága tipikusan 1 mikrométer [1]. Erre néhány tíz mikrométer vastagságú folyékony fázisú gyantát (resin layer) visznek fel, mely a megszilárdulása után hordozza a szubmester rácsprofiljának inverzét. A szilárdulási idő (néhány óra, ill. nap) leteltével a replikát elválasztják a formától. Amennyiben transzmissziós rács készítése a cél, a fémréteget (transfer coating) eltávolítják, így szabaddá téve az alatta kialakult fázisrácsot. Végző lépés a munkadarabok épségének ellenőrzése, valamint a replikák tesztelése (hatásfok, felbontóképesség, stb.) [1].



4. ábra A replika készítés keresztmetszeti rajza [1].

#### I.2.1.c. Reaktív ion maratás (RIE)

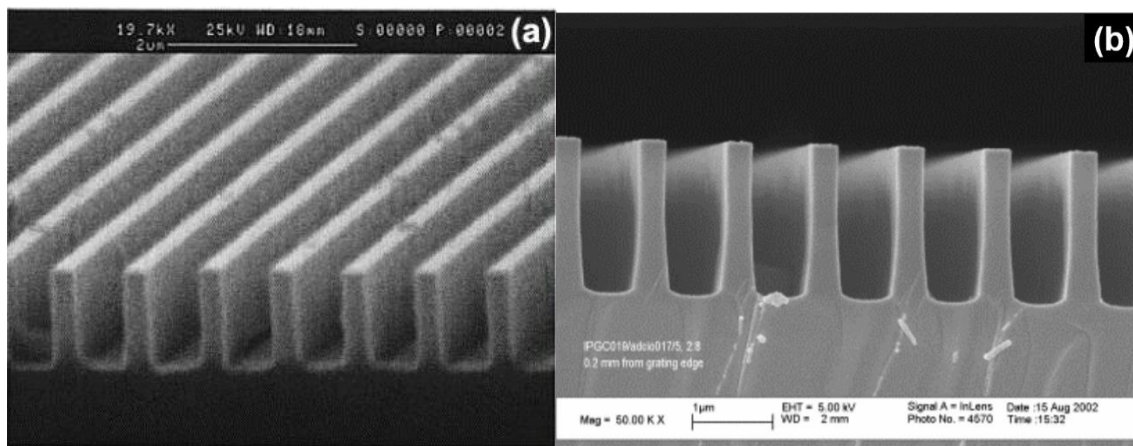
A reaktív ion maratás (Reactive-ion Etching - RIE) egy olyan anizotróp száraz maratásos technika, mely a céltárgyat az azzal mind fizikai, mind kémiai kölcsönhatásba lépő ionok segítségével munkálja meg [15-17]. Az eljárás során kis nyomású közegben ( $10^{-3}$ - $10^{-1}$  mbar) egy rádiófrekvenciás ( $\approx 10$  MHz) elektromágneses térrel keltenek általában fluort ( $F$ ) tartalmazó plazmát. A fluor atomok elektronokat vesznek fel, majd a  $\approx 100$  V gyorsító feszültség hatására a megmunkálandó céltárgy felé gyorsulnak. A maszk által nem fedett felületbe csapódva, annak atomjaival kölcsönhatásba lépnek és anyageltávolítás következik be (5. ábra).



5. ábra. A reaktív-ion maratás (RIE) sematikus ábrája: 1,4: elektródák, 2: gyorsuló ionok, 3: elektromos mező, 5: maszkolt céltárgyak

Az elérhető minimális struktúraméret akár  $<100$  nm, melyet elsősorban a maszkolás felbontása korlátoz. Az említett laterális felbontáshoz szükséges maszkot elektronnyalábos litográfiával alakítják ki. Ekkor a minta felszínére fémréteget (pl. Au, Cr) párologtatnak, majd poli(metil-metakrilát) (PMMA) réteggel történő bevonás után, utóbbiba írják bele  $e^-$  nyalábbal a kívánt mintázatot. A mintázat előhívása és a reziszt leválasztása után a maszkolt céltárgy készen áll a reaktív ion kezelésre. A 6/a ábrán feltüntetett 800 nm periódusú ömlesztett kvarc rácsot a fent leírt maszkolással készítették [18].

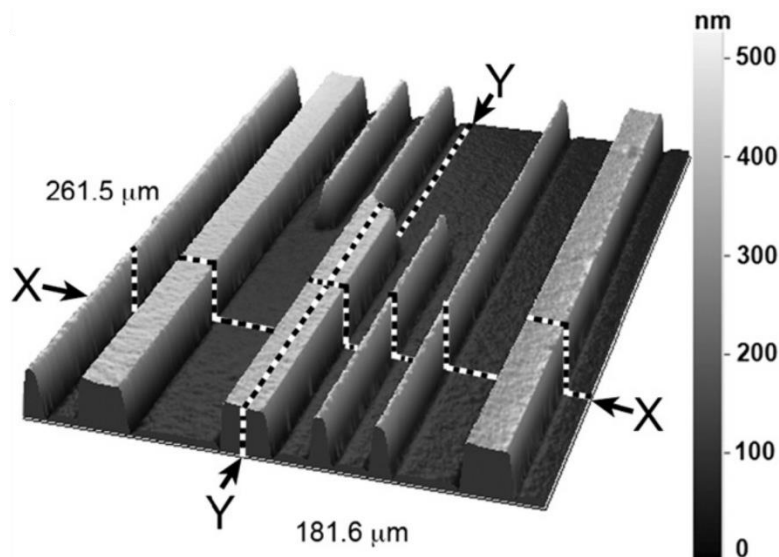
A 6/b ábrán egy, az Ibsen Photonics [19] által forgalmazott, nagy diffrakciós hatásfokkal rendelkező transzmissziós rácsot tüntettem fel. A SEM felvételeken szereplő kiváló minőségű rácsok láttán érthető, hogy a kereskedelemben forgalmazott transzmissziós rácsok miért RIE-vel készülnek.



**6. ábra.** Ömlesztett kvarcba RIE-vel készített rácsok SEM képei (a)  $p=800$  nm [18] és (b)  $p=1030$  nm [19]. A feltüntetett skálák mérete (a)  $2\ \mu\text{m}$  és (b)  $1\ \mu\text{m}$ .

Bár a RIE segítségével elérhető laterális feloldás és struktúrák mélysége és minősége kimagasló, a berendezés és annak üzemeltetési költségei igen magasak és a többlépéses eljárás időigényes.

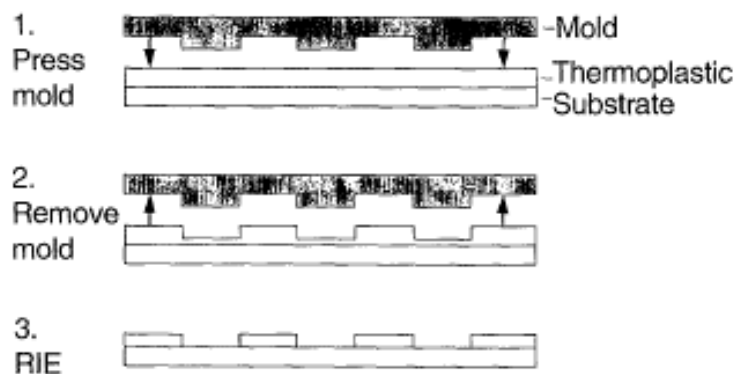
A tömbanyagokon túl, optikai vékonyrétegben (DLC – diamond-like carbon) is alakítottak ki He-Ne nyaláb fázismodulálására alkalmas fázisrácsokat RIE segítségével [20]. A 7. ábrán látható interferencia mikroszkópos felvételen a kialakított néhány tíz mikrométer széles és fél mikrométer mély struktúrák élei szabályosak, a felület érdességi paramétere ( $R_a$ ) legrosszabb esetben is 5 nm alatti.



7. ábra. SEM kép az 1.5  $\mu\text{m}$  vastag DLC filmben, RIE-vel kialakított rácsról  
[20]

#### 1.2.1.d. Nano-lenyomatkészítési eljárások

A **nano-lenyomatkészítés** (Nanoimprint Lithography - NIL) [21] egy olyan többlépéses mester-replika eljárás, mely során a mester struktúrát nyomás ( $\approx\text{MPa}$ ) és fűtés együttes alkalmazásával másolják át (belenyomják) a mintára felvitt reziszt rétegbe (8. ábra). Ezután a mélységében megformázott reziszt réteget általában reaktív-ion maratással (RIE) eltávolítva, a reziszt réteg teljes mélyégében kialakítható a kívánt struktúra.



8. ábra A nano-lenyomatkészítés (NIL) folyamatábrája [21].

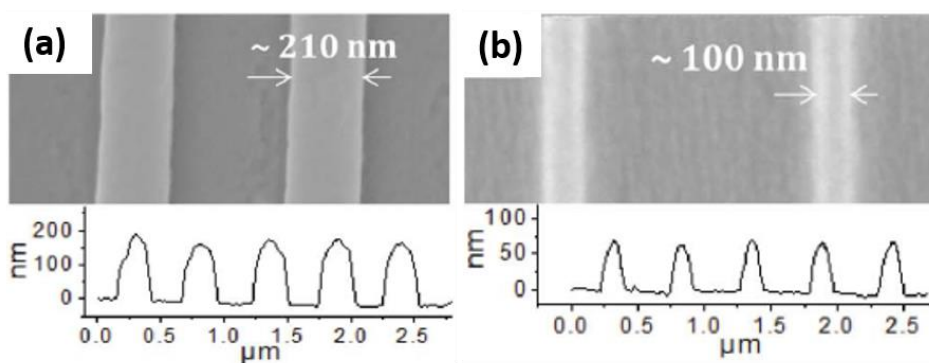
A Chou és társai által publikált módszerrel elérhető laterális és mélységi feloldás néhány nanométer is lehet, a megmunkálandó anyagtól és a mester struktúra felbontásától függően. A lenyomat készítéssel egy lépésben megmunkálható terület több  $\text{cm}^2$ , mely lényegében egy nagyon gyors (pillanatszerű) maszkolásnak fogható fel. Az eljárással szinte tökéletesen derékszögű sarkok, nagy mélységű és kis érdességgel rendelkező felületek alakíthatóak ki, nagy termelékenységgel.



A mikrostrukturált film anyaga általában PMMA és egyéb polimerek, ugyanakkor nagy keménységű, magas olvadásponttal rendelkező, ellenálló anyagok (pl.: kvarc, zafír) nehézkesen munkálhatóak meg az eljárással, viszont pont az említett tulajdonságok miatt kiválóan alkalmasak mester struktúrának.

A nano-lenyomatkészítésnek számos változata létezik [21-30], melyek közül itt csak néhányat emelek ki, melyek az V.3. fejezetben bemutatott, általam használt eljárás szempontjából relevánsak.

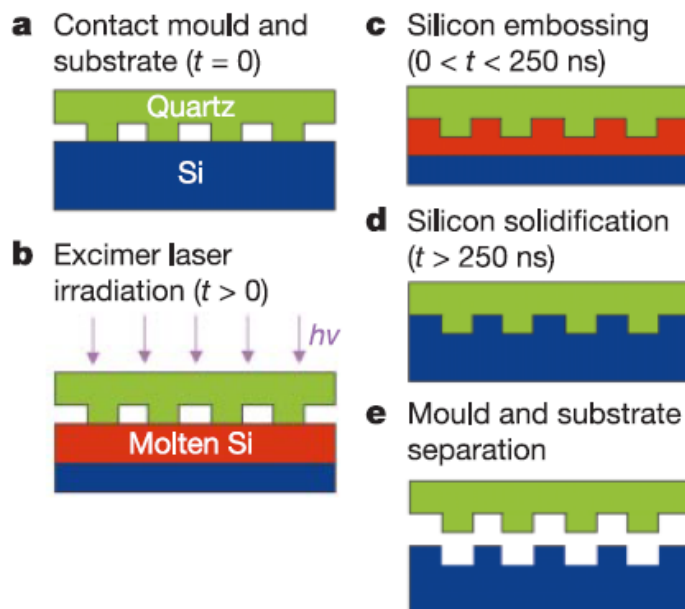
Nem szükséges reziszt réteg és annak utólagos kezelése a **direkt lenyomatkészítés** (Direct Nanoimprint Lithography – D-NIL) [23] során, ahol a mester mintázatát közvetlenül nyomják bele (~5 MPa) a kívánt anyagba, miközben a céltárgyat megfelelő hőmérsékletre (120 °C) fűtik. Az 9. ábrán egy Si hordozóra spin coating-al felvitt, Pd benzylthiolate filmben kialakított  $p=500$  nm periódusú rács látható, az utólagos termolízis nélkül és azután.



**9. ábra** Pd benzylthiolate filmben D-NIL technikával kialakított rácsok, utólagos hőkezelés előtt (a) és után (b). A periódus mindkét esetben  $p=500$  nm.[23]

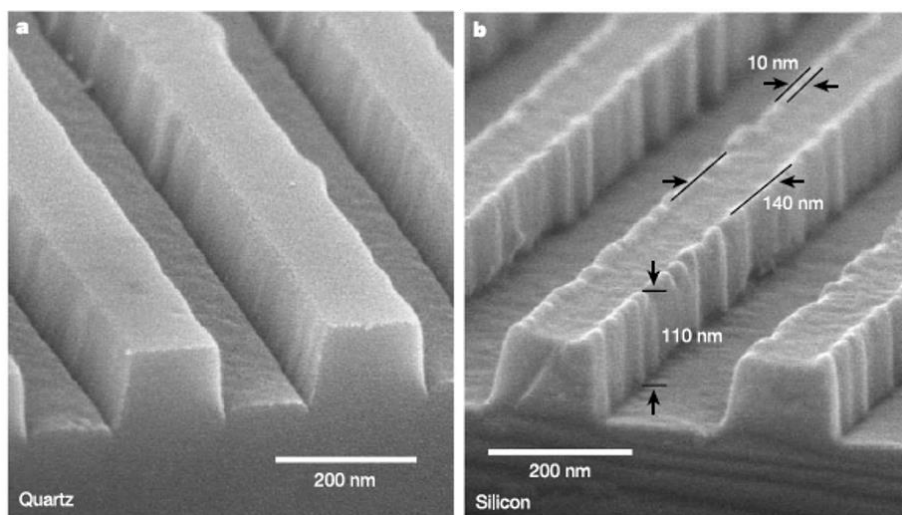
Látható, hogy a lenyomatkészítés utáni termolízis (250 °C, 1 óra) következtében a struktúra mind szélességében, mind magasságában zsugorodik, miközben a periódus állandó marad. A módszerrel egy  $2 \times 2\text{cm}^2$  területű Si mesterrács teljes területét sikerült replikálni.

A **lézer által segített direkt lenyomatkészítés** (Laser-Assisted Direct Imprint - LADI) [27] során a céltárgy egy vékonyrétegét, az átlátszó mester minta felől érkező lézerimpulzussal olvasztják meg. A mester által hordozott mintázat inverze szintén maszkolás nélkül (direkt módon) másolható át a céltárgy felszínébe (10. ábra).



**10. ábra** A lézer asszisztált direkt lenyomatkészítés (LADI) folyamatábrája [27].

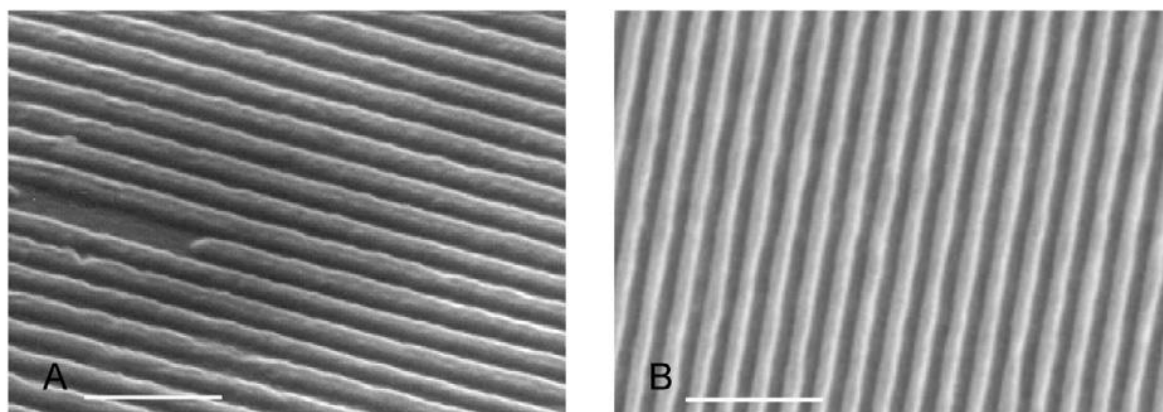
Az ömlesztett kvarcból készült mestert érintkezésbe hozzák a szilikon (Si) mintával (a), melyet a kvarcon keresztül besugározva egyetlen XeCl ( $\lambda=308$  nm) lézerimpulzussal (b), a szilikon néhány száz nanométeres rétege megolvad (üveg tranzíció), miközben folyamatos, néhány MPa nyomást alkalmaznak a munkadarabok között. Az olvadt szilikon felveszi a mester mintázat alakját (c), majd a vissza szilárdulást (d) követően szétválasztják a két munkadarabot (e). A lényegi folyamat igen gyors, mivel az olvadás néhány pikoszekundum alatt bekövetkezik, az olvadt fázis élettartamát pedig reflexióméréssel  $\approx 220$  ns-nak találták. A LADI során használt mesterrácsot és a szilikonban kialakított 300 nm periódusú rácsot mutatja a 11. ábra, ahol jól kivehetők a 10 nm-es karakterisztikus méretű alakzatok átmásolódása, a mesterráccsal érintkező teljes ( $1.5 \times 1.5$  mm<sup>2</sup>) területen.



**11. ábra** A kvarc mesterrács (a) és az arról LADI-val készített Si lenyomat (b) SEM felvételei [27].

A kísérletek alapján az egy lépésben megmunkált terület könnyedén felskálázható, melyet elsősorban a rendelkezésre álló homogén kivilágítást biztosító nyaláb mérete, és a mesterrács dimenziói korlátoznak. Nagyon hasonló eljárást mutatott be egy litván kutatócsoport is [28].

Néhány évvel később a LADI technikát sikeresen alkalmazták hordozóra felvitt fém filmek (Al, Au, Cu, Ni) megmunkálására is [29], ahol 200 nm periódusú rácsokat állítottak elő mind frontoldali (mesterrács felőli), mind hátoldali, azaz a film hordozója felőli UV megvilágítással végrehajtott lenyomatkészítéssel (12. ábra); a mesterrács szintén az 11/a ábrán feltüntetett kvarcrács volt.



**12. ábra** LADI-val készített 200 nm periódusú rácsok SEM képei: (a) alumínium film ( $F=0.22 \text{ J/cm}^2$ ) és (b) arany film ( $F=0.53 \text{ J/cm}^2$ ). A feltüntetett skála  $1 \mu\text{m}$  hosszúságú [29].

A frontoldali besugárzás hatékonyabbnak bizonyult, továbbá a kristályos szilikonnál tapasztalt  $\approx 10 \text{ nm}$  struktúrák, a fémekbe nem, vagy rosszabb hatásfokkal másolódtak át.

Ennek háttérében a vizsgált anyagok viaszszilárdulás közben fellépő térfogatváltozásának eltérő előjele áll. Míg a Si tágul, addig a vizsgált fémek mindegyike zsugorodik a szilárd fázisba visszatérve. Továbbá az Si felületi feszültsége olvadt állapotban kisebb, mint az a fémek esetén, így az „könnyebben” idomul a mester felszínéhez. Tehát a mester mintázattal kevésbé érintkezve, annak sarkai és élei a fémek esetén nem reprodukálódnak úgy, ahogy az a 11/b ábrán látható Si esetében tapasztalták.

Mindent figyelembe véve, a lenyomatkészítési eljárások versenyképesnek bizonyultak gyorsaságuk, a megmunkálható terület nagy mérete és az ezzel párosuló nagy laterális felbontásuk miatt.

### **I.2.2. Impulzus lézeres abláció (PLA)**

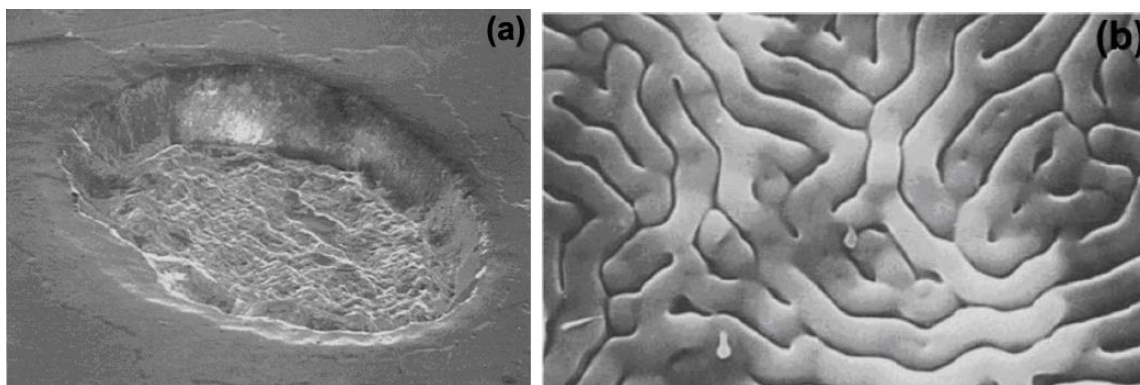
Az impulzus lézeres abláció (Pulsed Laser Ablation - PLA) alapja, hogy a lézer által kibocsátott elektromágneses energia jelentős részét a céltárgy abszorbeálja, mely elnyelt energiahányad annak anyagában fototermális illetve fotokémiai változásokat indukál. Fototermális kölcsönhatás esetén az energia hővé alakul, azaz a fotonok energiája a fonon alrendszernek adódik át, míg fotokémiai kölcsönhatás esetén a fotonok a céltárgy kémiai kötéseit bontják. Ha a felszínt érő energiasűrűség meghalad egy küszöbértéket, a besugárzott felület egy rétege eltávolítható már az első impulzus hatására, ezt nevezzük küszöb energiasűrűségnek [31,32]. A fent említett két alapvető effektuson túl, a gyakorlatban számos jelenség játszik fontos szerepet, mint például az abszorpció telítődése, a hődiffúzió, és az eltávolított anyagfelhő reflexiója, abszorpciója; továbbá gyengén abszorbeáló vagy átlátszó anyagoknál az inkubáció jelensége.

Az céltárgy lézer hullámhosszán vett lineáris abszorpciója elsődleges fontosságú, ami szerint megkülönböztethetünk jól abszorbeáló és átlátszó anyagokat. Jól abszorbeáló anyagok esetén az ablációs folyamat jól tervezhető struktúrákat eredményez, viszonylag nagy megmunkálható felülettel párosulva. Átlátszó céltárgyak esetén az adott fotonenergia általában nem elegendő a kötések felszakításához, ekkor a csúcsintenzitás növelése (impulzusidő csökkentése) által az anyagban indukált nemlineáris (többfotonos) abszorpciót kihasználva érhető el hatékonyabb anyageltávolítás. Ez a gyakorlatban legtöbbször erősen korlátozza a megmunkálható terület méretét, az elérhető lézerenergia korlátossága miatt.

### ***1.2.2.a. Átlátszó anyagok ablációja***

Széles hullámhossz tartományban átlátszó, azaz nagy tiltott sáv szélességgel rendelkező anyagokban ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , stb.) mikrométeres és az alatti felbontású felületi struktúrák lézeres ablációval történő kialakításához, célszerű minél rövidebb hullámhosszú és minél nagyobb csúcsteljesítményű lézerimpulzusokat használni. Az első kritérium biztosítja a megfelelő feloldást, a második a többfotonos abszorpciót.

A legelterjedtebb excimer lézerek ( $\lambda=193\text{--}350\text{ nm}$ ) illetve a Nd:YAG negyedik felharmonikusának ( $\lambda=266\text{ nm}$ ) fotonenergiája nem elegendő a fent felsorolt anyagok hatékony megmunkálásához. Példaként, az  $\text{SiO}_2$  tiltott sáv szélessége  $9\text{ eV}$ , amely  $\lambda=138\text{ nm}$  fotonnak feleltethető meg, tehát többfotonos folyamat szükséges annak ablálásához. Az elterjedt  $\approx 20\text{ ns}$  impulzusidejű excimer forrásokkal végzett kísérletek [33-36] alapján a leghatékonyabbnak az ArF ( $\lambda=193\text{ nm}$ ) bizonyult, ekkor az  $\text{SiO}_2$ -re vonatkozó küszöb energiasűrűség  $3.2\text{ J/cm}^2$ , míg a KrF ( $\lambda=248\text{ nm}$ ) esetén az ablációs küszöb  $10\text{ J/cm}^2$ -nek adódott. A nagyobb teljesítménysűrűséget biztosító  $500\text{ fs}$ -os impulzusidejű KrF impulzusokkal, kvarc ablációs küszöbét  $3\text{ J/cm}^2$ -nek mérték [34], és a többimpulzusos abláció sem nyújtott sokkal jobb felületi minőséget, mint a ns esetben. Továbbá jellegzetes, önszerveződő mintázat kialakulását figyelték meg a mart gödör alján (13 ábra).

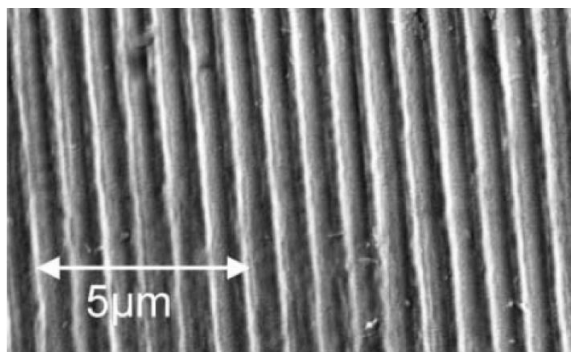


**13. ábra** KrF 500 fs-os impulzusokkal végzett többlövéses abláció ( $F=8.2\text{ J/cm}^2$ , 70 impulzus) eredménye. Mart gödör (a) és annak alján kialakult önszerveződő struktúra (b). Képmagasság  $100\text{ }\mu\text{m}$  (a) és  $7\text{ }\mu\text{m}$  (b) [34].

A fenti kísérletekben is tapasztalták az inkubáció jelenségét, amely jelentős hatással bírhat az anyageltávolítási mechanizmusra [34,37]. Inkubáció során, bizonyos impulzusszám után a maratás az (egyimpulzusos) küszöb energiasűrűség alatt is bekövetkezik. Azaz, a küszöb energiasűrűség csökkenésével, illetve a maratási sebesség (maratási mélység/impulzusszám) ugrásszerű növekedésével jellemezhető folyamat [38,39].

További ablációs kísérleteket végeztek (az igen elterjedt) Nd:YAG szilárdtest lézerrel ( $\lambda=1064$  nm), melynek frekvencianégyszerezett nyalábjával ( $\lambda=266$  nm) létrehozott mart felületek érdessége és minősége is hasonló volt a fentiekhez [40].

Az  $F_2$  excimer lézer ( $\lambda=157$  nm) hullámhosszán az említett anyagok abszorpciója már jelentős [41], így a megmunkálás is jóval hatékonyabbak bizonyult [42,43], a küszöböt  $1,1 \text{ J/cm}^2$ -nek mérték. Az 14. ábrán látható  $\text{SiO}_2$  rácsot egy krómmaszk leképezésével készítették német kutatók 2003-ban.

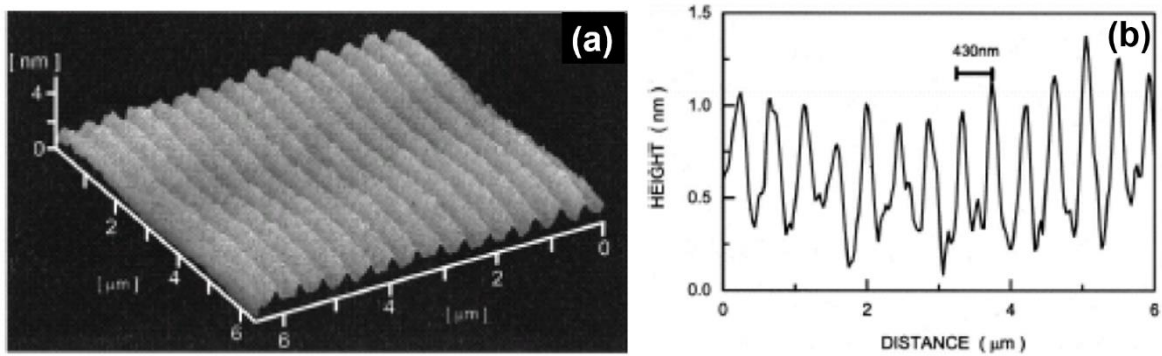


**14. ábra**  $F_2$  lézeres ablációval  $\text{SiO}_2$  tömbanyagban létrehozott  $p=830$  nm peridódusú rács [43],  $F=2.4 \text{ J/cm}^2$ , 30 impulzus.

Léteznek még a fentieknél rövidebb hullámhosszon működő források, melyek igen körülményesen alkalmazhatóak átlátszó céltárgyak megmunkálására, ahogy azt a [44] referenciában ismertetett kísérlet jól példázza. Ekkor egy bonyolult lágy-röntgen lézerrel ( $\lambda=10$  nm) készültek 200 nm alatti felbontású kvarc rácsok.

Az egyre elterjedtebb Ti:Sa (Titán-zafír) alapú erősített lézerrendszerekkel ugyan a (központi) hullámhossz nagyobb ( $\lambda_0=800$  nm), ezzel együtt a fotonenergia kisebb (1,55 eV) és a feloldás rosszabb, viszont az elérhető csúcsteljesítmény nagyságrendekkel magasabb lehet, mint az excimerek esetén. Általánosan elmondható, hogy a szub pikoszekundumos impulzusidő tartományban, a termális effektusok kevésbé számottevőek, melyből következőleg a kialakított struktúrák élei szabályosabbak, a hőkárosodott zóna (Heat Affected Zone - HAZ) sokkal kisebb [45,46].

Japán kutatók 100 fs-os Ti:Sa impulzusokkal, két nyaláb interferenciás elrendezésben [47,48] készítettek többek között fél mikrométernél kisebb ( $p=430$  nm) periódusú rácsot, 100  $\mu\text{m}$  vastag  $\text{SiO}_2$  filmbe. A rács modulációs mélysége, mely megadja a rácsvonalakra merőlegesen vett keresztmetszeti profilban a minimum és maximum helyek magasságkülönbségét, csupán egy nanométer körüli, és enyhén változó megmunkált  $\approx 100 \mu\text{m}$  sugarú területen belül (15. ábra).

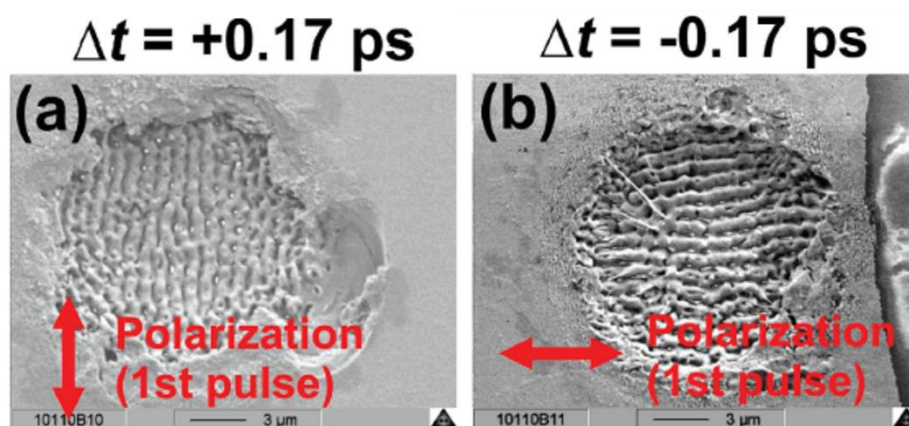


**15. ábra** Titán-zafír egyimpulzusos ablációval 100  $\mu\text{m}$  vastag  $\text{SiO}_2$  rétegben létrehozott  $p=430\text{ nm}$  periódusú rács és annak mélységi profilja,  $E=50\mu\text{J}$  impulzus, 1 impulzus [48].

A Ti:Sa impulzusok másodharmonikusával ( $\lambda_o=400\text{ nm}$ ) a feloldás tovább javítható; ugyanakkor számolni kell az egynél kisebb konverziós hatások miatt impulzusenergia vesztéssel, és a spektrális beszűkülés okozta transzformlimitált impulzushossz növekedéssel.

További alternatíva lehet a már említett önszerveződő mintázatok kontrollált kialakítása, amivel akár 100 nm alatti periódusú struktúrák hozhatók létre ([49] és hivatkozásai). Az ilyen lézer indukált periodikus felületi struktúrákat (Laser Induced Periodic Surface Structures - LIPSS) lineárisan polarizált, fókuszált fs-os impulzusokkal hoznak létre, ahol a mintázatok karakterisztikus mérete és polarizációs irányhoz viszonyított orientációja erősen függ a vizsgált anyag szerkezetétől és az impulzusidőtől (lásd: [49] 1. táblázata). Megkülönböztetnek alacsony és magas térfrekvenciás, Low/High Spatial Frequency LIPSS-t, (röviden LSFL illetve HSFL) az alapján, hogy a kialakult mintázat periódusa a megvilágító hullámhosszal ( $\lambda_o=800\text{ nm}$ ) közel egyenlő, illetve kisebb annál. Kísérleteik során kereszttezett polarizációjú kettős impulzusokat használtak, amelyek közti késleltetés ( $\Delta t$ ) függvényében vizsgálták a mintázatok kialakulását. Ömlesztett kvarc esetén a vonalrendszer orientációját az első impulzus határozza meg (16. ábra).





**16. ábra** A LIPSS-el ömlesztett kvarcban, kettősimpulzusok (5 db) által kialakított periodikus mintázatokról készült SEM képek. A nyilak jelölik az első impulzus polarizációs irányát, melyet a késleltetés változtatásával állítottak be. A teljes (mindkét impulzus) energiasűrűség  $5,9 \text{ J/cm}^2$  volt [49].

Fontos kiemelni, hogy a 150 fs hosszú impulzusokkal kialakított HSFL struktúrák ( $p \approx 200 \text{ nm}$ ) kizárólag a maratási küszöbhez közel figyelhetők meg, míg magasabb energiasűrűség esetén csak nagyobb periódusú LSFL mintázat jelenik meg.

#### **I.2.2.b. Fémek ablációja**

A széles hullámhossz tartományban átlátszó anyagok lézeres ablációján túl, nagyon röviden ismertetem a fémek ablációjával kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat, mivel a V.3 fejezetben ón (Sn) tömbanyag szubmikrométeres megmunkálását mutatom be.

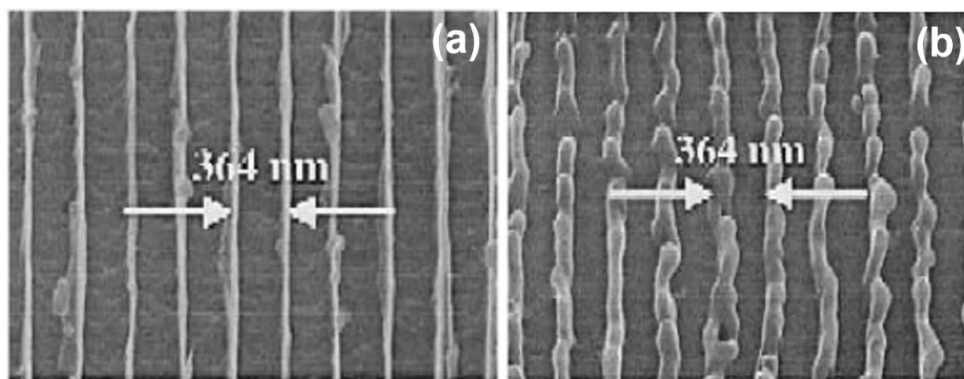
A fémekbe ablációval kialakítható struktúrák minimális méretének első sorban a fémek jó hődiffúziós tulajdonsága szab határt [50,51]. A besugárzott területről kifelé irányuló hődiffúziót az irodalomban a hődiffúziós hosszal ( $L$ ) jellemzik, melyet a (9) összefüggéssel definiálnak, ahol  $D$  az anyagi minőségre jellemző diffúziós együttható,  $t$  pedig a lézerimpulzus időtartama.

$$L = \sqrt{2Dt} \quad (9)$$

Az  $L$  megadja azt a távolságot, melyen a hőmérséklet az 1/e-ad részére csökken, az impulzus időtartama alatt. A fémek esetén, 0,5 ps, 50 ps és 5 ns impulzusidőkhöz tartozó hődiffúziós hossz (megközelítőleg) rendre 10 nm, 100 nm és 1000 nm, miközben az elektromágneses hullám behatolási mélysége (skin mélység) legfeljebb a 10 nm-es nagyságrendbe esik. A kísérleti eredmények szerint a fémekben lézeres ablációval létrehozott mintázatok sokkal jobb minőségűek, a piko- és femtoszekundumos impulzusok, mint a nanoszekundumos impulzusok használatával.



Az alábbi 17. ábrán egy transzmissziós rács leképezésével (Schwarzschild objektívvel), üveg hordozóra felvitt, néhány mikrométer vastagságú Cu rétegben egyetlen impulzusos ablációval kialakított ( $p=364\text{ nm}$ ) rácsok láthatóak különböző impulzusidők esetén [52]. A fényforrás egy KrF ( $\lambda=248\text{ nm}$ ) lézerrendszer kimenete volt [53], ahol a kompresszió változtatásával különböző impulzusidőket (500 fs, 5 ps és 50 ps) állítottak be.



**17. ábra** Cu rétegben különböző hosszúságú KrF impulzusokkal ablált rácsok. egyetlen impulzus,  $F=0,6\text{ J/cm}^2$ , impulzusidő (a) 5 ps és (b) 50 ps [52].

A megolvadt anyag a besugárzott részekről eltávozott (sötét részek), és lerakódásokat formált (világos részeken). A gyors lehűlés következtében a megolvadt és újraszilárdult struktúra szabályos (17/a ábra), míg az 50 ps-os esetben, ahol az olvadás később következik be, így a hődiffúzió következtében kialakult hőkárosodott zóna (HAZ) nagyobb lesz (17/b ábra). Ez okozza a (világos) vonalas struktúra megvastagodását, torzulását. A 0,5 ps-os esetben kialakult struktúra lényegében azonos volt az 5 ps-osnál tapasztaltakkal.

A jelenség mélyebb magyarázatához a hődiffúzió túl, figyelembe kell venni olyan fizikai paraméterek hatását, mint az idő és intenzitásfüggő reflexió [54,55], az elektron-fonon relaxációs idő [56], az olvadási és evaporációs entalpiák [51].

### **I.2.3. Közvetett lézeres technikák**

Az előző fejezetben áttekintett lézeres ablációs eljárások az átlátszó céltárgyak megmunkálása esetén nyilvánvaló nehézségekbe ütköznek, melyek következtében a megmunkálható felület teljes mérete és minősége egyaránt erősen korlátozott.

A közvetett lézeres technikákkal a probléma részben megkerülhető: a céltárgy magas transzmisszióját kihasználva, egy közvetítő közeg segítségével (közvetett módon) valósítható meg anyageltávolítás. A mintán lényegében gyengítetlenül áthaladó lézerfényt a minta hátoldalán elhelyezett közvetítő közeg abszorbeálja, mely a minta felületének egy vékony rétegét hődiffúzió, illetve plazma által indukált folyamatokon keresztül eltávolítja.

Számos közvetett technika létezik, ilyenek a lézeres hátoldali folyadékös maratás (Laser-Induced Backside Wet Etching – LIBWE [57,58]), a lézeres hátoldali száraz maratás (Laser-Induced Backside Dry Etching – LIBDE [59,60]), a felszínen kötött réteg által elősegített lézeres maratás (Laser Etching at a Surface Absorbed Layer – LESAL [61,62]) és a lézerrel keltett plazmával elősegített abláció (Laser-Induced Plasma Assisted Ablation – LIPAA [63,64]), továbbá a nemrég megjelent frontoldali maratás (Laser Induced Frontside Etching – LIFE [65]).

A felsoroltak közül csak az általam is használt lézeres hátoldali folyadékös maratást ismertetem részletesebben.

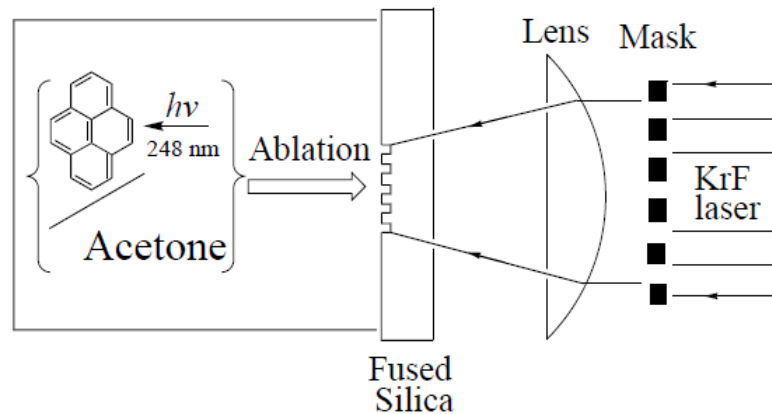
#### ***1.2.3.a A lézeres hátoldali folyadékös maratás – LIBWE***

##### **LIBWE**

A lézeres hátoldali folyadékös maratás (laser-induced backside wet etching - LIBWE) során az átlátszó céltárgy hátoldala érintkezésben van egy folyékony abszorberrel, mely az elnyelt fényenergia következtében drasztikusan felmelegszik, és az energia jelentős részét hődiffúzióval átadja a céltárgynak. A megmunkálási küszöb energiasűrűség felett, a céltárgy egy vékony rétege olvadás, illetve forrás következtében eltávozik [57]. Az anyageltávolítási folyamatban fontos szerepe van a besugárzás hatására, az oldatból kiváló és a minta besugárzott felületére lerakódó, abszorbeáló szén rétegnek [66,67] melynek köze van a megfigyelt inkubációhoz [68] is. Továbbá fontos még a határfelületen keletkező buborékok mechanikai hatása [69], mely szintén közrejátszik az anyageltávolítási mechanizmusban.

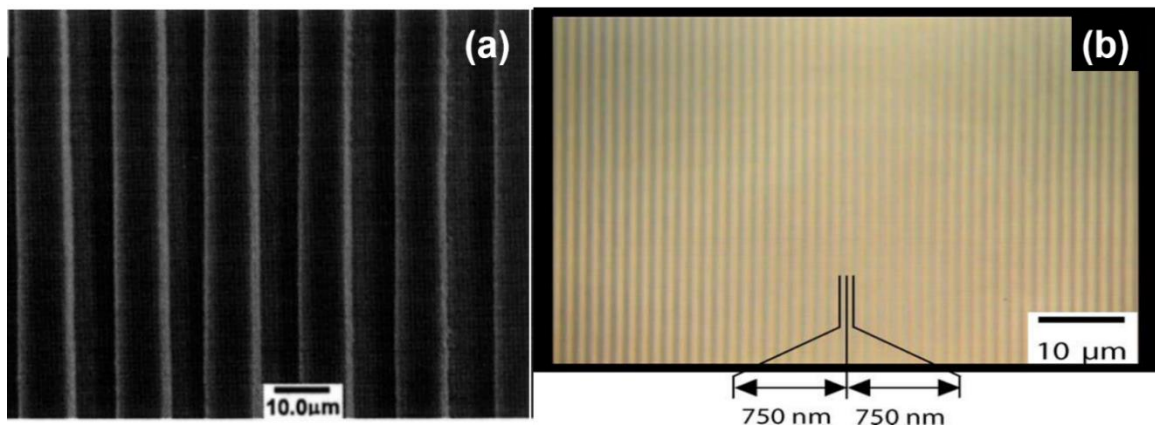
A megmunkálási küszöb értéke erősen függ az alkalmazott céltárgy és abszorber összetételétől és a lézerfény hullámhosszától. A LIBWE – akárcsak a többi indirekt technika – legfontosabb előnyei az alacsony küszöb energiasűrűség és az ezzel párosuló jó minőségű megmunkált felületek (alacsony érdesség, határozott élek).

Az 18. ábrán egy LIBWE elrendezés sematikus ábrája látható, melyen maszk leképezésével és KrF impulzusokkal munkáltak meg ömlesztett kvarc céltárgyat az eljárást szabadalmaztató Japán kutatók [57], az elnyelő folyadék egy szerves oldat volt.



**18. ábra.** A LIBWE elrendezés vázlata [57]. Abszorber: aceton-pyrene oldat, lézerforrás: KrF excimer.

A fenti elrendezéssel készített rács periódusa  $10\ \mu\text{m}$ , mélysége  $3,5\ \mu\text{m}$  (19/a. ábra), az élek jól definiáltak, a mart felület törmeléktől és repedésektől mentes.



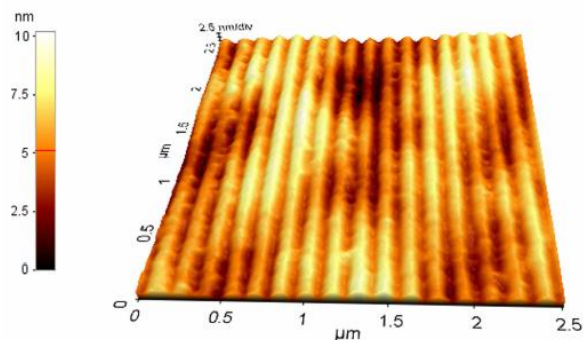
**19. ábra** LIBWE-vel ömlesztett kvarcban kialakított  $10\ \mu\text{m}$  periódusú rács SEM képe (a) [57], és  $0,75\ \mu\text{m}$  periódusú rács konfokális optikai mikroszkópos felvétele (b) [70].

Később szubmikrométeres periódusú ( $p=750\ \text{nm}$ ) rácsot készítettek  $\text{SiO}_2$  felszínébe, króm maszk leképezésével (19/b ábra) [70]. Hasonló mintázatokat hoztak létre ömlesztett kvarcban német kutatók, az általuk alkalmazott fázismaszk leképezéshez egy Schwarzschild-objektívet használva [71]. Természetesen más, speciális felületi struktúrákat is készítettek, mint például mikrolencse sorok [72], melyeket sikeresen alkalmaztak lézernyaláb homogenizálására.

## TWIN-LIBWE

Az előbbi, maszk leképezéses technikánál rugalmasabb a két nyaláb interferenciás megoldás, hiszen ekkor az interferencia mintázat periódusa folytonosan változtatható a nyalábok beesési szögének változtatásával. Ehhez érdemes minél nagyobb koherenciahosszal rendelkező impulzusüzemű lézert választani, mivel így az egyenlő karhossz beállítása könnyebb, mint például a rövid koherenciahosszúságú excimer impulzusok esetén. Az  $\approx 1$  cm koherenciahosszal rendelkező Nd:YAG negyedik felharmonikusa a célnak tökéletesen megfelelőnek bizonyult [73]. A LIBWE-vel kombinált két nyaláb interferenciás LIBWE, melyet angol rövidítéssel TWIN-LIBWE (Two-Beam Interferometric-LIBWE) technikának neveztek el, szegedi kutatók érdeme [73].

A IV. fejezetben részletesen ismertetett kísérleti elrendezésben az ömlesztett kvarc maratási küszöbét  $285 \text{ mJ/cm}^2$ -nek mérték, a legjobb eredmények  $F=330 \text{ mJ/cm}^2$  és 50 impulzussal születtek; az abszorber naftalin metil-metakrilát (szerves) oldat ( $c=1.85 \text{ mol/dm}^3$ ) volt. A rácспериódus csökkentésével demonstrálták, hogy a módszerrel ömlesztett kvarcban könnyedén alakíthatóak ki egy lépésben  $500 \text{ nm}$ -nél kisebb, akár  $150 \text{ nm}$  periódussal rendelkező struktúrák (20. ábra).



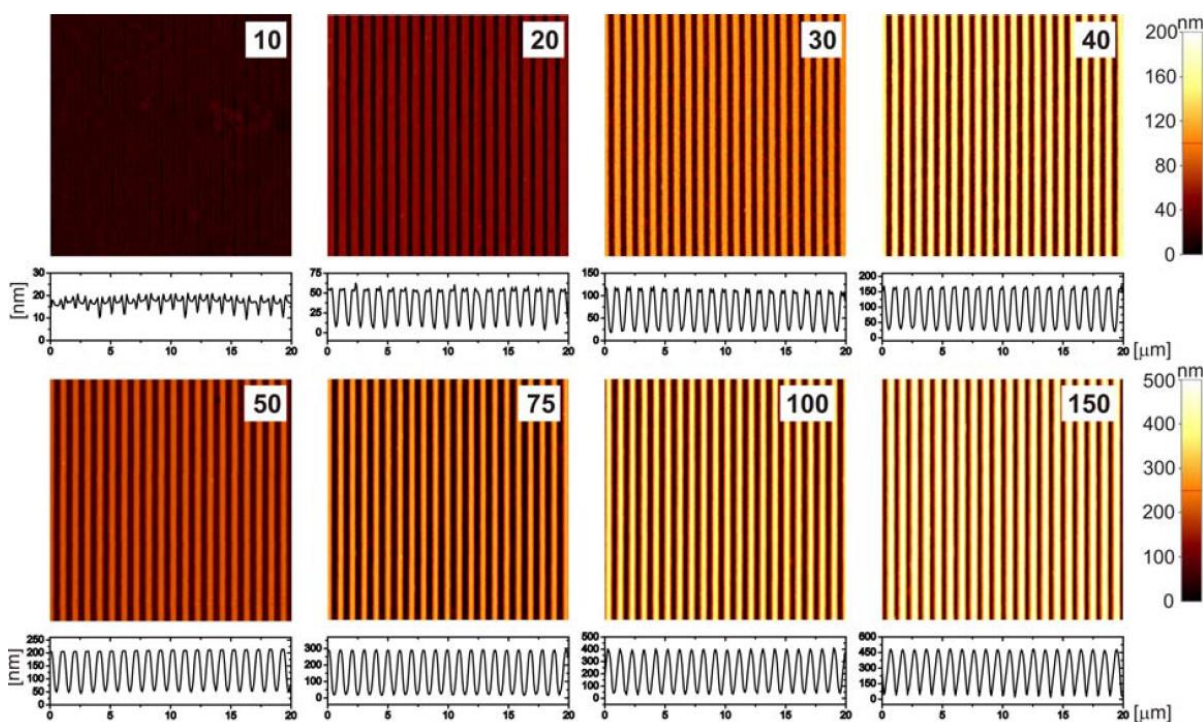
**20. ábra** TWIN-LIBWE technikával ömlesztett kvarcban kialakított  $p=150 \text{ nm}$  periódusú rács.  $F=330 \text{ mJ/cm}^2$ , 50 impulzus [73].

A felületek kvantitatív analízise megmutatta, hogy a növekvő periodicitással az elérhető modulációs mélység csökken, akárcsak a rácsok minőségét jellemző tényező ([73] 1. táblázata). Ennek hátterében minden bizonnyal a laterális hődiffúzió áll, mely a periódus csökkentésével egyre jobban korlátozza a struktúrák mélységét. Ennek következtében az optimális paraméter tartomány (energiasűrűség, impulzusok száma) is szűkebb, mint a nagyobb (mikrométer körüli) periódusok esetén [73].

A periódus további csökkentéséhez szükséges nagy beesési szög előállítását a kvarc-abszorber határfelületén, egy prizmat felhasználó immerziós elrendezésben valósították meg. Ekkor a nyalábok beesési szögét csupán a kvarc-abszorber határfelületen fellépő teljes

viisszaverődés korlátozza, melynek határszöge  $\theta_{hat}=58,58^\circ$ , amihez tartozó rácsperiódus 103,9 nm. Az immerziós elrendezésben  $p=104$  nm periódussal rendelkező rácsot készítettek [74], mely jelenleg is a lézerrel ömlesztett kvarcban előállított legkisebb periódusú rács. A mért modulációs mélység ekkor maximum 5 nm.

További lényeges pont a rácsprofil kialakulása, annak változása az impulzusszám függvényében. Ennek vizsgálatára  $p=990$  nm-es periódus és  $F=330$  mJ/cm<sup>2</sup> energiasűrűség esetén, a növekvő impulzusszámmal készült rácsok AFM-el készült topográfiáit hasonlították össze (21. ábra) [75].

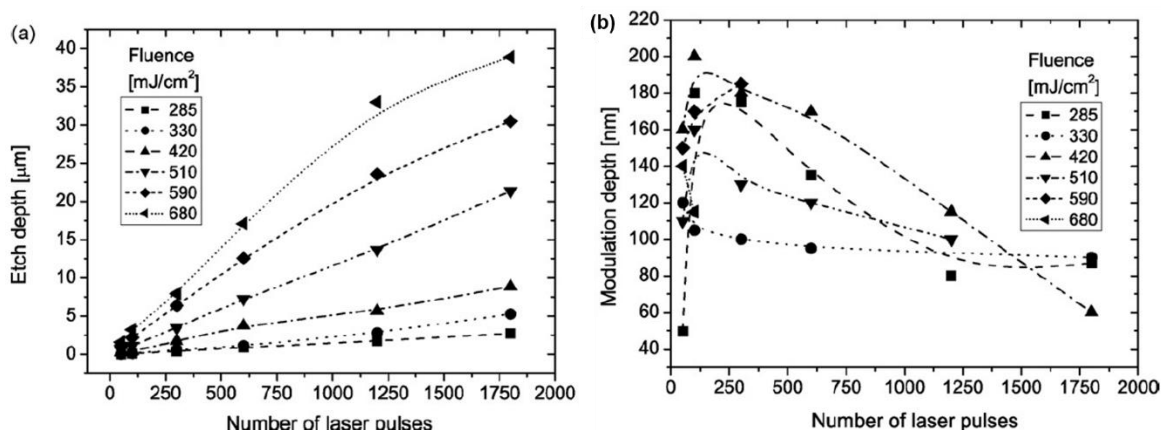


**21. ábra** A TWIN-LIBWE-vel készített  $p=990$  nm periódusú kvarcgrácsok kialakulása adott  $F=330$  mJ/cm<sup>2</sup> esetén. A „z”skála soronként azonos, az impulzusok száma a jobb felső sarkokban van feltüntetve [75].

A 10 impulzussal besugárzott felület egy részén megjelenik a vonalas struktúra, mely 20 impulzus hatására és tovább mélyül. Ekkor az eredeti (vízszintes) felszín is jól kivehető, tehát az anyag csak az intenzitás maximumokban távozik el. A 30 impulzus feletti a rácsok profilja fokozatosan „kerekedik”, majd 50-75 impulzus hatására már közel  $\sin^2(x)$  alakú, az eredeti sík felszín nem ismerhető fel.

A fenti és más hasonló kísérletsorozatok elvégzésével arra a következtetésre jutottak, hogy a legjobb minőségű, eredeti felszínen elhelyezkedő rácsokat a megmunkálási küszöb 1.7-1.8-szorosánál lehet készíteni, viszonylag kevés (<50) impulzussal [76].

A modulációs mélység mellett az úgynevezett maratási mélység (etch depth) is jellemzi a megmunkált felületet, mely megadja a folt közepének az eredeti felszínhez viszonyított mélységét. A nem nulla maratási mélység azt jelenti, hogy az adott rács a maratási mélységnek megfelelő mélységű „gödör” alján helyezkedik el. A 22. ábra [76] alapján készíthetők olyan rácsok, melyek maratási mélysége köze nulla, ugyanakkor a modulációs mélységük széles intervallumon skálázható, ami  $p=550\text{ nm}$  esetben 0-180 nm-t jelent.



22. ábra A  $p=550\text{ nm}$  periódusú rácsok maratási mélységének (a) és modulációs mélységének (b) impulzusszám függése, különböző fluenciák esetén [76].

Ennek fényében végeztem el a vékonyrétegek megmunkálását (V.2. fejezet), ahol fontos, hogy a rácsstruktúra ne érintkezzen a hordozóval, az lehetőleg csak a filmben, illetve annak felületén legyen kialakítva. Ehhez, a fentebb hivatkozott szegedi kísérletek alapján várhatóan <150 impulzus szükséges.

## M-LIBWE

Létezik a LIBWE eljárásnak olyan változata, melyben az abszorber a szerves oldat helyett, valamilyen folyékony fém. A fémes LIBWE (Metallic – LIBWE, röviden M-LIBWE [77]) abszorbere leggyakrabban gallium (Ga) [77], illetve higany (Hg) [78]. Az UV lézerekkel végzett M-LIBWE kísérletek legfontosabb tapasztalatai, a hagyományos LIBWE-hez viszonyítva magasabb maratási küszöb energiasűrűség, a nagyságrendekkel nagyobb maratási sebesség, az inkubációs hatások szinte teljes hiánya, és az ezzel párosuló elfogadható felületi érdesség [79].

Az V.4 fejeztben bemutatásra kerülő munkámban az eddigiektől (lap formájú tömbanyagok) eltérően, egy újfajta céltárgy, egy optikai szál kimeneti végének folyadékos

hátoldali maratása során elért eredményeimet mutatom be, melyhez – ott részletezett okok miatt –  $\lambda=532$  nm hullámhosszúságú lézerimpulzusokat és gallium abszorberes M-LIBWE eljárást [80] használtam a szerves oldatos LIBWE helyett.

## II. Célkitűzések

Bekapcsolódva az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken folyó munkába, az irodalom áttanulmányozását követően, igyekeztem olyan mikrostruktúrált felületek kialakítását és vizsgálatát elvégezni, melyekre igény merülhet fel a különböző alkalmazások részéről.

Célkitűzéseim az alábbi pontokban foglalhatóak össze.

1. A diffrakciós rácsok egyik legfontosabb értékmérője azok hatásfoka, mely alapján eldönthető, hogy az adott rács alkalmazható-e hatékonyan egy konkrét mérési elrendezésben, vagy sem. Ezért célul tűztem ki az ömlesztett kvarc tömbanyagban, TWIN-LIBWE-vel kialakítható, mikrométeres periódusú, transzmissziós rácsok diffrakciós hatásfokának meghatározását, három (igen elterjedt) kivilágító lézer hullámhosszán.
2. A tömbi hordozóra felvitt filmek és az azokban kialakított rácsok alkalmazhatóak a szenzorikában, mint ráccsatolt hullámvezetők, melyekre az elmúlt években több mérési módszert kifejlesztettek. Ezért célul tűztem ki, hogy a TWIN-LIBWE technikával hozok létre - lehetőleg a fény becsatolására alkalmas - mikro- és szubmikrométeres periódusú rácsokat széles hullámhossz tartományban átlátszó optikai vékonyrétegekben, és megvizsgálom, hogy az adott technikával melyek a rácskészítés optimális kísérleti körülményei.
3. A reflexiós rácsok felépítése általában a megfelelő felületi profillal rendelkező hordozóból és az arra felvitt fém filmből áll. Belátható, hogy az előbbi struktúra lézer indukált roncsolási küszöbe alacsonyabb, mint egy tömbanyagban kialakított fém rácsé. Ezért tűztem ki célul, hogy ön tömbanyagban alakítok ki mikro- és szubmikrométeres periódusú reflexiós rácsokat egy erre alkalmas lenyomat készítéses (mester-replika) eljárással, melyhez a TWIN-LIBWE-vel ömlesztett kvarcban kialakított rácsokat használok fel mester struktúrának.
4. Az optikai szálak a telekommunikációs felhasználásokon túl, számos tudományterületen terjedtek el és képezik számos mérés technika és műszer alapját. Mivel szál kimenetének megmunkálását indirekt lézeres technikával még nem végezték el, annak tesztelése ígéretes vállalkozásnak tűnt. Ezért célul tűztem ki optikai szálvég megmunkálását a LIBWE módszerrel, és a kialakítható felületi struktúra lehetőség szerinti felhasználását.



Természetesen a fentiekben megfogalmazott célokhoz vezető, elsősorban kísérleti munkám során számos olyan nyitott kérdés maradt, melyek megválaszolása további kísérletsorozatok illetve modellszámítások elvégzését kívánná meg. Egy adott kutatási témát minden kérdést megválaszolva befejezni szinte lehetetlen, a rendelkezésre álló idő ugyanakkor minden esetben behatárolt, melyet mindig igyekeztem a lehetséges alkalmazások szempontjából minél célravezetőbb munkával eltölteni.

### III. Felületvizsgálati módszerek

Az alábbiakban röviden bemutatom a munkám során használt főbb felületvizsgálati módszereket. A mikro- és nanométeres méretskálán finomstruktúrált felületek valamint az optikai vékonyrétegek karakterizálására általam használt technikák rövid ismertetésére térek ki.

#### Profilometria

A profilometria egy olyan pásztázó szondás (scanning probe) technika, mely a felületről egy tipikusan néhány  $\mu\text{m}$  görbületi sugárral rendelkező tű segítségével gyűjt információt. A nN nagyságrendű szabályozható nyomóerő hatására, a tű a felülettel kontaktusban maradva, egy egyenes vonal mentén, szabályozható sebességgel (0.01-10 mm/s) pásztázza végig azt. Az így szkennelt szakasz hosszúsága több centiméter is lehet. Lehetőség van több vonal menti szkennelés egymás utáni beprogramozására, így a karakterizálható terület akár több  $\text{cm}^2$  is lehet, bár ez utóbbi jelentős időt vesz igénybe.

A laterális feloldást a tű görbülete korlátozza, mely az általam használt  $r_{\text{prof}}=2,5 \mu\text{m}$  görbületi sugárral rendelkező tű esetén  $4 \mu\text{m}$ -nél nagyobb. Ugyanakkor a mélységi feloldása néhány nanométer, amely hasznos a lézerrel besugárzott felületek vizsgálata során.

A profilométert (típusa: Dektak 8) a folyadékos maratással kezelt területeknek, az eredeti (kezeletlen) felülethez viszonyított (maratási) mélységének meghatározására használtam. Tehát a besugárzás hatására kialakult mart gödör mélységének meghatározására.

## **Atomi-erő mikroszkópia (AFM)**

Az atomi-erő mikroszkóp (Atomic Force Microscope - AFM) szintén pásztázó szondás technika, melynek mind laterális, mind mélységi feloldása a nanométeres illetve szubnanométeres tartományba esik [81]. Az elnevezés a türe ható speciális erőkre (van der Waals, kapilláris, elektrosztatikus, kémiai kötésektől származó, stb.) utal. Az eszköz működésének alapja a következő. A piezokristályok által xyz irányban mozgatható mintának a felületéről egy néhány nanométeres (általában 10 nm) görbületi sugarú tű gyűjt információt. A tűt hordozó rugólemezzel visszavert lézerefény pozícióját egy szegmentált fotodetektor figyeli, melynek segítségével a rugólemez elhajlása nagy pontossággal detektálható. Itt két működési módot említek meg, melyekben a közös, hogy a tű pozícióját egy aktív visszacsatolású rendszer irányítja. Kontakt módban a tű érintkezik a felülettel, ekkor a visszacsatolt elektronika a türe ható eredő erőt tartja konstans értéken. Ez a mód megfelelően ellenálló, kemény minták vizsgálatára alkalmas. Az úgy nevezett nem kontakt módban a tű a felülettől mindig azonos átlagos távolságban, a rugólemez rezonancia frekvenciájához közeli frekvenciával rezeg, és pályája alsó pontján mechanikai kölcsönhatásba lép a felszínnel. Ekkor a visszacsatoló elektronika a rezgés amplitúdóját tartja állandó értéken. Ezt főleg sérülékeny minták (biológiai preparátumok, puha anyagok) esetén célszerű alkalmazni.

Az eszköz laterális és mélységi feloldása egyaránt kiváló, ugyanakkor a – piezos mozgatás következtében – szkennelhető terület nagysága erősen korlátozott. Az általam használt AFM (PSIA XE-100) által biztosított legnagyobb szkennelhető terület  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ . Az eszközt a periodikus struktúrák modulációs mélységének meghatározására, és a felületek általános minőségének karakterizálására használtam, nagyrészt kontakt üzemmódban.

## Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM&EDX)

A pásztázó elektronmikroszkóp [82] (Scanning Electron Microscope – SEM) egy fókuszált elektronnyalábbal szkenneli végig a minta adott területét. Az elektronok kölcsönhatásba lépnek a minta atomi szerkezetével (gerjesztés), melynek következtében elsősorban másodlagos elektronok keletkeznek (relaxáció). A másodlagos sugárzás csupán a minta közvetlen felszínén keletkezik, egy néhány nanométeres rétegben, így a nyaláb csupán ebből a vékony rétegből gyűjt információt. A másodlagos elektronokat detektálva, azok iránya és energiája információt hordoz a felület topológiájáról. A mérés vákuumban történik, megelőzve ezzel a töltött részek levegőben történő elnyelődését, szóródását. Az elérhető laterális felbontás 1 nm körüli, melyet meghatároz többek között az elektronnyaláb fókuszálásának minősége, valamint a detektor pontossága.

Általában lehetőség van az eszköz segítségével elemanalízist végezni EDX [82] (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy – EDX) üzemmódban. Ekkor az elektronnyaláb által, a minta felszínén keletkező karakterisztikus röntgensugárzást egy megfelelő röntgen detektor rögzíti. A röntgen spektrum csúcsai jellemzik a minta atomi összetételét, a fennálló kémiai kötések. Az eljárás pontosságát korlátozza többek között az elemek spektrális csúcsai közötti esetleges átfedés és a minta felületének érdessége. Az elérhető térbeli feloldás szintén a néhány nanométeres tartományba esik, melyet elsősorban a minta sűrűsége és annak túltöltődése korlátoz.

Fontos kiemelni, hogy az általam is használt dielektrikum minták, a gyors töltődés miatt csak valamilyen jó vezetőképeségű (*Au*, *Ag*, *Pd*, stb.) filmmel történő bevonás után karakterizálhatóak a fent leírt technikákkal.

A SEM vizsgálatokkal topológiai információhoz jutottam, míg az EDX-szel végzett elemanalízis segítségével a dielektrikum filmekben kialakított rácsok anyagi összetételét vizsgáltam.

## Ellipszometria

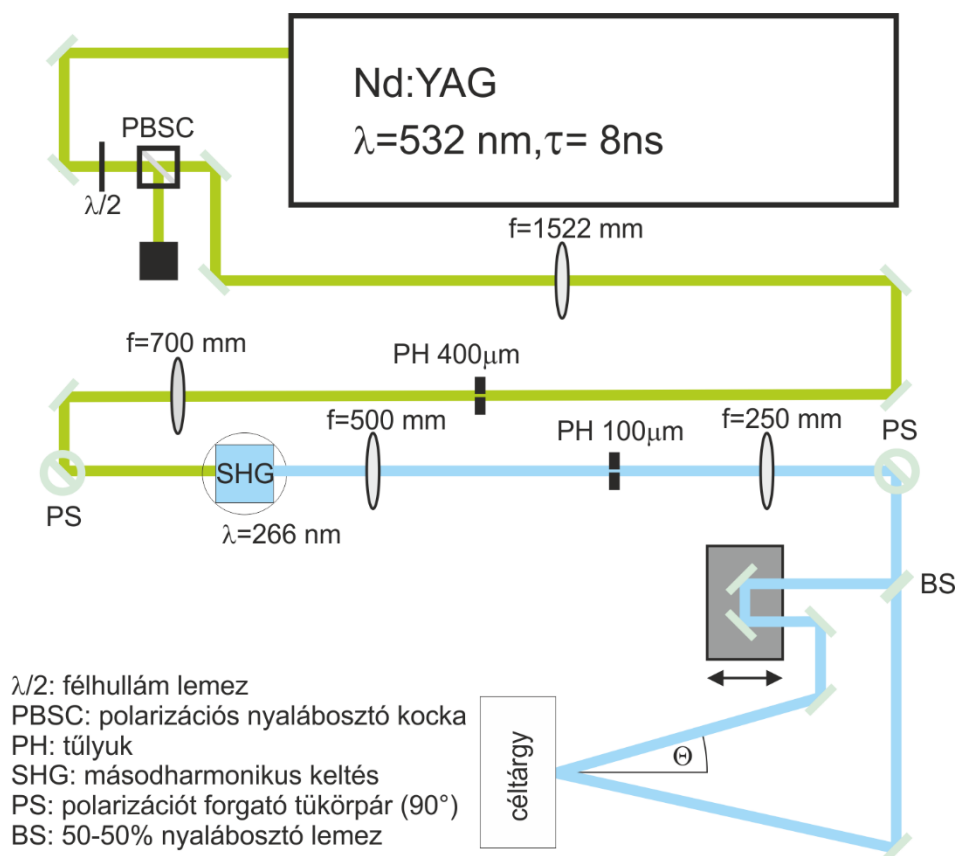
A spektroszkópai ellipszometria [83] a fény mintáról történő reflexiója során, a visszavert fény polarizációs állapotában bekövetkező változást méri. E változás a  $\Psi$  és  $\Delta$  ellipszometriai szögekkel jellemezhető. A  $\Psi$  szög az  $s$  és  $p$  polarizációs állapotok relatív amplitúdó változását jellemzi, míg a  $\Delta$  szög a két komponens relatív fázisváltozását írja le. A két szöget a hullámhossz függvényében méréssel meghatározva, majd egy illesztési eljárást elvégezve kaphatók meg a minta keresett optikai paraméterei. A mintáról alkotott modell paramétereit úgy kell hangolni, hogy a modellből számolt és a mérésből származó  $\Psi$  és  $\Delta$  párok közötti eltérés minimális legyen. Az illesztés jósága az átlagos négyzetes eltéréssel (Mean Squared Error – MSE) jellemezhető, a gyakorlatban ennek minimalizálása a cél. Az ellipszometriával megkapható a minta  $n(\lambda)$  törésmutatója és  $k(\lambda)$  extinkciós együtthatója, azaz a komplex törésmutató is. Kétfázisú (hordozó+film) minta esetén a film vastagsága, homogenitása, komplex törésmutatója, és így abszorpciós tulajdonságai is meghatározhatóak.

Az ellipszometriai vizsgálatokkal a filmek optikai tulajdonságait ellenőriztem, azok  $\lambda=266$  nm-en mérhető abszorpciójára fókuszálva. A filmek optikai modelljeit az adott eredményeket bemutató V.2. fejezetben ismertetem.

#### IV. A rácskészítéshez használt TWIN-LIBWE kísérleti elrendezés ismertetése

A saját eredményeimet bemutató V.1-V.3 fejezetekben felhasznált, ömlesztett kvarcban illetve arra felvitt filmekben kialakított transzmissziós rácsokat az alább ismertetett elrendezéssel készítettem. Az optikai szál megmunkálásához használt elrendezést az V.4. fejezetben ismertetem.

A rácskészítéshez használt optikai elrendezés lényege, hogy két koherens UV nyalábot adott szög alatt a mintasíokban átfedtetve, a beesési szöggel beállítható periódusú, stabil és kontrasztos interferencia csíkrendszert hozzon létre. E mintázat segítségével a céltárgy felülete megmunkálható, azon a csíkrendszerrel azonos periódusú, állandó struktúra alakítható ki. Az elrendezés vázlata az 23. ábrán látható.



**23. ábra.** A rácskészítéshez használt kísérleti elrendezés vázlata

A kísérleti elrendezés alapját egy 10 Hz ismétlési frekvencián működő Quanta Ray (Spectra Physics, Lab 190) Nd:YAG alapú lézer képezte, melynek maximális impulzusenergiája Q-kapcsolt üzemmódban, 1064 nm hullámhosszon (alap harmonikus nyaláb) közel 1 J. A lézeren belüli frekvenciakétszerezést (KDP kristály) követően rendelkezésre álló 532 nm

hullámhosszú impulzusok maximális energiája közel 500 mJ, impulzushossza 8 ns (FWHM). Ezt követően a zöld nyaláb energiájának szabályozását egy félhullámlemez és polarizációs nyalábosztó kocka (PBSC) segítségével valósítottam meg. A kockán átmenő (*p*-polarizált) nyalábot egy  $f=1522$  mm és egy  $f=700$  mm lencséből álló teleszkóp és a közös fókuszban (Fourier-sík) elhelyezett  $d=400$   $\mu\text{m}$  átmérőjű réz túlyuk (PH) segítségével térszűrtem. A térszűrés hatására kialakuló nyalábprofil szupergauss-os intenzitás eloszlású, mentes az egyenetlenségektől, ezáltal jobban alkalmas a további frekvenciakonverzióra, mint az eredeti nyaláb. Egy  $90^\circ$ -os polarizációs forgatást követően (PS) az 532 nm-es nyaláb (*s*-pol) frekvenciakétszerezését egy CLBO kristályban hajtottam végre (szög szerinti fázisillesztéssel), melynek eredményeképp létrejött  $\lambda=266$  nm UV nyalábot (*p*-pol) ezután térszűrtem egy  $f=500$  mm és  $f=250$  mm lencsepár és  $d=100$   $\mu\text{m}$  átmérőjű kerámia túlyuk segítségével. Ezt követően a kollimált UV nyaláb átmérője  $\approx 1$  mm, mely meghatározza a mintasíkokban megmunkálható folt méretét.

Érdemes megjegyezni, hogy az energia - és ezzel párhuzamosan a megmunkálható terület - felskálázhatósága szempontjából a szűk keresztmetszetet a térszűrésre használt túlyukak jelentik. A teljes zöld impulzusenergia töredéke ( $\approx 80$ - $100$  mJ) elegendő, hogy a fókuszban kialakuló intenzitás eloszlásban a főmaximum mellett megjelenő, magas térfrekvenciás komponensekhez tartozó mellékmaximumok plazmát keltsenek a réz túlyuk felületén, melynek hatására az átmenő impulzusenergia stabilitása és a nyalábkép elromlik, miközben a túlyuk rohamos ütemben degradálódik.

A térszűrt UV nyalábot egy  $90^\circ$ -os polarizációs forgatást követően (*s*-pol) egy 50-50 %-os nyalábosztóval két, azonos intenzitású részre osztottam, majd azokat minimalizált úthossz különbséggel, adott beesési szöget beállítva a minta hátsó felületén fedésbe hoztam. Az osztóról reflektált nyalábútba épített késleltető ággal az optikai úthossz különbség nagy pontossággal minimalizálható: jelen esetben a koherencia hossz  $L_c \approx 10$  mm, amihez a precíziós eltoló által biztosított legkisebb, pontosan beállítható 20  $\mu\text{m}$  ( $2 \times 10$   $\mu\text{m}$ ) eltolás elegendőnek bizonyult.

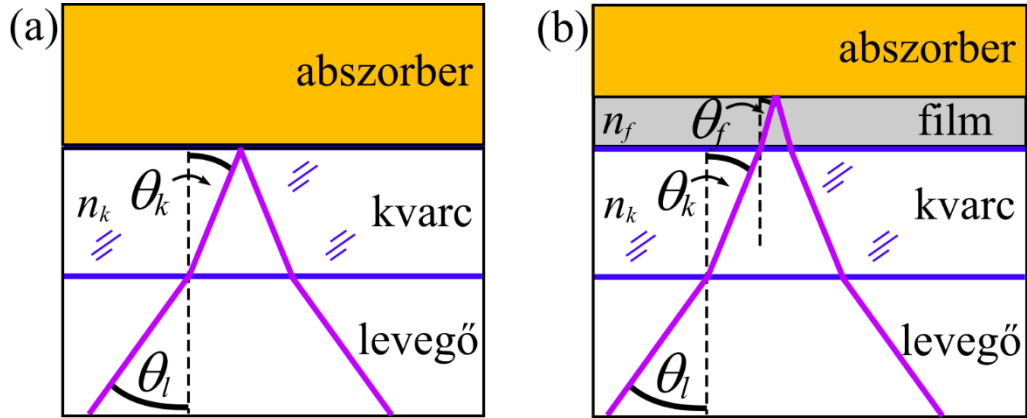
Az úthossz különbség minimalizálása, azaz az interferencia mintázat láthatóságának maximalizálása a következőképp történt. A két karból érkező nyalábok térbeli átfedésének optimalizálását követően, a karhosszkülönbséget ( $\Delta l$ ), azaz az eltolóra épített tükörpár pozícióját 0.25 mm lépésekben ( $\Delta l=0.5$  mm) változtatva, adott (maratási küszöb feletti) impulzusenergiával és lövésszámmal folt sorozatot készítettem. A koherenciahossznál kisebb  $\Delta l$ -ek esetén, a foltokon belül rácsstruktúra alakul ki, melynek modulációs mélysége ott maximális, ahol a két impulzus időbeli átfedése a legjobb. Az időbeli átfedés beállítása

megvalósítható az interferencia csíkrendszer láthatóságának (kontrasztjának) közvetlen mérésével is. Ekkor az (10) képlettel definiált láthatóság maximalizálása a cél, ahol  $I_{max}$  és  $I_{min}$  a maximális illetve minimális intenzitás értékeket jelölik.

$$K=(I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min}) \quad (10)$$

Az ehhez szükséges UV-ban használható nagy numerikus apertúrával rendelkező leképező rendszer (főleg az objektív) ára igen magas, ugyanakkor az optikai feloldási határnál kisebb periódusok esetén a módszer nem alkalmazható. A felszínbe mart rácsok mélységének maximalizálása, a céltárgy anyagától és a megmunkálási technikától függetlenül gyors és megbízható módszernek bizonyul az egyenlő karhossz beállítására, mellyel jól reprodukálható felületi struktúrák készültek.

Munkám során elengedhetetlen volt a rácsperiódus változtatása, ami a bemutatott geometriai elrendezésben viszonylag könnyen megvalósítható a nyalábok beesési szögének változtatásával. Az 24. ábra a többszöri refrakciót követően, a minta hátoldalán átfedő nyalábokat szemlélteti egykomponensű céltárgy (24/a ábra) és kétkomponensű céltárgy (hordozó+film) esetén (24/b ábra). Az interferométer végtükreiről reflektált nyalábok  $\theta_l$  szög alatt érkeznek a levegő-kvarc határfelületre, melyek a Snellius-Descartes törvény szerint a beesési merőlegeshez törnek  $\theta_k$  szögben végül átfednek a kvarc-abszorber határfelületén. Kétkomponensű céltárgy esetén a nyalábok a kvarc-film határfelület  $\theta_f$  szög alatt hagyják el, majd a filmen áthaladva találkoznak a film-abszorber határfelületen.



24. ábra A TWIN-LIBWE elrendezés nyalábmenetei egykomponensű (a) és kétkomponensű (b) céltárgyak esetén..

Az interferencia mintázat periódusa az (10) összefüggéssel számolható ki, ahol  $\lambda_l$ ,  $\lambda_k$  és  $\lambda_f$  rendre a fény hullámhossza a levegőben, az ömlesztett kvarcban, és a filmben.

$$p = \frac{\lambda_l}{2 \sin(\theta_l)} = \frac{\lambda_k}{2 \sin(\theta_k)} = \frac{\lambda_f}{2 \sin(\theta_f)} \quad (10)$$



Minden lépésben felhasználtam a Snellius-Descartes törvényt, melynek következtében mindegyik közegben az adott beesési szöghöz tartozó periódus azonos. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a beállítás során nem szükséges a beesési szögek korrigálása, ha az egykomponensű (kvarclap) céltárgyat kicserélem kétkomponensű (kvarclap+vékonyréteg) céltárgyra vagy olyan abszorbeáló tárgyra, melyet direkt ablációval szándékozok megmunkálni. Csupán a minta síkjára ( $x$ - $y$  síkra) merőleges  $z$  irányú transzlációval állítható be a nyalábok térbeli átfedése, miközben az időzítés nem sérül.

Megmunkált terület méretét (foltméret) fotópapír segítségével mértem, melyet az átlátszó céltárgy hátoldalához szorosan illesztve, annak ablációs küszöbe felett, változó impulzusszámmal és energiával sorozatot készítettem. Bizonyos energia és impulzusszám felett a folt mérete eléri a maximumát; ezt definiáltam foltméretként, és mértem meg annak kiterjedését hitelesített okulár mikrométerrel rendelkező optikai mikroszkóp segítségével. A dolgozatban közölt energiasűrűség értékek a folton belüli átlagos energiasűrűséget jelentik, melyet úgy kaptam, hogy a mért impulzusenergiát elosztottam a fenti módszerrel mért adatokból számított foltmérettel.

## **V. Eredmények**

### **V.1. A TWIN-LIBWE technikával kialakított rácsok diffrakciós hatásfokának meghatározása.**

Ebben a fejezetben bemutatom a TWIN-LIBWE technikával ömlesztett kvarcban előállított különböző periódusú rácsok diffrakciós hatásfokának mérését és szimulációját három különböző megvilágító hullámhossz esetén (266, 532 és 654,5 nm).

A közelmúltban számos publikáció született az említett technikával ömlesztett kvarcban létrehozott fázisrácsok készítésének optimalizálásával kapcsolatban, de azok diffrakciós hatásfoka eddig nem került meghatározásra. A mérés és szimuláció együttesen szükségesek a vizsgált rácsok diffrakciós hatásfokainak pontos felderítéséhez. Mivel rácsok modulációs mélységének felületi eloszlása örökli az átfedő lézernyalábok intenzitásprofilját, az eloszlás ismerete szükséges a diffrakciós hatásfok modellezéséhez. Az eloszlást AFM-el végzett mintavételezéssel kapott mélységi adatokra illesztett függvényekkel kaptam meg. Ezután a Gsolver 5.2 programcsomag [84] segítségével kiszámolt – adott modulációs mélységhez tartozó – hatásfokokat súlyoztam a fenti függvényekből kifejezhető, adott mélységhez tartozó rácsozott területtel. Ezeket összegezve kaptam meg a vizsgált rács eredő hatásfokát.

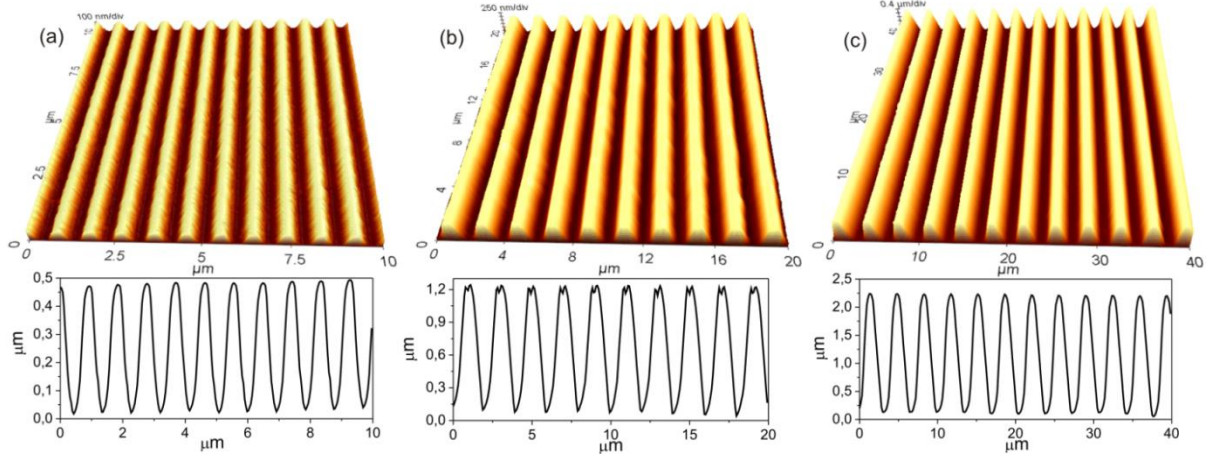
A rácsperiódusok kiválasztásánál a fő szempont az volt, hogy minél több elhajlási rendet biztosítsanak a látható illetve ultraibolya tartományban, mivel így a modellszámítás eredményei jobban összevethetőek a mért adatokkal és meggyőzően ellenőrizhető a modell helyessége.

#### **V.1.1. Rácskészítés és felületvizsgálat**

A vizsgált rácsokat a IV. fejezetben bemutatott kísérleti elrendezéssel készítettem. A különböző periódusokhoz (950, 2120 és 3710 nm) tartozó beesési szögek ( $8^\circ$ ,  $3,6^\circ$  és  $2^\circ$ ) beállítását követően az  $1 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$  méretű ömlesztett kvarc céltárgyak megmunkálása során az alkalmazott átlagos energiasűrűséget  $300\text{-}600 \text{ mJ/cm}^2$  között, az impulzusok számát pedig 20-150 között változtattam.

A rácsok AFM-es vizsgálata után kiválasztottam minden periódusból egy, azaz összesen három rácsot a diffrakciós hatásfokok meghatározására. A kiválasztás szempontjai a következők voltak. A rács legyen karcolásoktól, repedésektől mentes; valamint a folt közepén mérhető maximális modulációs mélység legyen minél nagyobb. Az így kiválasztott

rácsok AFM topográfiáit mutatja az 25. ábra, ahol rácskészítés paramétereit az ábrafelirat tartalmazza. Ahogy az AFM topográfiákból látszik, a rácsvonalak szabályosak, a moduláció egyenletes a szkennelt területen belül.



**25. ábra** A vizsgált rácsok AFM topográfiái a foltok közepén mérve: (a)  $p=950$  nm,  $F=500$  mJ/cm<sup>2</sup>, 100 impulzus, (b)  $p=2120$  nm,  $F=590$  mJ/cm<sup>2</sup>, 150 impulzus, (c)  $p=3710$  nm,  $F=450$  mJ/cm<sup>2</sup>, 150 impulzus

A periódus növelésével az elérhető maximális modulációs mélység növekszik, mely jellemezhető a modulációs mélység/periódus hányadossal. A hányados sorra 0,5, 0,56 és 0,65 értéket ad a 25. ábrán feltüntetett esetekben.

A megmunkált foltok alakjai jó közelítéssel ellipszisnek tekinthetők. E területen belüli modulációs mélység eloszlás nem homogén, hanem az átfedő nyalábok által a mintasíkból kialakuló intenzitáseloszlás burkolóját követi. Tehát a foltok középső részén a moduláció maximális, ami radiálisan kifelé haladva monoton csökken. Az eloszlás felderítése céljából, mintavételezést hajtottam végre AFM segítségével. Az ellipszisek nagy- és kistengelyei (x és y tengelyek) mentén 0,05 mm lépésközzel mértem meg a lokális modulációs mélységet. Az x és y tengelyekhez tartozó mérési pontokra a legjobb illeszkedést a (11) képlettel megadott szupergauss-os függvények mutatták, ahol  $n$  a függvény rendje, melyre  $n=2k$ ,  $k$  pozitív egész szám.

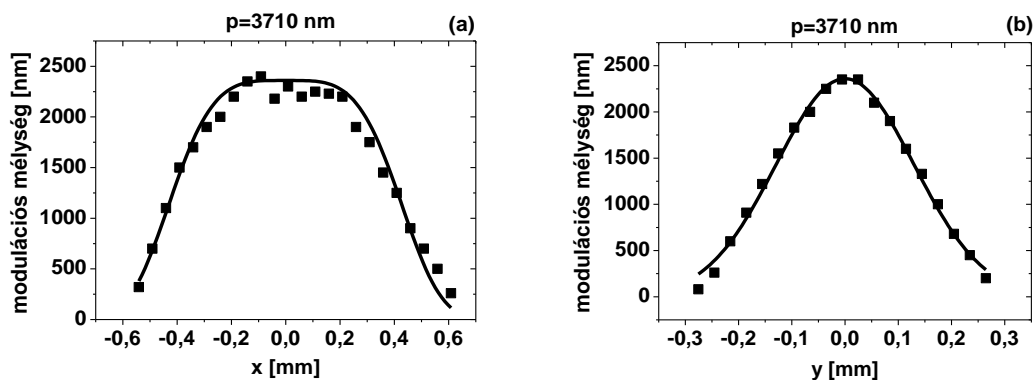
$$y(x) = y_0 + Ae^{\frac{(x-x_0)^n}{2w^n}} \quad (11)$$

Az  $n$  és az illesztés jóságát jellemző  $R^2$  [85] paraméter értékét tartalmazza az 1. táblázat, az elliptikus foltok nagy- és kistengelyei mentén.

rácsperiódus [nm]	illesztett függvény $n$ paramétere		illesztések $R^2$ értéke	
	nagy tengely	kis tengely	nagy tengely	kis tengely
950	6	4	0,919	0,956
2120	6	2	0,921	0,907
3710	4	2	0,964	0,991

1. táblázat. A modulációs mélység mért értékeire történt függvényillesztés főbb adatai.

A mérési pontokat és az illesztett függvényeket a  $p=3710$  nm periódusú rács esetében az 26. ábra mutatja (a többi periódusnál is hasonló illesztéseket kaptam).



26. ábra: A modulációs mélység eloszlása az elliptikus foltban belül: (a)

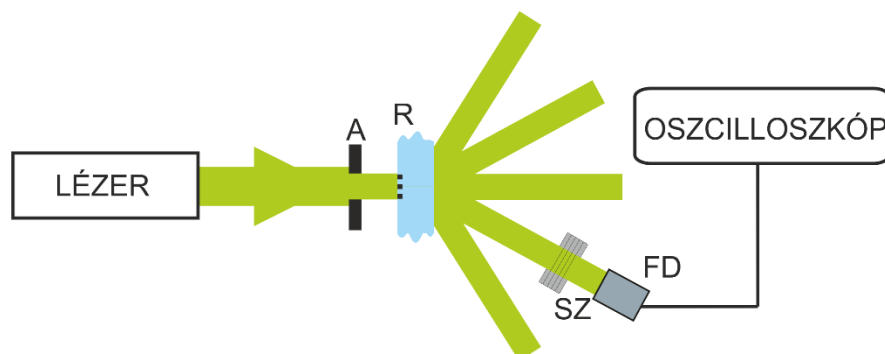
nagy tengely:  $x$ , (b) kis tengely:  $y$  ( $p=3710$  nm,  $F=450$  mJ/cm<sup>2</sup>, 150 impulzus)

A kapott eloszlások nem meglepőek, ha figyelembe vesszük a lézernyaláb térszűrése és leképezése során kialakuló Gauss-os intenzitásprofilt, továbbá azt, hogy a LIBWE során kialakított struktúrák maratási mélysége monoton függ az energiasűrűségtől a vizsgált paramétertartományban.

### V.1.2. A diffrakciós hatások mérése

A diffrakciós hatások méréseit 266, 532 és 654.5 nm-es hullámhosszú kivilágítás mellett végeztem el. A 266 és 532 nm-es hullámhosszú fényimpulzusokat a rácskészítési elrendezésben található Nd:YAG lézer, míg a 654,5 nm-es fényt egy folytonos üzemű lézergyőző biztosította. A vizsgálandó rácsosított területet minden esetben kollimált, s-polarizált (rácsvonalakkal párhuzamos polarizációjú) nyaláb világította meg 0° beesési szögben (27. ábra) úgy, hogy a beesési sík és a minta síkja derékszöget zártak be. A diffraktált nyaláb intenzitását egy Thorlabs DET10 fotodiódával mértem, természetesen nagy gondot fordítva a rendszerből érkező szórt fény blokkolására, szűrésére. A mérni kívánt

jelet, a diffraktált nyalábba helyezett neutrális szűrők segítségével tartottam 100 mV alatt, így biztosítva a fotodióda lineáris tartományon való működését.

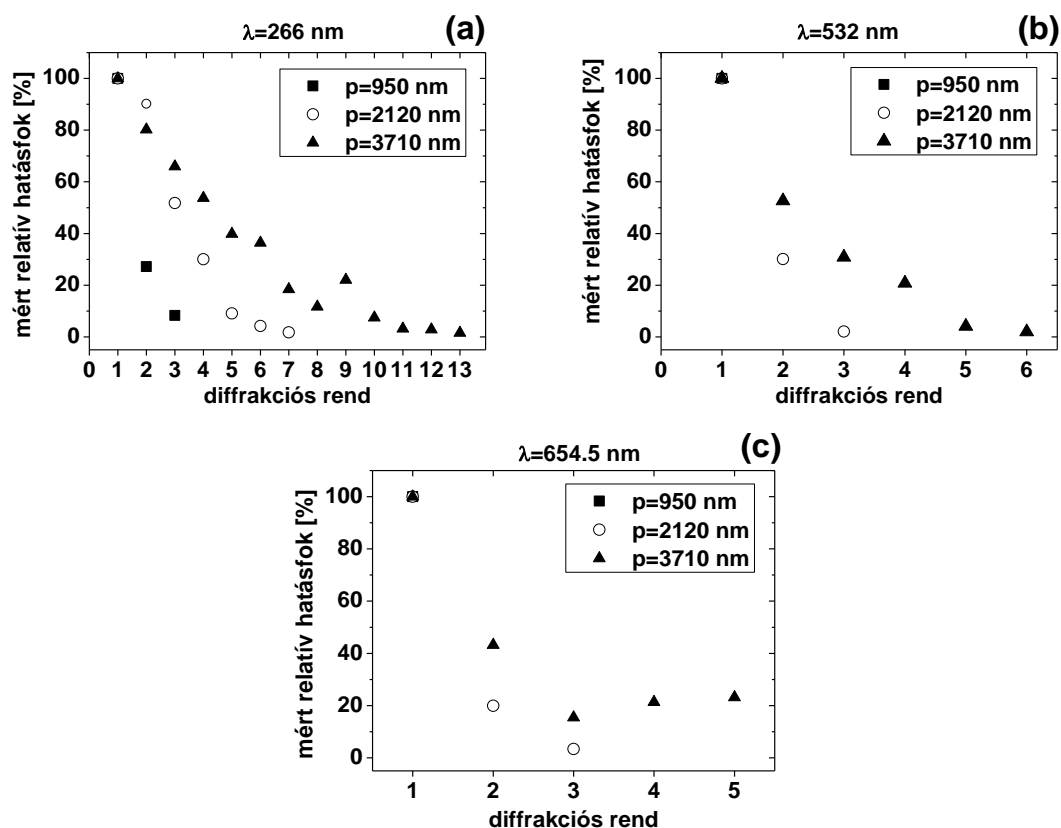


27. ábra A diffrakciós hatásfok méréséhez használt sematikus elrendezés (A: kör alakú apertúra, R: rács, SZ: neutrális szűrők, FD: fotodióda).

Mivel az optikai rács felbontóképessége arányos a kivilágított rácsvonalak számával, a kísérletek során az egész elliptikus foltot igyekeztem kivilágítani. Ezért a tesztnyaláb átmérőjét az adott ellipszis nagytengelyénél nagyobbra állítottam be megfelelő nyalábtágító teleszkóppal úgy, hogy annak intenzitáseloszlása a rácsozott területen belül közel homogén legyen. Ennek következtében a céltárgyra beeső és a 0. rendben diffraktált nyalábok intenzitásába olyan komponenseket is belemértem, melyek elhaladnak a rácsozott terület mellett, és így, hiányoznak a magasabb rendben elhajlott nyalábokból. Ez szisztematikus hibát generál a mérési adatokból, a bevezetőben említett, hagyományos definíció szerinti (3. képlet) abszolút diffrakciós hatásfokok esetén.

Azonban megkerülhető a probléma, ha az adott rend intenzitását a beeső intenzitás helyett, az első rendben diffraktált nyaláb intenzitásával normáljuk. Az így definiált relatív hatásfokok már megbízhatóak és alkalmasak a vizsgált rács diffrakciós tulajdonságainak jellemzésére.

A mért relatív diffrakciós hatásfokok a növekvő rendszámmal általában csökkenő tendenciát mutatnak, melyet a 28. ábra foglal össze; egy adott  $m$  diffrakciós rendhez tartozó érték a  $-m$  és  $+m$  rendek intenzitásának összegét jelenti a dolgozatban közölt ábrákon.



28. ábra. A mért relatív diffrakciós hatásfokok:

(a)  $\lambda=266$  nm (b)  $\lambda=532$  nm és (c)  $\lambda=654,5$  nm kivilágító hullámhossz esetén

Ahhoz hogy a rácsozott területet besugárzó, valamint a 0. rendben diffraktált intenzitásokra becslést adhassak, szükségessé vált a diffrakciós hatásfokok modellezése. Ugyanis, ha a mért és számolt relatív (1. rendre normált) hatásfokok jó egyezést mutatnak, akkor a számolt 0. rend intenzitása jó közelítéssel megadja a valós  $I_0$ -at. A diffrakciós jelenség szimulációját a Gsolver 5.2 programcsomag segítségével, egy általam megalkotott súlyozásos módszeren alapuló modell segítségével végeztem el.

### V.1.3. A diffrakciós hatásfok számolása

Ahhoz, hogy helyesen kiszámoljuk egy inhomogén modulációs mélység eloszlással rendelkező optikai rács diffrakciós hatásfokát, nyilvánvalóan figyelembe kell venni a moduláció térbeli eloszlását.

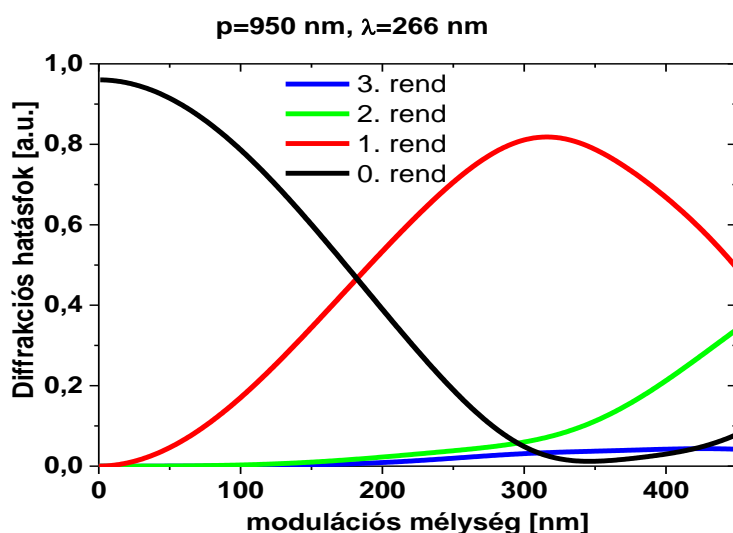
Az általam megalkotott modell három elvi lépésben foglalható össze. Először a diffrakciós hatásfokok kiszámolása a modulációs mélység függvényében. Másodszor a kiszámolt hatásfokok súlyozása az adott modulációs mélységgel rendelkező relatív területtel. Végül az így kapott hatásfokok összegzése, mely megadja az eredő diffrakciós hatásfokot.

A Gsolver-es környezetben elvégzett szimulációk Philippe Heck közreműködésével történtek, aki akkor a KFKI Optikai és Szilárdtestfizikai Kutatóintézetében volt vendéghallgató, Dr. Dombi Péter témavezetésével. A Gsolver az elektromágneses tér, általában periodikus struktúrákon történő szóródásának leírására használt, ún. Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) numerikus módszerével számolja ki a Maxwell egyenletek megoldásait [84].

A vizsgált rácsok Gsolver környezetbe implementálásához szükség van (i) az anyagi összetétel (ii) a rácsprofil és (iii) a kivilágító hullámhossz ismeretére. Az anyagi összetétel tekintetében a programcsomagban definiált ömlesztett kvarcot (fused silica) használtuk, mindkét oldalról levegővel határolva. A rácsprofil az AFM-el mért topográfiákra illesztett Fourier sorfejtés első négy tagjával közelítettük és használtuk a szoftveres szimulációk során.

Első lépésben, a Gsolver programmal ki lettek számolva a rendek diffrakciós hatásfokai a modulációs mélység függvényében, változtatva azt nulla és a maximális modulációs mélység között, 1 nm-es lépésközzel, az összes többi paramétert fixen tartva. Tehát adott rácsperiódus, rácsprofil és megvilágító hullámhossz esetén megkaptam a diffrakciós rendek hatásfokainak modulációs mélységtől való függését.

A modulációs mélység változásával drasztikusan változik az egyes rendek számolt hatásfoka, amint azt a 29. ábra jól példázza  $p=950$  nm periódus és  $\lambda=266$  nm kivilágítás esetén.



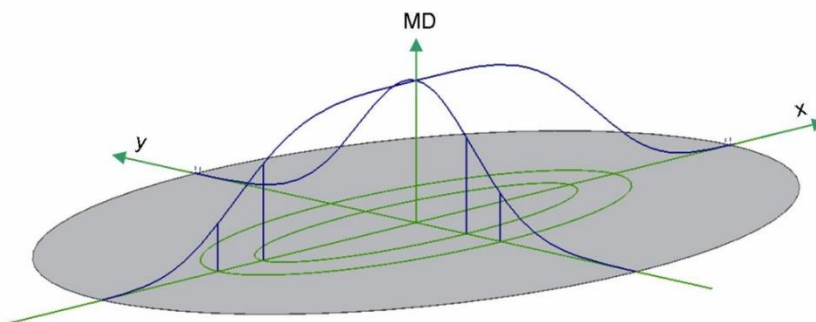
29. ábra A rendek diffrakciós hatásfokának függése a rács modulációs mélységétől (Gsolver szimuláció) ( $p=950$  nm,  $\lambda=266$  nm).

A moduláció növekedésével az energia egyre jelentősebb része jelenik meg az  $m > 0$  rendekben, főleg az első és második rendben, míg adott modulációnál a rendek hatásfokainak összege állandó (energiamegmaradás). A Gsolver számításba veszi a reflexióban megjelenő rendeket is, ezért a 0 nm modulációhoz tartozó 0. rend hatásfoka 0,96 (nem pedig egységnyi).

Továbbá látható, hogy  $\lambda = 266$  nm kivilágítás esetén az adott periódusú, ömlesztett kvarcban kialakított, 25/a ábrán feltüntetett profillal és homogén mélység eloszlással rendelkező transzmissziós rács hatásfoka, az  $m = 1$  rendben akkor maximális ( $\approx 80\%$ ), ha a modulációs mélysége 310 nm körüli.

A következő lépésben az adott modulációs mélységhez tartozó területet határoztam meg. Az elliptikus foltot olyan ellipszis gyűrűkre osztottam, melyek a modulációs mélység 1 nm-es lépéséhez tartoznak (30. ábra). Az ellipszisek tengelyeinek hosszát az illesztett Gaussi függvények invertálásával kaptam meg, melyek ismeretében kiszámolhatóak az egymással érintkező ellipszis gyűrűk területei.

Végül, az így kiszámolt területelemekkel súlyoztam az azokhoz tartozó – adott modulációs mélységre jellemző – diffrakciós hatásfokokat, melyeket összegezve megkaptam a vizsgált rács eredő hatásfokát.



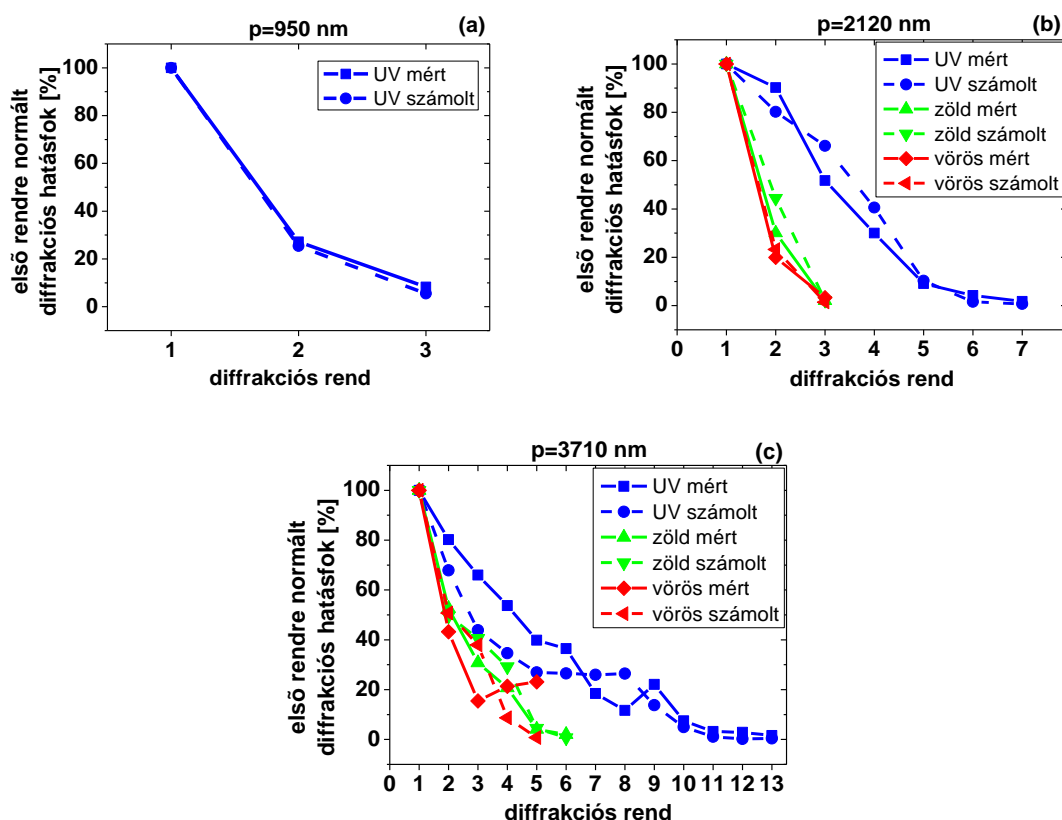
**30. ábra** A modulációs mélység felületi eloszlása a megmunkált folton belül.

#### V.1.4. Eredmények

A szimulációk és mérések eredményét összegzi a 31. ábra, mely tartalmazza mind a periódustól, mind a kivilágító hullámhossztól való függést. A szimbólumok színei kódolják



a megvilágító hullámhosszat, az azokat összekötő folytonos vonal a mérési adatokat, a szaggatott vonal pedig a modellszámítás adatait jelöli. A  $p=950$  nm periódus esetén egynél több diffrakciós rend csak a  $\lambda=266$  nm-es kivilágítás esetén jelentkezik.



**31. ábra.** A mért és számolt relatív (első rendre normált) diffrakciós hatásokok  
(a)  $p=950$  nm, (b)  $p=2120$  nm és (c)  $p=3710$  nm.

A súlyozásos módszerrel kiszámolt hatásfokok jól illeszkednek a mért értékekre, az egyezés kiváló a 950 és 2120 nm-es periódusok esetén, és kielégítőnek mondható a legnagyobb, 3710 nm-es periódusnál.

A mért és szimulált hatásfokok között tapasztalható eltérések eredhetnek a valós és illesztett modulációs mélység eloszlás közötti eltérésből. A fennmaradó eltérések ellenére a szuperpozíció elvét felhasználó, súlyozásos módszeren alapuló modell legtöbb esetben jól követi a vizsgált inhomogén rácsok valós (mért) diffrakciós viselkedését.

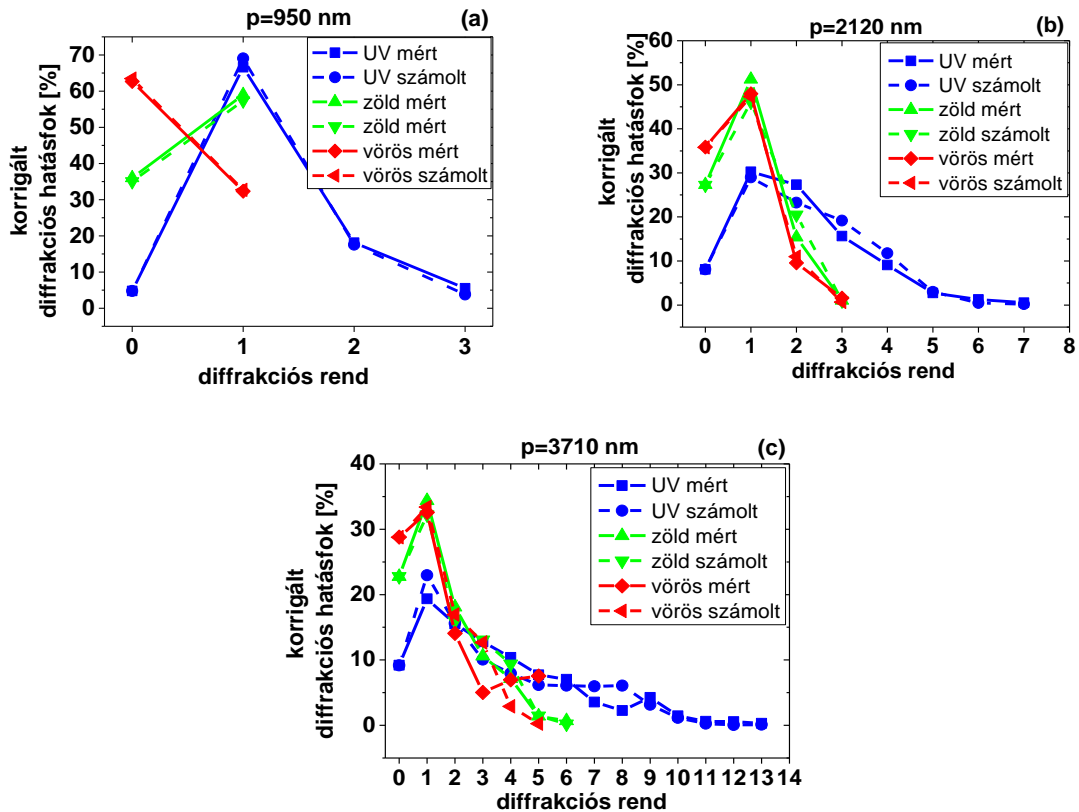
Az V.1.2. fejezetben kifejtett mérés technikai okok miatt, a fent bemutatott relatív hatásfokok (31. ábra) nem tartalmazzák a nulladrend intenzitását. Ugyanakkor a szimuláció segítségével lehetőség nyílik becslést adni a (3) definíció szerinti, nulladrendet is tartalmazó, beeső intenzitásra normált, abszolút diffrakciós hatásfokokra.

Mivel a mért és szimulált relatív (első rendre normált) hatásfokok jó egyezést mutatnak, így feltételezhetően az egyezés fennáll a 0. rendben elhajlított nyalábok esetében

is. Ennek alapja az, hogy bár a modellszámítással kapott értékek a rendek intenzitását a mért értékektől enyhén eltérőnek adják meg, az intenzitások összege (integrálja) közelítőleg egyenlő a mért és szimulált esetekben. Így a számolt 0.rend intenzitásából és a számolt magasabb rendek intenzitásainak összegéből képzett hányados egyenlő a mért értékekből, ugyanígy képzett hányadossal (12. képlet).

$$\frac{I_{0,számolt}}{\sum_{m=1}^M I_{m,számolt}} = \frac{I_{0,korrigált}}{\sum_{m=1}^M I_{m,mért}} \quad (12)$$

Ahol  $I_{0,számolt}$  és  $I_{0,korrigált}$  jelölik a számolt illetve a korrigált 0. rendek intenzitását, a nevezőkben szereplő összegek pedig a magasabb rendek intenzitásainak összegét adják meg. A (12) egyenletből kifejezve  $I_{0,korrigált}$  értékét, majd a mért adatsorokban a 0. rend intenzitását a megfelelő  $I_{0,korrigált}$ -al helyettesítve megkaptam a korrigált (mért) hatásfokokat, melyeket az 32. ábra, foglal össze, ahol a jelmagyarázat és a színkódolás megegyezik a 31. ábrán találhatóval.



32. ábra A korrigált mért és a számolt diffrakciós hatásfokok

(a)  $p=950$  nm, (b)  $p=2120$  nm és (c)  $p=3710$  nm.

A 0. rendek mért (korrigált) és számolt hatásfokai az eljárásból következően megegyeznek.

Érdemes kiemelni, hogy a vizsgált rácsok mindegyike a beeső fény nagyobb részét az első rendben diffraktálják, mely tulajdonság alkalmassá teszi azokat optikai elrendezésekben való alkalmazásokra (pl.: spektrális bontóelem szélessávú fényforrás esetén, vagy diffrakciós nyalábosztó monokromatikus forrás esetén).

#### **1. tézispont.**

Méréssel és szimulációval elsőként határoztam meg a TWIN-LIBWE eljárással ömlesztett kvarcba készíthető, mikrométeres periódussal (0,95, 2,12 és 3,71  $\mu\text{m}$ ) rendelkező transzmissziós rácsok diffrakciós hatásfokát három hullámhosszon (266, 532 és 654,5 nm), az összes megengedett elhajlási rendre. A kiértékelés során alkalmazott módszer a modulációs mélység inhomogén, de szimmetrikus függvényekkel jól illeszthető eloszlását figyelembe véve, a szimulált hatásfokok adott modulációs mélységhez tartozó területtel való súlyozásán alapul. Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a TWIN-LIBWE-vel készíthetőek olyan rácsok, melyek diffrakciós hatásfoka a  $\pm 1$  rendben maximális, esetenként 50% fölötti, így azok várhatóan hatékonyan alkalmazhatóak különböző optikai elrendezésekben [T1].

## V.2. Optikai vékonyrétegekbe történő rácskészítés TWIN-LIBWE technikával

Az ömlesztett kvarc tömbanyagban létrehozott felületi rácsok az előző fejezetben foglaltak alapján alkalmasak lehetnek további felhasználásra, gyakorlati alkalmazásra. A homogén tömbanyag után, a legegyszerűbb kétkomponensű rendszer a tömbanyagon elhelyezkedő vékonyréteg (az irodalomban „thin film”) [86,87]. Az egyik olyan alkalmazás, ami tömbi hordozóra felvitt optikai vékonyrétegben kialakított mikrostrukturált felszint igényel, a rácscsatolt hullámvezető, melyben a filmben létrehozott diffrakciós rács segítségével a fény becsatolható a filmbe, mint hullámvezető rétegbe [6].

A becsatolható diszkrét hullámmódusok polarizációja és rendje ( $TE_{l,m}$ ,  $TM_{l,m}$ ) függ a beesési szögtől, a filmvastagságtól, a rácsperiódustól, törésmutató viszonyoktól, mely utóbbit a rács felületére adszorbeálódott molekulák anyagi minősége és koncentrációja is befolyásol [88]. Ez utóbbi jelenséget kihasználva, miszerint a hullámvezetési tulajdonságok erősen függenek a rács felületének közvetlen környezetétől, rendkívül érzékeny és gyors szenzor készíthető. Az egyik ilyen technika neve Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy (OWLS) [89,90], amely egy gyors és jelölésmentes módszer, melyet leggyakrabban biológiai mintákban molekuláris és sejtbiológiai folyamatok nyomon követésére használnak [91,92], a rács felületén bekövetkező törésmutató változás mérésével.

Ezért tűztem ki célul rácsok kialakítását több olyan UV-ban átlátszó vékonyrétegben, melyek alkalmasak lehetnek fény becsatolására és esetleg valamilyen mérőrendszerbe való beépítésre.

Jelen fejezetben bemutatom a TWIN-LIBWE technikával optikai vékonyrétegekben ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) létrehozott periodikus struktúrák kialakítása során elért eredményeimet. Célom olyan rácsok kialakítása volt, amelyek modulációs mélysége kisebb vagy egyenlő a rétegvastagsággal, azaz a rácsstruktúra csak a vékonyrétegben található, így azok alkalmasak lehetnek fény hullámvezetőbe való becsatolására. Továbbá a vékonyrétegben kialakított rács a fény becsatolására csak akkor alkalmas, ha annak törésmutatója a hordozóénál nagyobb [88]. Az  $Al_2O_3$  és  $Y_2O_3$  (ittrium-oxid) vékonyrétegek teljesítik ezt a feltételt.

A rácskészítéshez használt kísérleti elrendezés részletes ismertetése a IV. fejezetben található. Az előzőekhez képest a különbség maga a céltárgy, mely az egykomponensű, ömlesztett kvarc lap helyett, egy ömlesztett kvarc hordozóra felvitt vékonyréteg (24/b ábra). A hordozó mérete minden esetben  $1 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$  volt, mely, anyagi minőségét tekintve

azonos a korábban (V.1 fejezet) használt ömlesztett kvarclappal. Az alkalmazott energiasűrűséget 200 és 600 mJ/cm<sup>2</sup> között, míg a céltárgyra érkező impulzusok számát 1 és 150 között változtattam. A kísérletek során közel mikrométer és fél mikrométer rácsperiódust állítottam be, melyekhez tartozó beesési szögek 7,6° és 16,4° voltak.

A hordozókra felvitt vékonyrétegek adatait az 2. táblázat foglalja össze. Két filmből rendelkezésre állt egy vékonyabb és egy vastagabb, mely lehetővé tette a rétegvastagság függvényében is megvizsgálni a folyadékos maratással kialakítható rácsok jellemzőit.

anyag megnevezése	rétegvastagság [nm]
SiO <sub>2</sub>	200 és 800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 és 1000
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200

**2. táblázat** A TWIN-LIBWE-vel megmunkált filmek és vastagságaik

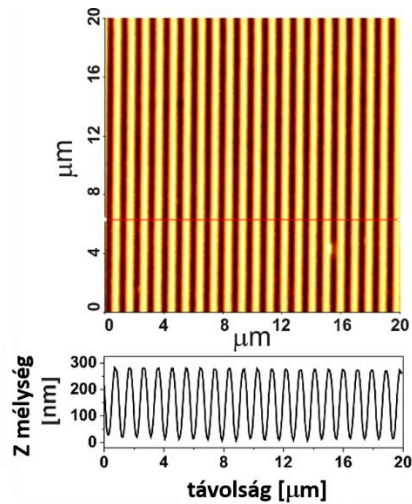
Az SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rétegek a BME Atomfizikai Tanszékén, elektronsugaras párologtatással készültek, míg az Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film az Altechna optikai komponenseket gyártó cégtől került beszerzésre.

A párologtatást követően a filmek vastagságát interferometrikus módon mérték, lokálisan, a film felületének több pontján, majd ezek átlagát adták meg, mint átlagos rétegvastagságot.

### **V.2.1. Mikrométeres periódusú rácsok készítése**

#### ***V.2.1.a. Ömlesztett kvarc megmunkálása***

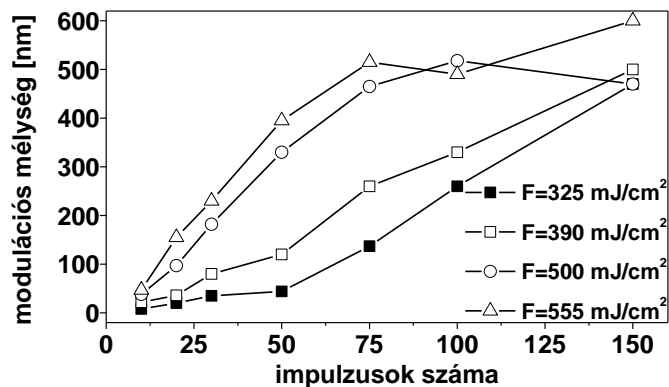
Első ellenőrző lépésként a kísérleti elrendezéssel egy ömlesztett kvarc lap megmunkálását végeztem el, mely referenciaként szolgált (33. ábra) a vékonyréteggel bevont mintákon létrehozott rácsok felületi analízise során. Az alábbi AFM kép alapján a vonalas struktúra szabályos, a moduláció egyenletes, hasonlóan az V.1 fejezetben közölt rácsokhoz és a korábban [75,76] tapasztaltakhoz.



**33. ábra** Ömlesztett kvarcban kialakított referencia rács ( $p=1\ \mu\text{m}$ ) AFM képe.

$$F=390\ \text{mJ/cm}^2, 75\ \text{impulzus}$$

Különböző energiasűrűségek esetén a modulációs mélység impulzusszámtól való függését a 34. ábra mutatja, mely szerint a mélység széles tartományban skálázható a paraméterek változtatásával.



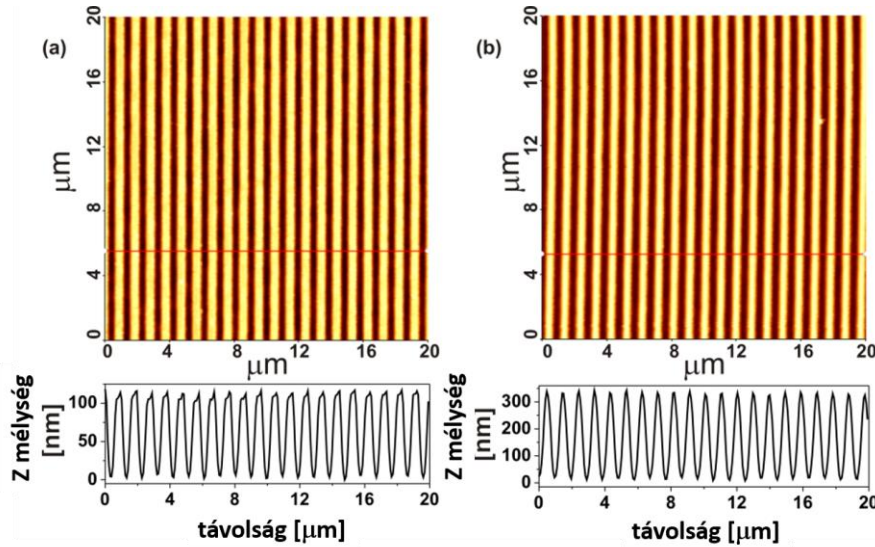
**34. ábra** Ömlesztett kvarcban kialakított rácsok modulációs mélységének paraméterfüggése

A profilométeres mérések alapján azon foltok maratási mélysége tér el nullától, melyek  $>500\ \text{mJ/cm}^2$ -el és  $>50$  impulzussal készültek.

#### V.2.1.b. SiO<sub>2</sub> filmek megmunkálása

Ezt követően a hordozóval azonos anyagú, SiO<sub>2</sub> rétegek megmunkálását hajtottam végre. Ennek a lépésnek az volt célja, hogy kiderítsem vajon a TWIN-LIBWE módszer alkalmas-e egy kétkomponensű céltárgy magas minőségű, repedés és törmeléktől mentes mikrostrukturálására, a felvitt vékonyréteg teljes eltávolítása (leválása) nélkül.

Az AFM-es felületvizsgálat alapján a rácsok keresztmetszeti profilja szabályos, a moduláció egyenletes a szkennelt területen belül (35. ábra).

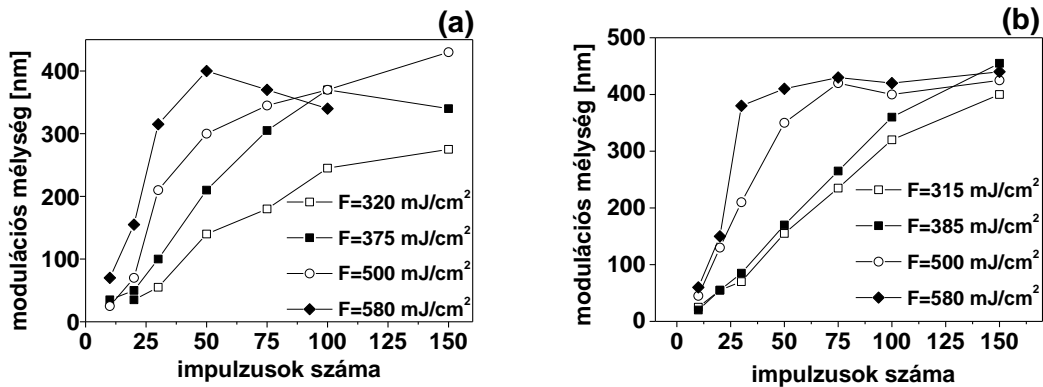


**35. ábra** Az  $\text{SiO}_2$  filmekben kialakított rácsok AFM képei ( $p=1\ \mu\text{m}$ )

(a) filmvastagság 200 nm,  $F=375\ \text{mJ/cm}^2$ , 30 impulzus

(b) filmvastagság 800 nm,  $F=315\ \text{mJ/cm}^2$ , 100 impulzus

A megmunkált terület törmeléktől és repedésektől mentes, a film leválása nem tapasztalható. Különböző energiasűrűségek esetén a modulációs mélység impulzusszámtól való függését mutatja a 36. ábra.



**36. ábra.** Az  $\text{SiO}_2$  filmekben kialakított rácsok modulációs mélységének

paraméter függése: (a) filmvastagság 200 nm és (b) filmvastagság 800 nm

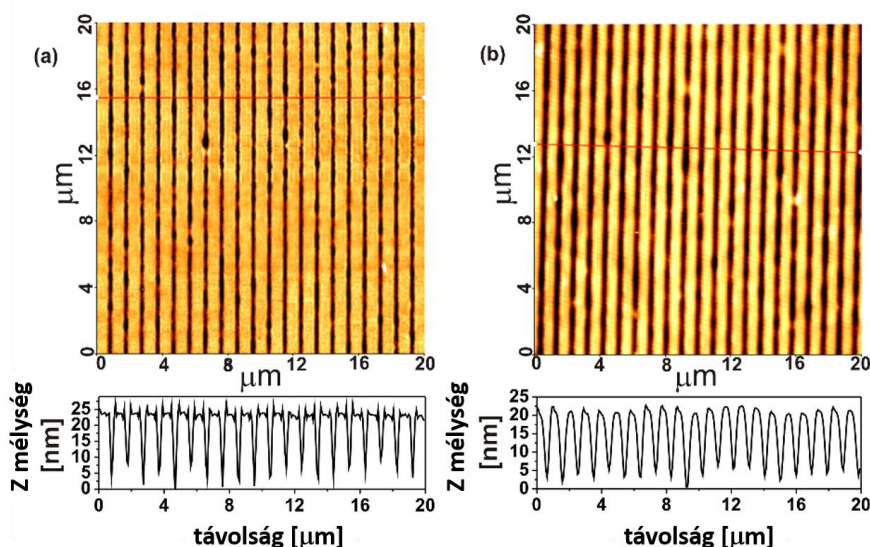
Ahol az 36/a ábrán a modulációs mélység meghaladja a rétegvastagságot (200 nm), ott a film az intenzitás maximumokban eltávozott, és a hordozó maratása kezdődik meg. Ez nem meglepő a később részletezendő ellipszometriai vizsgálatok fényében, melyek azt mutatták, hogy az általam használt  $\text{SiO}_2$  film az optikai tulajdonságai tekintetében a hordozóval azonos. A struktúra skálázhatósága alapján a film mechanikai tulajdonságai is hasonlóak a hordozóéhoz.

Mindkét film esetén a modulációs mélység valamivel 400 nm körül telítődik, amely kicsit elmarad a tömbanyagnál tapasztalt 500 nm körüli értékektől. A maratási mélységek a tömbanyaghoz hasonlóan alakultak: az  $500 \text{ mJ/cm}^2$  alatti fluenciával és 50 impulzusnál kevesebbel besugárzott foltok az eredeti felszínen helyezkednek el.

Összefoglalva, a 200 nm és 800 nm vastagságú  $\text{SiO}_2$  filmek magas minőségű megmunkálása a tömbanyaghoz hasonlóan, széles paramétertartományban elvégezhető. Az energiasűrűség és impulzusszám változtatásával a modulációs mélység hangolható néhány nanométertől több száz nanométerig (36. ábra).

### V.2.1.c. $\text{Al}_2\text{O}_3$ filmek megmunkálása

A 37. ábra a 300 nm és 1000 nm vastagságú  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmekben kialakított, (a) 17-20 nm és (b) 15-18 nm modulációs mélységgel rendelkező rácsokat mutatja. A rácsvonalak kevésbé szabályosak, mint a tömbi és film  $\text{SiO}_2$  esetén. A bal oldali rács keresztmetszeti profiljában a sík felszín határoló hegyes csúcsok az AFM mintavételezési hibáiból erednek. Míg a 37/a ábrán tisztán kivehető az eredeti felszín vízszintes felülete a rácsvonalak maximumaiban, addig a vastagabb film esetén a profil lekerekített, és nem látható az eredeti felszín, továbbá szkennelt terület kissé hullámos. A profilométeres mérés alapján mindkét rács az eredeti felszínen helyezkedik el.



37. ábra Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmekben kialakított rácsok AFM képei ( $p=1 \mu\text{m}$ )

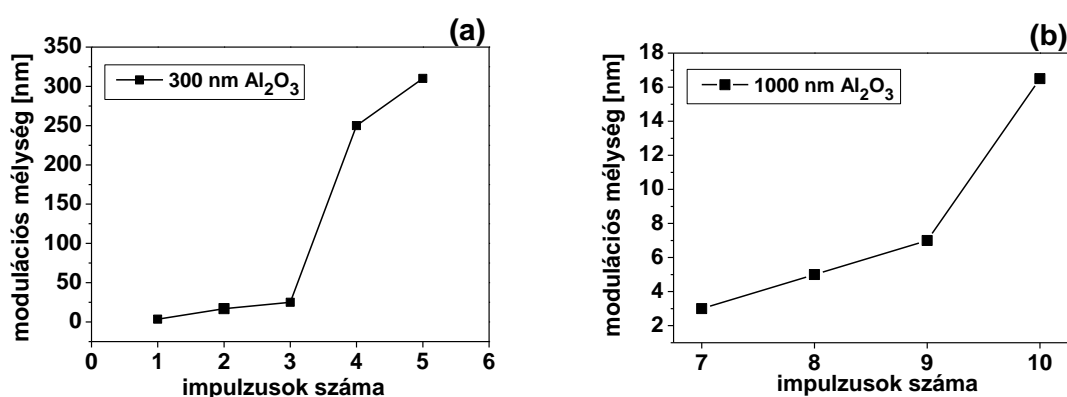
(a) filmvastagság 300 nm,  $F=260 \text{ mJ/cm}^2$ , 3 impulzus

(b) filmvastagság 1000 nm,  $F=250 \text{ mJ/cm}^2$ , 10 impulzus



Mindkét film esetében azt tapasztaltam, hogy  $240 \text{ mJ/cm}^2$  maratási küszöb alatt a felület semmilyen AFM-el ill. profilométerrel mérhető változást nem mutatott még 150 impulzus esetén sem, ugyanakkor az energiasűrűséget  $300 \text{ mJ/cm}^2$ -re növelve, a besugárzott területen a film teljes eltávolítása bekövetkezett, már 1-2 impulzus hatására is. Ebben a besűkülte mozgástérben a kicsivel a maratási küszöb fölötti,  $250\text{-}260 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség bizonyult a rácskészítéshez a legmegfelelőbbnek.

A vékonyabb ( $300 \text{ nm}$ ) film esetén,  $260 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség mellett a modulációs mélység 5-ről  $20 \text{ nm}$ -re növekszik, 1-3 impulzus hatására (38/a. ábra). További impulzusok a moduláció ugrásszerű növekedését okozzák, valamint a film anyagának egyre hatékonyabb eltávolítását az intenzitás maximumokban.



**38. ábra** Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmekben kialakított rácsok modulációs mélységének

paraméter függése: (a) filmvastagság  $300 \text{ nm}$ ,  $F=260 \text{ mJ/cm}^2$

(b) filmvastagság  $1000 \text{ nm}$ ,  $F=250 \text{ mJ/cm}^2$

Az  $1000 \text{ nm}$  vastagságú  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film megmunkálása során a rácskészítés szempontjából optimálisnak bizonyult érték ismét valamivel a küszöb fellett,  $250 \text{ mJ/cm}^2$ -nek adódott, melyel a felület AFM-el mérhető változása 6-7 impulzus felett következik be, majd a modulációs mélység monoton növekszik egészen 10 impulzusig (38/b. ábra). Itt is megfigyelhető a mélység ugrásszerű növekedése. A céltárgyat besugárzó impulzusok számának további növelése repedéseket okozott az  $1000 \text{ nm}$  vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film megvilágított területén (39. ábra); ilyet a vékonyabb filmnél nem tapasztaltam. Növelve az energiasűrűséget  $300 \text{ mJ/cm}^2$ -re, az előbbinél kevesebb (4-6) impulzus hatására jelennek meg a repedések. A fotón látható besugárzott elliptikus folt méretei: nagytengely  $0,8 \text{ mm}$ , kistengely  $0,5 \text{ mm}$ , területe  $0,314 \text{ mm}^2$ .



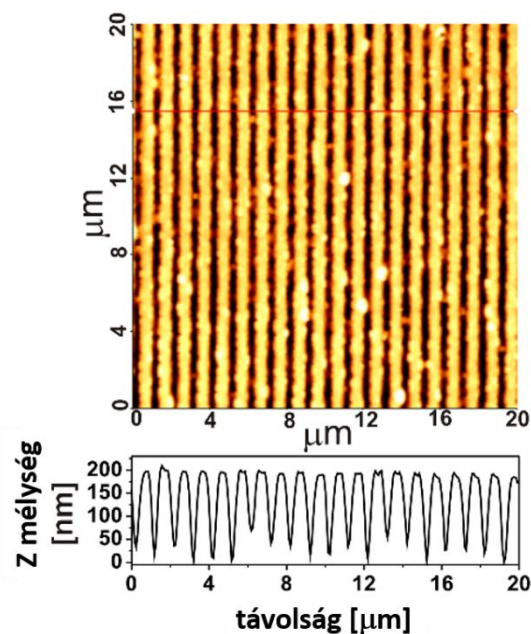
**39. ábra** Fotó az 1000 nm vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmen keletkezett repedésekről  
( $F=250 \text{ mJ/cm}^2$ , 12 impulzus)

A fent leírtak alapján szembetűnő, hogy a besugárzási paraméterek tekintetében (energiasűrűség és impulzusszám) a rendelkezésre álló mozgástér igen csekély. Ennek következtében a periodikus mintázatok modulációs mélységének skálázhatósága is igen behatárolt. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film mért maratási küszöb-energiasűrűsége  $240 \text{ mJ/cm}^2$ , ami kevesebb, mint az ömlesztett kvarc esetén tapasztalt  $285 \text{ mJ/cm}^2$  [73]. Az energiasűrűség kicsivel a küszöb fölött,  $260 \text{ mJ/cm}^2$  érték közelében ( $\pm 10 \text{ mJ/cm}^2$ ) bizonyult optimálisnak, mely tartományban legfeljebb 10 impulzussal keletkeztek kielégítő minőségű rácsok. Az optimális impulzusszám tartomány függ az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg vastagságától. Ennek háttérében a besugárzott folyadékkal érintkező film hőtágulása következtében ébredő mechanikai feszültség állhat.

#### **V.2.1.d. $\text{Y}_2\text{O}_3$ film megmunkálása**

A következő megmunkált vékonyréteg a 200 nm vastag  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , melyre vonatkozó maratási küszöböt  $220 \text{ mJ/cm}^2$ -nek találtam; ez alatt a felület nem módosult még 150 impulzussal sem. A legjobb struktúrák a küszöbhez közeli,  $250\text{-}260 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűséggel készíthetők.

A 40. ábrán egy, a rétegvastagsággal közel egyenlő modulációs mélységgel rendelkező rács AFM képe látható. Ennek oka, hogy tiszta, lerakódásoktól mentes vonalas struktúra nem alakul ki 7-8 impulzus alatt: ekkor az intenzitás maximumokban a film anyaga kitüremkedik, és helyenként eltávozik, majd a további impulzusok (8-10) jellemzően eltávolítják a film anyagát, melynek következtében a rácsvonalak a film teljes mélységében kialakulnak.



**40. ábra** A 200 nm vastag  $Y_2O_3$  filmben kialakított rács ( $p=1\ \mu m$ ) AFM képe  
( $F=260\ mJ/cm^2$ , 8 impulzus)

A 10 és 20 impulzus közötti tartományban a struktúra lényegében változatlan marad, míg 20-25 impulzus felett a mintázat degradálódik, majd réteg nagyrészt eltávozik a hordozóról. A rácsvonalak szabálytalanabbak, mint a tömbi és film  $SiO_2$  esetén, és sem moduláció sem olyan egyenletes (120-200 nm). Az eredeti felszín felismerhető, melyet a profilométeres vizsgálat is alátámasztott.

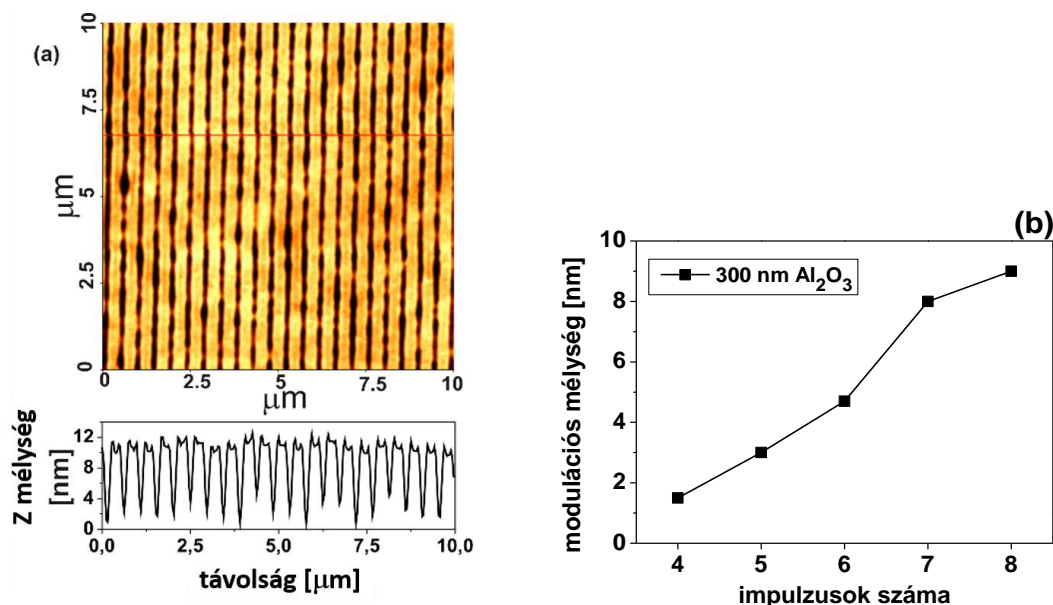
A fent leírt viselkedés következménye, hogy a TWIN-LIBWE-vel  $Y_2O_3$  filmben létrehozható rács modulációs mélysége nem skálázható, azaz optimális esetben a rétegvastagsággal közel megegyező. Ez nem kedvező a fény becsatolásának tekintetében, hiszen a periodikus struktúra érintkezik a hordozóval.

### V.2.2. Szubmikrométeres periódusú rácsok készítése

Az alkalmazásokat szem előtt tartva, OWLS mérőrendszerbe való implementáláshoz szubmikrométeres rácsperiódus és néhány száz nanométeres rétegvastagság biztosítja a legjobb érzékenységet [92]. Ezért a periódust közel felére,  $p=470\ nm$ -re csökkentve végeztem további kísérleteket a 300 nm vastag  $Al_2O_3$  és 200 nm vastag ittrium-oxid filmekkel. A filmekre vonatkozó jellemző energiasűrűségek megegyeznek az előző pontban ismertetett értékekkel.

### V.2.2.a. $\text{Al}_2\text{O}_3$ filmek megmunkálása

Optimális esetben a 300 nm vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmben elért modulációs mélység átlagos értéke 8.5 nm (41/a. ábra). A rácsvonalak szabálytalanabbak, és a moduláció sem olyan egyenletes, mint a mikrométeres periódus esetén, továbbá enyhe hullámosság is megfigyelhető. A modulációs mélység függése az impulzusok számától,  $F=260 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűséggel a 41/b. ábrán látható.



41. ábra A 300 nm vastag és  $p=470 \text{ nm}$  periódusu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rács

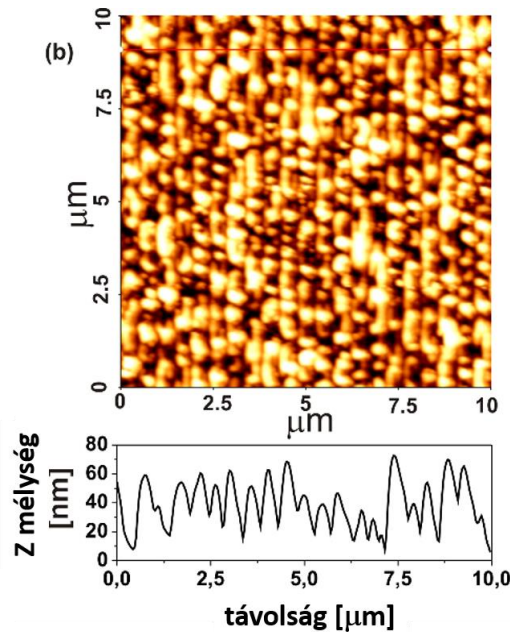
(a) AFM képe ( $F=260 \text{ mJ/cm}^2$ , 8 impulzus)

(b) a modulációs mélység paraméterfüggése ( $F=260 \text{ mJ/cm}^2$ )

A modulációs mélység monoton növekszik 1.5 nm-ről (4 impulzus) 8.5 nm-re (8 impulzus). További impulzusok következtében a felszín szabálytalanná válik, és nem figyelhető meg periodikus struktúra a kezelt felszínen; 15 impulzus felett a réteg teljes eltávolítását tapasztaltam.

### V.2.2.b. $\text{Y}_2\text{O}_3$ film megmunkálása

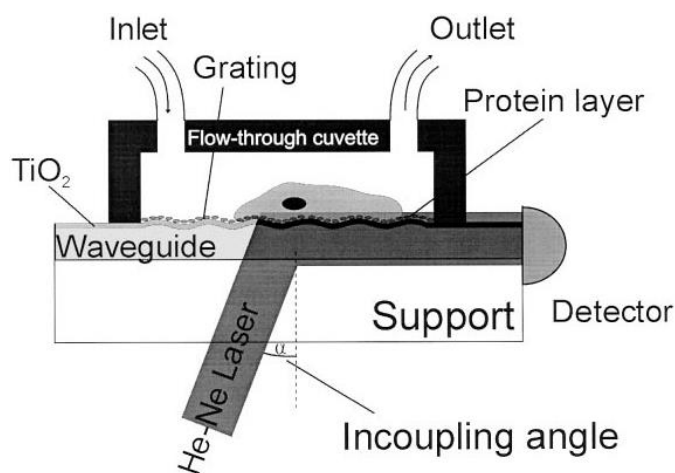
A periódus felére csökkentésének következtében az  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmben kialakuló mintázat minőségének drasztikus csökkenése figyelhető meg (42. ábra). Értékelhető struktúra ekkor egy igen szűk, 1-3 impulzus tartományban alakul ki, 20 impulzus felett a réteg teljes vagy részleges eltávolítása következett be.



**42. ábra** A 200 nm vastag  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmben kialakított rács ( $p=470 \mu\text{m}$ ) AFM képe  
( $F=260 \text{ mJ/cm}^2$ , 3 impulzus)

### V.2.3. Fénybecsatolás demonstrálása

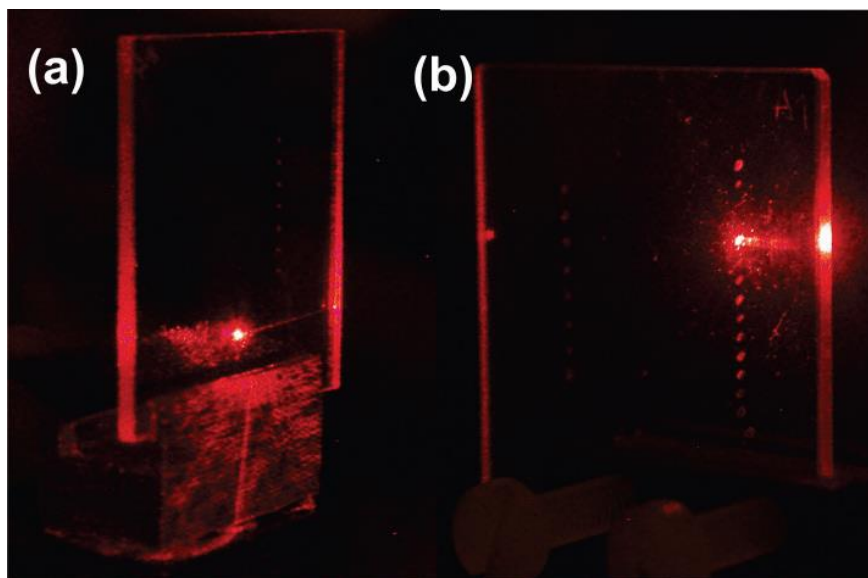
A célkitűzésnek megfelelően demonstrálni akartam, hogy az általam filmekben kialakított rácsok alkalmasak a fény hullámvezetőbe csatolására. Ehhez az OWLS mérőelrendezéshez (43. ábra) teljesen hasonló módon, a hordozó felől világítottam ki a vékonyrétegben elhelyezkedő rácsokat, változtatva az ábrán  $\alpha$ -val jelölt beesési szöget (az ábrán jelölt követta nélkül).



**43. ábra.** Rácscsatolt hullámvezetés sémája OWLS elrendezésben [89].

A rácsokat egy He-Ne lézer ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ ) nyalábjával kivilágítva, csak bizonyos diszkrét beesési szögek esetén csatolódtott be a fény a filmbe.

Az 44. ábrán található fotók demonstrálják a fény becsatolását az alumínium-oxid és ittrium-oxid filmekbe, az azokban kialakított rácsok segítségével. A képeken jól kivehető, amint a He-Ne lézernyaláb TE módusa terjed a hullámvezető rétegben, majd kilép a filmből annak határán. Ez megerősíti, hogy az adott vékonyrétegekben TWIN-LIBWE-vel kialakított mikro- és szubmikrométeres periódusú rácsok alkalmasak fénymódusok becsatolására, és így várhatóan hullámvezetésen alapuló rendszerekbe történő beépítésre.



**44. ábra** A filmekbe, mint hullámvezetőkbe csatolt lézernyaláb (HeNe) fotója.

(a) 1000 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $p=1\ \mu\text{m}$ ,  $\text{MD}=16,5\text{nm}$  (átl)

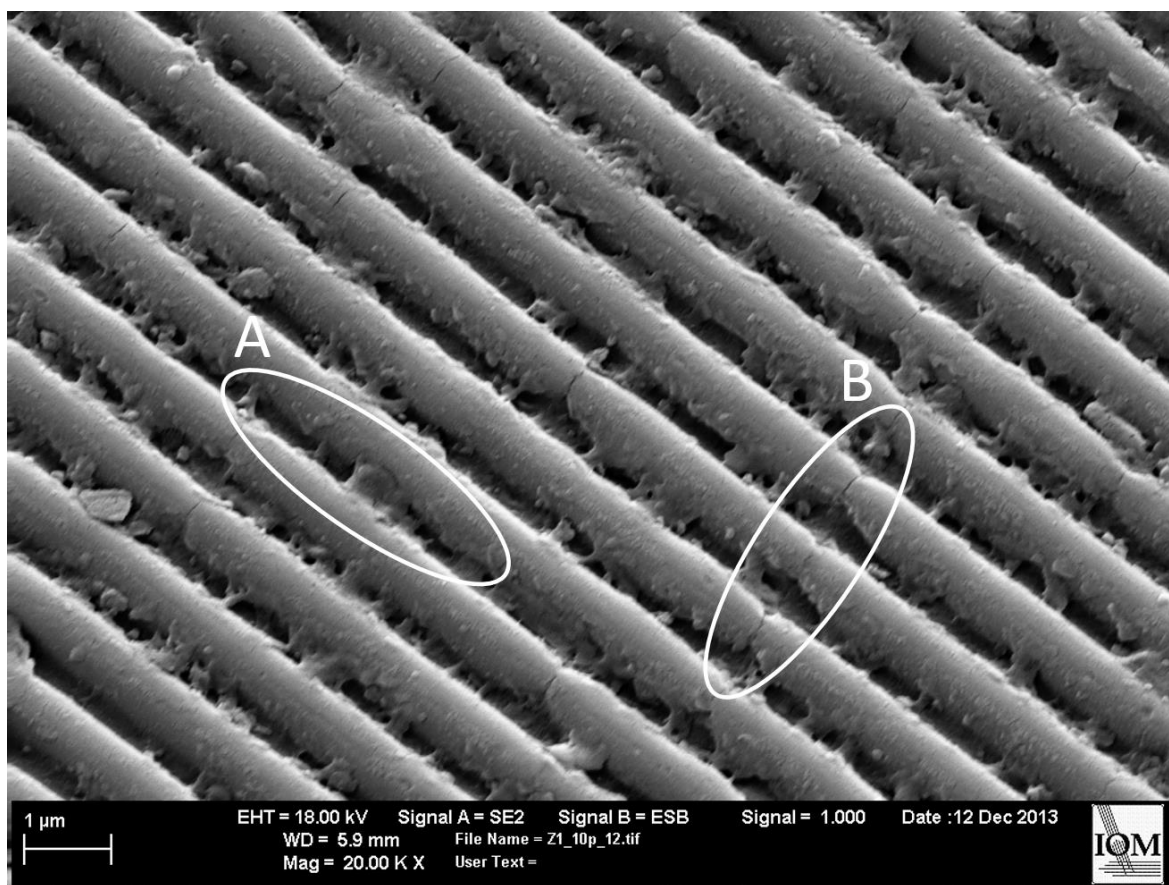
(b) 200 nm  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $p=470\text{ nm}$ ,  $\text{MD}=15\text{ nm}$  (átl)

#### **V.2.4. A filmekben létrehozott rácsok felületanalízise**

##### **V.2.4.a. SEM&EDX analízis**

Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmekbe készített rácsok egy részét megvizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóppal, hogy az AFM topográfiákon túl, további nagy felbontású képeket kapjak a kezelt felszínekről. Ezen túlmenően információt akartam nyerni a rácsstruktúra anyagi összetételével kapcsolatban. Azokban az esetekben, amikor a moduláció mélysége a film vastagsággal megegyezik, illetve azzal közel azonos, azt vártam, hogy a völgyek alját túlnyomórészt Si és O alkotja, míg a rácsvonalakat a filmek anyaga (Al, Y és O). Ennek kiderítése EDX vizsgálattal történt, mellyel az elektronnyaláb által végigpásztázott vonal menti elem eloszlást kaptam meg, 20000-szeres nagyítás esetén. A vizsgálatok előtt a minták néhány nanométer vastag (<5 nm) Au filmmel vontam be. Az elektronmikroszkópos felületvizsgálat a Lipcsében található IOM (Leibniz-Institutes für Oberflächenmodifizierung) kutatóintézetben, egy DAAD együttműködés keretében valósult meg, a mérések elvégzésében Dr. Pierre Lorentz segített.

Az 300nm vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmben, egy a rétegvastagságnak megfelelő modulációs mélységű rács (lásd a 38/a ábrán 5 impulzushoz tartozó pont) SEM képét az 45. ábra mutatja.



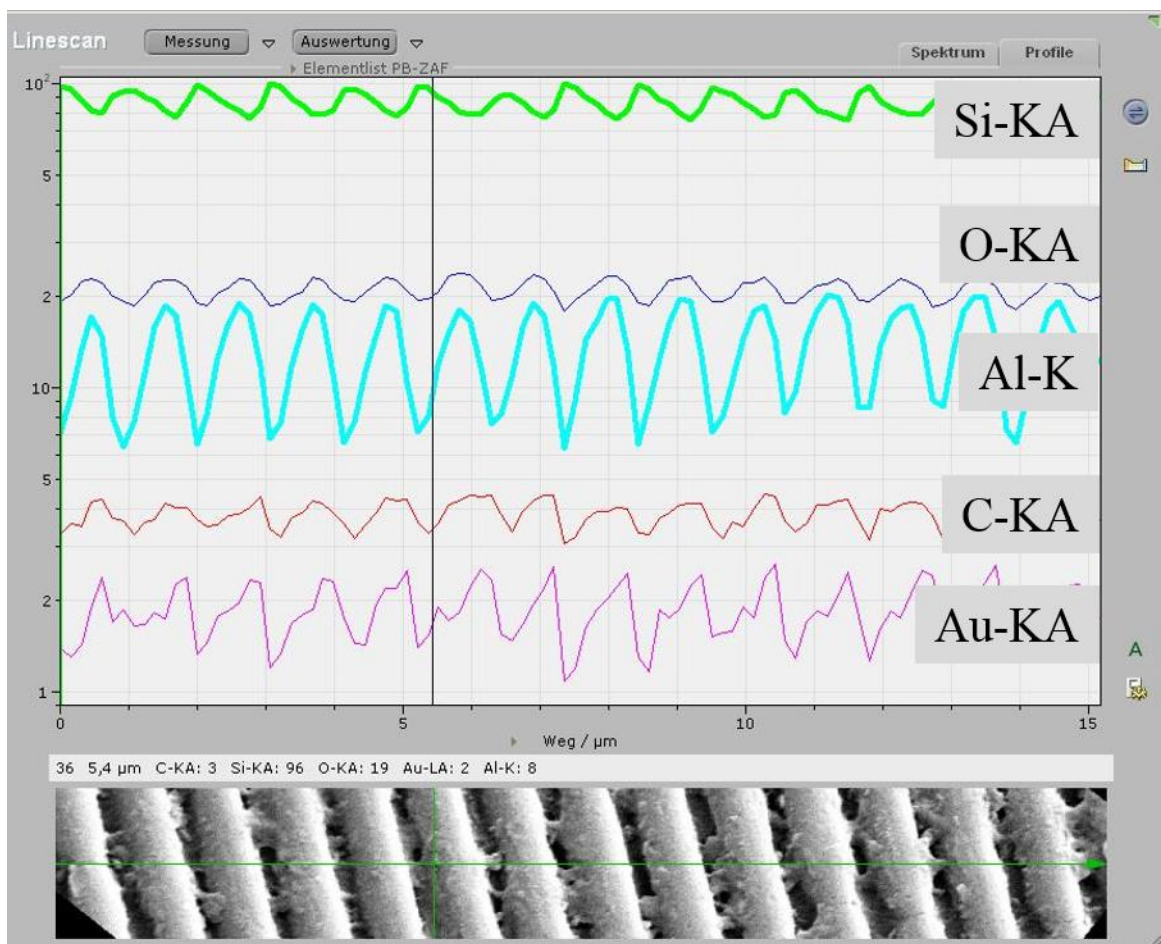
**45. ábra** A 300 nm vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmben kialakított rácsvonalak SEM képe.

( $p=1\ \mu\text{m}$ ,  $F=260\ \text{mJ/cm}^2$ , 10 impulzus)

Megfigyelhető, hogy helyenként a rácsvonalak oldalán, illetve a völgyekben megolvadt majd visszafagyott anyaghalmozatok találhatók (A). Ettől eltekintve a vonalrendszer szabályos. A rácsvonalakra merőleges irányú repedések (B) a folyadékos maratás során ébredő mechanikai feszültségre utalnak, mely összefüggésbe hozható a vastagabb  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film repedezésével.

A fenti területről készült EDX (rácsvonalakra merőleges irányú) vonal menti szkennelés eredményét az 46. ábra mutatja, melyen az adott kötésektől származó beütési számot láthatjuk a térkoordináta függvényében. A vonal mentén a mintavételezés felbontása 150 nm, ez rácsperiódusonként 6-7 mérési pontnak felel meg.





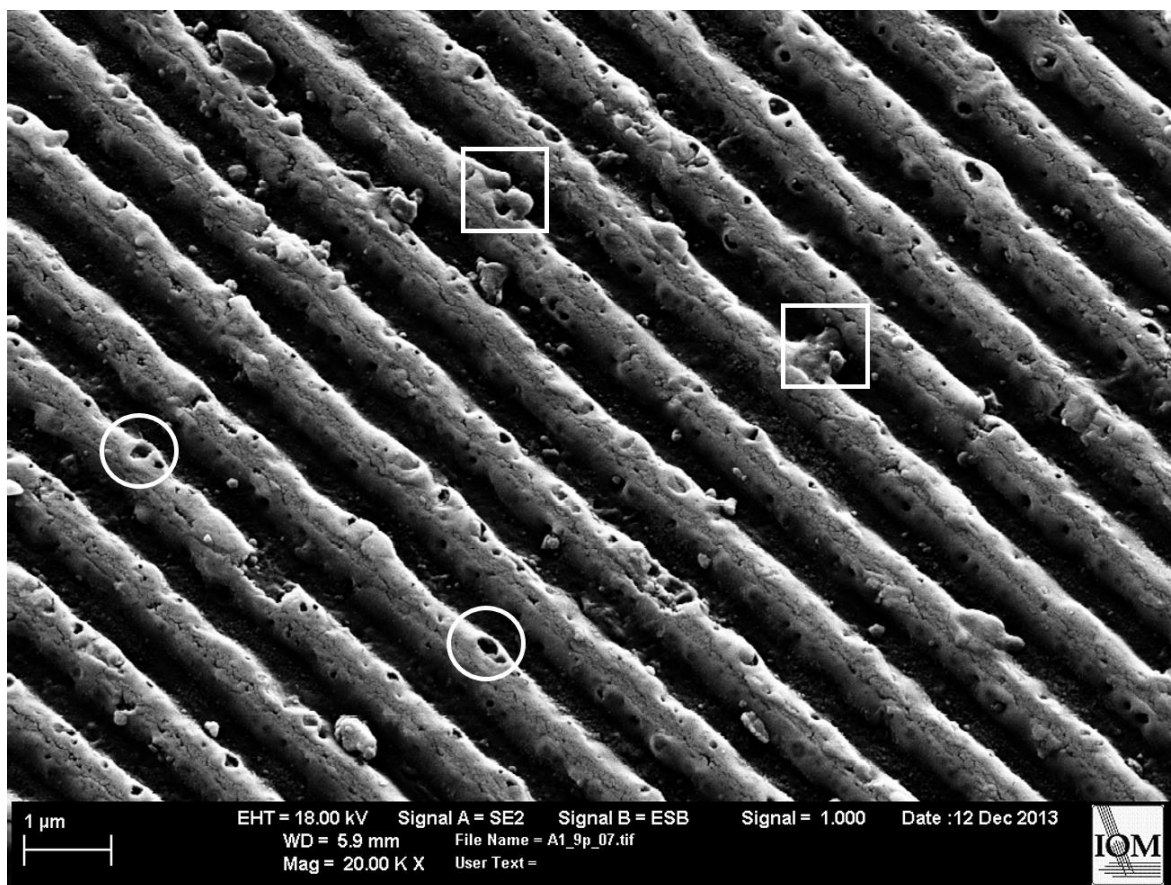
**46. ábra** EDX-el mért vonal menti elemeloszlás, 300 nm vastag  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film.

( $p=1\ \mu\text{m}$ ,  $F=260\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 10 impulzus)

A fenti ábrán jól kivehető a filmet alkotó alumínium és a hordozót alkotó szilícium beütésszámának (és koncentrációjának) térbeli periodicitása, melyek láthatóan egymás komplementerei. Azaz, ahol az alumíniumnak maximuma van, ott a szilíciumnak minimuma, és fordítva, tehát a rácsvonalakat a film anyaga alkotja. Látható, hogy a *Si* beütésszáma igen magas az *Al* maximumaiban is, mely az EDX mintavételezés természetéből fakad. A mintavételezési térfogat közelítőleg csepp alakú, melynek mélysége  $\sim 1\ \mu\text{m}$ , a vizsgált anyagtól függően [82], így a 300 nm vastag film alatt elhelyezkedő hordozótól származó jel a rácsvonalakban is szignifikáns marad. Az *Al* minimumaiban sem nulla annak beütésszáma, ez arra utal, hogy a film anyaga nem távozott el maradéktalanul. Az oxigén mind a hordozóban, mind a filmben megtalálható és követi az *Al* modulációját. A szén jele a minta természetes széntartalmából, továbbá a LIBWE eljárás során, az oldatból kivált majd a kezelt felszínre beépülő széntől származhat [66,67]. Az *Au* jele a mintát borító néhány nm vastagság arany filmtől származik.



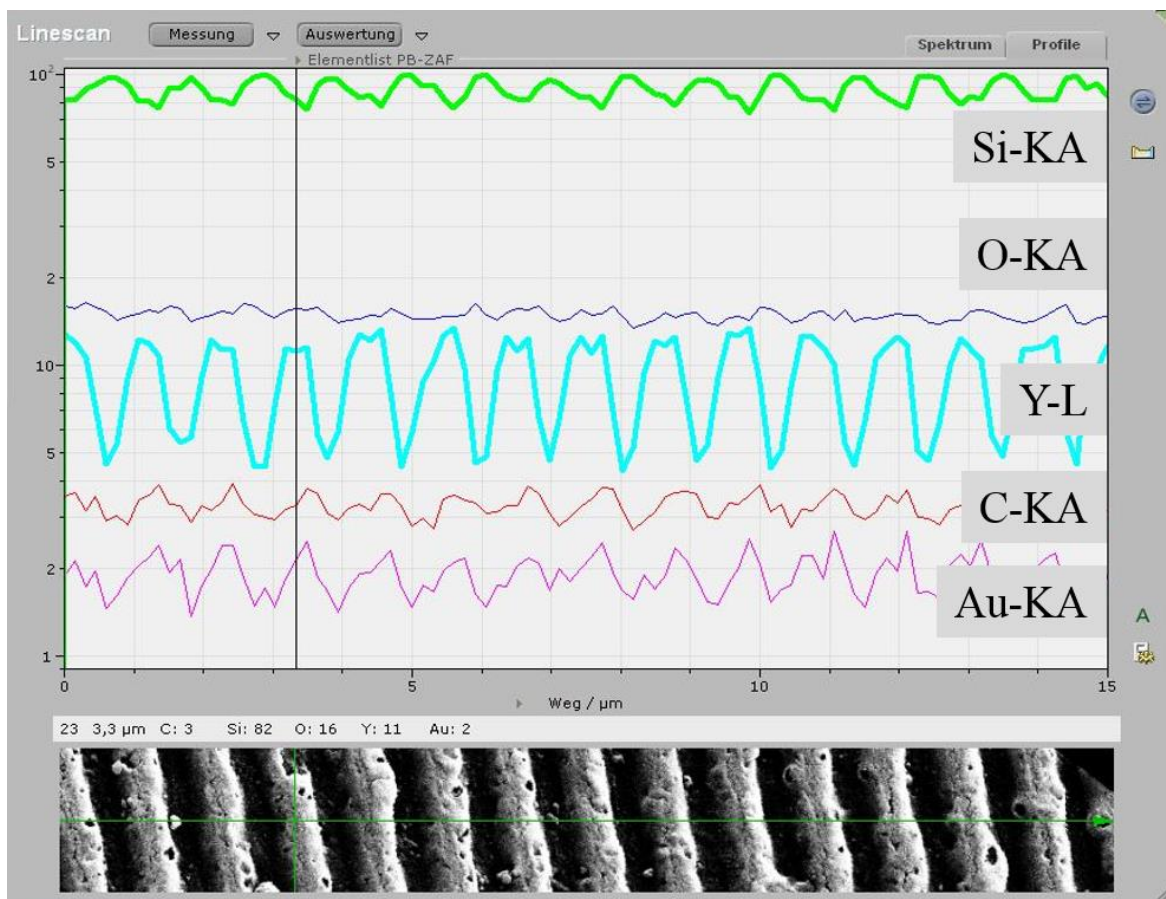
A fentiekhez hasonlóan, a 200 nm vastag  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmben kialakított 190 nm átlagos modulációs mélységű rács (40. ábra AFM kép) SEM képe és az EDX mérés eredménye látható a 47. és 48. ábrákon.



**47. ábra** A 200 nm vastag  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmben kialakított rácsvonalak SEM képe.

( $p=1\ \mu\text{m}$ ,  $F=260\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 8 impulzus)

Az ittrium-oxid filmben kialakított legmélyebb rács vonalai között lényegesen kevesebb visszafagyott anyag található, mint a hasonló kondíciókkal bíró  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rács esetén (47. ábra), valamint keresztirányú mikrorepedések sem figyelhetők meg. Ugyanakkor  $\approx 50\text{-}100\ \text{nm}$  karakterisztikus méretű lyukak/üregek (fehér körök) borítják a rácsvonalakat, amihez hasonló az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rácsokon egyáltalán nem találhatóak meg. Ez valószínűleg az  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nál nagyobb porózusságára utal. A rács AFM képén (40. ábra) is látható oldalirányú dudorok (fehér négyzetek) itt is felismerhetők.



48. ábra EDX-el mért vonal menti elemeloszlás, 200 nm vastag  $Y_2O_3$  film.

( $p=1\ \mu\text{m}$ ,  $F=260\ \text{mJ/cm}^2$ , 8 impulzus)

Anyagi összetétel tekintetében az  $Al_2O_3$  rácsokhoz hasonló eredményt kaptam: a rácsvonalakban az ittrium koncentrációja magasabb, mint a völgyekben, ahol az  $Si$  beütésszámának van maximuma. Az oxigén jele itt közel állandó, nem követi az ittrium modulációját.

A többi vizsgált elem beütésszáma hasonlóan alakult, mint az  $Al_2O_3$  filmben kialakított rács esetén.

A fenti mérések – az azon túl, hogy olyan részletekkel szolgálnak a kialakított rácsokkal kapcsolatban, melyek az AFM-es felületvizsgálattal nem láthatóak – megerősítették a profilométeres és AFM-es mérésekből levont azon következtetéseket, miszerint a nagy modulációs mélységű rácsok teljes kiterjedésükben a vékonyrétegben vannak, és a hordozó anyaga nem maródott az eljárás hatására.

#### V.2.4.b. AFM adatok analízise

A kialakított rácscok minőségének összehasonlítására kvantitatív analízist végeztem el az AFM képek alapján. Egy lézeres (vagy más) eljárással kezelt felszín minősége általában jellemezhető az érdességi paraméterrel (Roughness Average - Ra), mely (13) definíció szerint az adott terület átlagmagasságától való eltérések átlaga.

$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^N |z(x_k, y_l)| \quad (13)$$

Ahol  $z$  az  $(x_k, y_l)$  koordinátájú pontban az átlagmagasságtól számított magasság;  $k$  és  $l$  a kép sor és oszlopindexei, melyek 1 és  $M$ , illetve 1 és  $N$  között futnak.

Az érdesség kiszámítását Fourier-szűrővel összekapcsolva, a felület hullámosságára (Waviness - Wa) [75] nézve jutunk számszerű információhoz. Ekkor az AFM képben tárolt magassági információt Fourier-szűrve a rácспериódus kétszereséhez tartozó cut-off frekvenciánál, majd a szűrt adatok alapján érdességet számítva kapjuk meg a hullámosságot (Wa).

Ugyanakkor a hullámossági paraméter - a Fourier szűrés miatt – nem jellemzi a rácsvonalak szabálytalanságait, az ideális egyenes vonaltól való eltéréseket, melyek megfigyelhetők például a 40. ábrán ( $Y_2O_3$ ). Ezen szabálytalanságok jellemzésére bevezettem egy új paramétert, a rácsvonal szabálytalansági faktort (groove irregularity factor), melyet az érdességi paraméter segítségével a következőképpen definiáltam. Meghatároztam a rácsvonalak vonal menti érdességét a modulációs mélység felénél vett pozícióban, majd ezek átlagát elosztottam az adott területhez (AFM kép) tartozó átlagos modulációs mélységgel. A modulációs mélységgel történő normálás szükséges, mivel adott mértékű szabálytalanság elhanyagolható, ha az számértékileg sokkal kisebb a modulációhoz viszonyítva. Másképp megfogalmazva, a rácsvonalak deviációi és a moduláció mélységének aránya számít. Az eredményeket a 3. táblázat összegzi.

periódus [nm]	film anyaga	filmvastagság [nm]	F [mJ/cm <sup>2</sup> ]	impulzusok száma	modulációs mélység (átl) [nm]	Wa [nm]	szabálytalan- sági faktor
	SiO <sub>2</sub> bulk	-	390	75	265	2,81	0,026
1010	SiO <sub>2</sub>	200	375	30	100	2,32	0,083
		800	315	100	320	4,79	0,071
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	260	3	18,5	0,61	0,227
		1000	250	10	16,5	1,08	0,170
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	260	8	190	9,23	0,136
470	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	260	8	8,5	0,54	0,211
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	260	3	15	4,63	0,790

### 3. táblázat A vizsgált rácsok kvantitatív analízisének eredményei.

A Wa 10 nm alatti a bemutatott rácsok esetében, amely [75] alapján azonos nagyságrendbe esik az ömlesztett kvarc tömbanyagban elérhető legenyhébb hullámossággal (1-10 nm). Ez a tömbanyag esetében nem meglepő, a filmek esetében minden bizonnyal a relatíve kevés (<10) impulzussal történt maratás következménye.

Legkisebb a szabálytalansági faktor a tömbanyagba készített referencia esetében, ennél valamivel nagyobbak az SiO<sub>2</sub> filmeknél mért értékek, viszont nagyságrendi növekedés tapasztalható az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmek esetében. A p=470 nm periódus beállításával kialakított szemcsés és szabálytalan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> struktúrához (42. ábra) tartozó érték a legnagyobb, mely jól egyezik az első benyomással, ami az olvasóban kialakul az AFM topográfiákat szemlélve.

A három féle film TWIN-LIBWE technikával történő mikrostruktrúrálása során levont legfontosabb konklúziók a következők. Az SiO<sub>2</sub> film maratási küszöb energiasűrűsége megegyezik a tömbi anyagnál tapasztalt 285 mJ/cm<sup>2</sup>-el, míg az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ill. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmek esetében 240 és 220 mJ/cm<sup>2</sup> értéknek adódott. Csökkentve az impulzusenergiát 200 mJ/cm<sup>2</sup>-re, a vizsgált impulzusszám tartományban anyageltávolítás nem figyelhető meg egyik film esetében sem.

A hordozóéval azonos anyagi összetételű SiO<sub>2</sub> film maratása nagyon hasonlóan megy végbe, mint tömbi SiO<sub>2</sub> céltárgy esetén. Széles energiasűrűség (285-585 mJ/cm<sup>2</sup>) és impulzus szám (1-150) tartományban készíthetők magas minőségű rácsok, melyek modulációs mélysége így több száz nanométeres skálán kontrollálható. Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmekre vonatkozó optimális maratási paramétertartomány jelentősen szűkebb, így a

vonalmélység skálázhatósága is sokkal nehezebb. A legjobb eredmény valamivel maradási küszöb felett (250-260 mJ/cm<sup>2</sup>) és néhány (1-10) impulzussal érhető el.

#### **V.2.4.c. Ellipszometriai mérések**

Joggal merül fel a kérdés: mi állhat a tapasztalt viselkedés hátterében? A filmek optikai tulajdonságainak megállapítására spektroszkópiai ellipszometriai méréseket végeztem azok eredeti (megmunkálatlan) felszínén. Mivel a LIBWE eljárás során a megmunkáló lézerimpulzusnak jó hatásfokkal át kell haladnia a céltárgyon, a kísérleti tapasztalatok magyarázatához elsősorban a céltárgy abszorpciójának ismerete szükséges 266 nm-es hullámhosszon.

A mérések egy Semilab Sopra GES-5E forgó polarizátoros ellipszométerrel készültek, 245-1000 nm spektrális tartományban, a beesési szög 52° és 62° között változtatva. Az illesztések egy három fázisú modell (ömlesztett kvarc hordozó, film, és környezet) hangolásával történtek. A kvarc törésmutatója Sellmeier diszperziós relációval lett leírva, míg a filmek gyenge abszorpciója Lorentz oszcillátorok implementálásával lett modellezve. A mérések elvégzése és kiértékelése Farkas Balázs segítségével valósult meg.

Az ömlesztett kvarc hordozó – az elvárásoknak megfelelően – nem mutatott abszorpciót az adott hullámhosszon, és minden optikai tulajdonságában kiválóan egyezett a modellben használt fused silica-val. A hordozóval minden tekintetben azonos eredmény született az SiO<sub>2</sub> filmek vizsgálata során: a felvitt filmek optikai tulajdonságai egyeztek a hordozóéval. Ez részben megmagyarázza a maratás során tapasztalt identikus viselkedést a hordozóval.

Ezzel ellentétben gyenge, de egyértelmű abszorpció volt kimutatható az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmek vizsgálata során. Az abszorpciós koefficiens ( $\alpha$ ) néhány száz cm<sup>-1</sup>-nek adódott, amelyből következő (réteg által) elnyelt energiahányad minden esetben 1% alatti, a beérkező impulzusenergiához képest (4. táblázat).

film anyaga	törésmutató		$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]
	irodalmi	mért	mért
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	1,71	208,34
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,13	1,84	0

**4. táblázat** A vizsgált filmek ellipszométeres mérésének eredményei.

Az Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film mért törésmutatója az irodalmi (tömbanyagra vonatkozó) értéknél kisebbnek adódott, ugyanakkor abszorpció nem volt kimutatható. A tömbanyagnál kisebb törésmutató utalhat a film porozitására.

### V.2.5. Diszkusszió

Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmek gyenge abszorpciója, akárcsak a tömbanyagok esetén, okozhatja azok inkubációját [68], amire utaló jel a folyadékos maratása során tapasztalt ugrásszerű modulációs mélység növekedés, az egymást követő impulzusok hatására (38. és 41. ábra). Ezzel párhuzamban a rácskészítés is nehézkesebbnek bizonyult a beszűkült optimális paraméterter miatt.

A LIBWE a lézerimpulzus abszorberben való elnyelődése után, hődiffúzióval, a céltárgy drasztikus melegedésével, lágyulásával, olvadásával és elforrásával járó folyamat [57,58,66]. A kialakuló nagy nyomású buborékok mechanikai hatásai [69,72] és a fent felsorolt jelenségek a kezelt felület szennyeződéséhez vezetnek a maratás során, melyek megváltoztatják a folyadék-szilárd határfelület fizikai/optikai/kémiai tulajdonságait.

Ebből következően az abszorpción túl, a filmek számos fizikai jellemzője játszik fontos szerepet azok LIBWE kezelése során. Ilyenek a filmek fajhője, hődiffúziós tulajdonsága, hőtágulása, és vélhetően azok keménysége és porozitása.

A kétkomponensű céltárgy esetében, a mechanikai hatások hangsúlyosabb szerepet játszanak, mint az egykomponensű, robosztus tömbanyag esetében. A film felmelegedése során tágul, mind laterálisan, mind a felület normálisával megegyező irányban. Ez mechanikai feszültséget indukál a filmben és hordozó-film határfelületén, ami közreműködhet a film repedezésében, illetve a hordozóhoz való tapadásának csökkenésében.

Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  filmek pontos anyagi paramétereinek ismeretében lehetőség nyílhatna a kísérleti tapasztalatok mélyebb magyarázatára. Sajnos az irodalomban fellelhető adatok (fajhő, hővezetési tényező, olvadás- és forráspont, olvadás- és forráshő, sűrűség) csak részben állnak rendelkezésre, és legtöbbször kizárólag szobahőmérsékletre, illetve néhány diszkrét hőmérsékletre vonatkoznak. Továbbá azok nem az adott anyag film állapotára, hanem tömbi állapotára vonatkoznak, melyek eltérhetnek.

A fenti hatások vélhetően együttesen állnak a kísérletekben tapasztalt viselkedés hátterében. Azok kivizsgálása és diszkussziója túlmutatott eredeti célkitűzésemen, mely szerint széles hullámhossztartományban átlátszó filmekben, a rácsok kialakítására vonatkozó optimális paramétertartományt megtaláljam, és lehetőleg a fény becsatolására is alkalmas szubmikrométeres periódusú rácsokat készítek.

## **2. tézispont.**

**Elsőként készítettem TWIN-LIBWE technikával ömlesztett kvarc hordozóra felvitt optikai vékonyrétegekbe ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) mikrométeres illetve fél mikrométeres periódusú rácsokat. Megállapítottam, hogy az  $\text{SiO}_2$  film küszöb energiasűrűsége megegyezik a tömbi  $\text{SiO}_2$ -re korábban mért  $285 \text{ mJ/cm}^2$ -el, és e rácsok modulációs mélysége a tömbanyaghoz hasonlóan, széles intervallumban skálázható a készítési paraméterekkel. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vékonyrétegek maratási küszöbét  $240$  és  $220 \text{ mJ/cm}^2$ -nek mértem és az optimális megmunkálási tartomány jelentősen szűkebb, mint ömlesztett kvarc illetve az  $\text{SiO}_2$  film esetén, melynek következtében a modulációs mélység kevésbé skálázható a készítési paraméterekkel.**

**Demonstráltam, hogy a TWIN-LIBWE-vel készíthetők olyan rácsok, melyek alkalmasak a fény becsatolására hullámvezető rétegbe [T2].**

### **V.3. Mikrométeres és szubmikrométeres periódusú reflexiós rácsok előállítása ón tömbanyagban olvasztásos lenyomatkészítéssel**

Az 1.2.2.b fejezetben leírtak alapján a fémekben lézeres ablációval létrehozható periodikus struktúrák felbontása és minősége, elsősorban a fémek jó hővezetési tulajdonságának következtében erősen korlátozott. Ugyanakkor felmerül az igény olyan mikrométeres, illetve szubmikrométeres periódusú, fém tömbanyagban kialakított reflexiós rácsokra, melyeket viszonylag egyszerű módon lehet előállítani. Mivel ömlesztett kvarcban egy lépésben alakíthatóak ki jó minőségű, nagy keménységű és ellenálló transzmissziós rácsok, melyek modulációja széles tartományban skálázható, igyekeztem olyan „mester-replika” eljárást találni, melynek segítségével a kvarcra csok felületi struktúrája átvihető fém tömbanyag felületére. Egy tömbanyagban kialakított reflexiós rács lézer indukált roncsolási küszöbe magasabb, mint egy fém filmben kialakított rácsé, ha a kivilágító IR impulzus hossza  $>100$  ps [93]. A tömbanyag hatékonyabban vezeti el a hőt, mint egy néhány tíz nanométer vastag film.

Célom megvalósításához egy, az ón megolvasztásával járó lenyomatkészítési eljárást alkalmaztam, mely leginkább a [23,29] referenciában közölt direkt lenyomatkészítéshez hasonlítható, lényeges különbség azonban, hogy fém filmekbe vitték át a mester mintázatát, nem pedig tömbi fémbe. Az ömlesztett kvarc olvadáspontja  $1665^{\circ}\text{C}$ , míg az ón olvadáspontja csupán  $230^{\circ}\text{C}$  [94], így a kvarc könnyedén ellenáll az olvadt ónnal való érintkezésnek.

#### **V.3.1. Mesterrácsok készítése**

Ebben a fejezetben a tömbi ónban (Sn), mikro-és szubmikrométeres periódusú rácsok kialakítására alkalmas kétlépéses módszerrel elért eredményeimet mutatom be. Az első lépésben TWIN-LIBWE technikával ömlesztett kvarcban készítettem különböző periodicitású (mester) rácsokat, második lépésben azok felületi struktúrájának komplementerét másoltam át ónba, egy általam olvasztásos lenyomatkészítésnek (melt-imprint technique) nevezett eljárással.

Az első lépésben végrehajtott rácskészítéshez használt kísérleti elrendezés részletes ismertetése a IV. fejezetben található. Az ömlesztett kvarc céltárgyak megmunkálása során az átlagos energiasűrűséget  $285$  és  $400\text{ mJ/cm}^2$  között változtattam, míg az impulzusok száma  $10$  és  $150$  között mozgott. Az öt különböző rácsperiódust ( $p=266, 505, 1045, 2120$  és

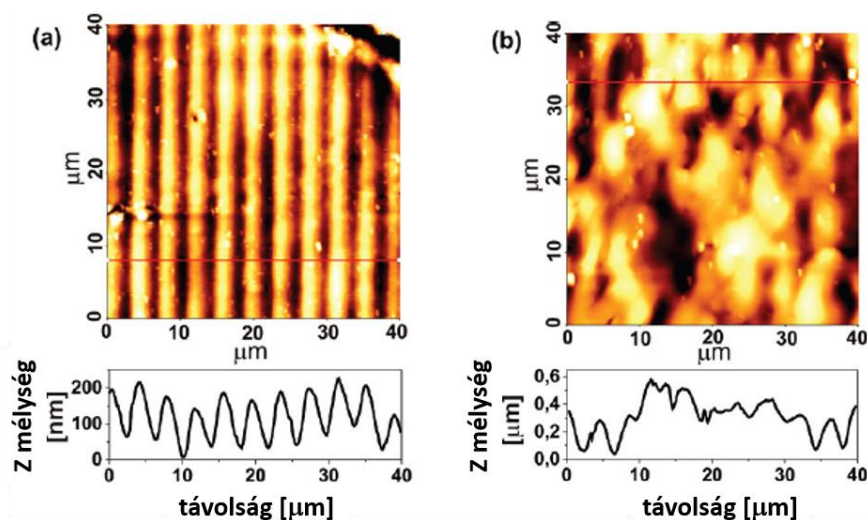


3710 nm) az interferáló nyalábok beesési szögének ( $\theta=30^\circ, 15,3^\circ, 7,3^\circ, 3,6^\circ, 2,05^\circ$ ) beállításával biztosítottam.

Az olvasztásos lenyomatkészítés előtt kontroll kísérletet végeztem, annak bemutatására, hogy lehetséges-e mikron ill mikron alatti periódusú rácsokat létrehozni ón tömbanyagban, UV ( $\lambda=266$  nm) nanoszekundumos ablációval.

### V.3.2. Ón tömbanyag nanoszekundumos ablációja

A kísérlet célja annak demonstrálása, hogy a rendelkezésre álló lézerrel egy lépésben lehet-e, ha igen milyen feltételekkel mikro- és szubmikrométeres felbontású struktúrákat létrehozni. A kísérleti elrendezésben a céltárgyként egy ón lapot használva, számos periódust (505, 1055, 2115 és 3710 nm) beállítva próbáltam az energiasűrűséget és impulzusok számát változtatva periodikus mintázatot kialakítani. Az ón ablációs küszöbét  $F=340$  mJ/cm<sup>2</sup>-nek mértem, míg értékelhető vonalas struktúra csupán ettől alig nagyobb  $F=380$  mJ/cm<sup>2</sup> érték közelében alakult ki, szigorúan egy impulzus hatására (49/a. ábra) és kizárólag a legnagyobb (3710 nm) periódus esetében. Az előbbivel azonos energiájú második impulzus lerombolta az első impulzussal keletkezett rácsstruktúrát (49/b. ábra). A jelenség hátterében vélhetően az ón magas hődiffúziós tulajdonsága áll; az ónra kiszámolt hődiffúziós hossz  $\approx 1$   $\mu$ m, amely a vizsgált rácsperiódussal azonos nagyságrendbe esik.



**49. ábra** Ón tömbanyagban nanoszekundumos lézeres ablációval kialakított rácsok AFM képei: (a) 1 impulzus és (b) 2 impulzus  
( $p=3710$  nm;  $F=380$  mJ/cm<sup>2</sup>)

Az egy impulzussal kialakítható rács modulációs mélysége 100 nm körüli és a felszín erősen hullámos. A fenti kísérlet alapján igen nehézkes nanoszekundumos ablációval, ón

tömbanyagban jó minőségű néhány  $\mu\text{m}$  periódusú rácsokat készíteni; a  $\mu\text{m}$  alatti periódusok esetén pedig nem lehetséges.

### **V.3.3. Olvasztásos lenyomatkészítés**

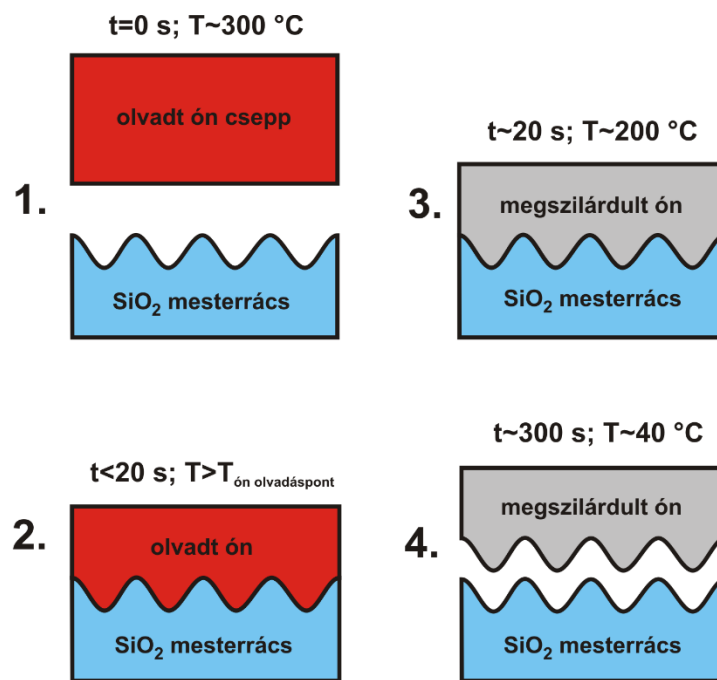
A lenyomatkészítés során a TWIN-LIBWE eljárással kialakított periodikus mintázatok ónba történő átmásolásának kísérleti vizsgálatát hajtottam végre. Az olvasztásos lenyomatkészítés során mind a mesterrács, mind az ón darab egymástól szeparáltan, egy-egy (2 mm vastagságú, 5 cm x 10 cm területű) acéllapon elhelyezve, az ón olvadáspontja ( $\approx 230^\circ\text{C}$ ) fölé lett hevítve. A melegítés egy elektromos melegítőlap segítségével, normál nyomású levegőn történt.

Az ón olvadását követően, annak felületén néhány másodperc alatt kialakult egy barnás színű szennyezett réteg, mely valószínűleg a tömbanyagban található, az olvadás miatt felszínre kerülő szennyeződéseknek tulajdonítható. Ez a réteg megakadályozta a struktúrák hatékony átmásolódását. Egy egyszerű, gyors és jól reprodukálható, és némi kezűgyességet igénylő módszerrel sikerült megszabadulni az nem kívánatos rétegtől. Megfigyeltem, hogy az olvadt és szennyezett réteggel borított ón csepp, az acéllap kb. 30 fokos döntésének következtében, azon végig gördülve, a réteg anyaga a laphoz tapad és egy tiszta óncsepp marad vissza. Ezen a tiszta óncseppen már nem képződött újra a réteg. Az acéllap felületének érdesítése (a csepp haladási irányára merőleges irányú karcolatok létrehozása) elősegíti a nem kívánatos réteg eltávolítását.

Az így keletkezett, szennyeződésektől mentes cseppet a szintén felhevített mesterrácsokat tartalmazó ömlesztett kvarclapra helyeztem és azokat együtt eltávolítottam a főzőlapról. Körülbelül 5 perces lehülési időt követően a megszilárdult ón leválasztható a kvarclapról: legtöbb esetben a kvarclap és az ón eltérő hőtágulásának következtében külső behatás nélkül, esetenként némi külső erőt alkalmazva.

Fontos kiemelni, hogy a [23,27,29] referenciákban leírt direkt lenyomatkészítési eljárásoktól eltérően, én nem alkalmaztam  $\approx\text{MPa}$  nagyságrendű nyomást a mester és az olvadt fém között. Az olvadt ónt csupán annak súlyából származó nyomóerő kényszerítette a kvarc felületére.

Az 50. ábrán látható a lenyomatkészítés folyamatábrája: a képek felett az egyes különböző fázisokat jellemző, az egyesítéstől eltelt időhöz tartozó közös hőmérséklet van feltüntetve. A hőmérsékletet egy ellenállás hőmérővel, a kvarclap-ón határfelületén mértem meg.

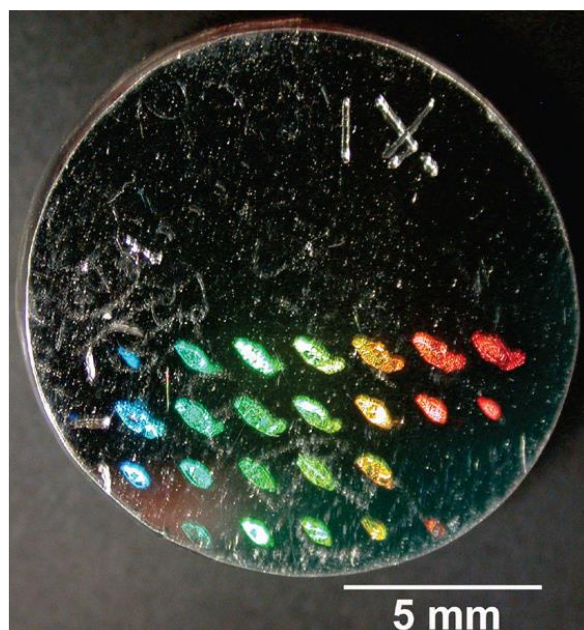


50. ábra Az olvasztásos lenyomatkészítés sémája

Itt fontos megjegyezni, hogy a lehülés során a kvarclap a jelentős hőtágulásának következtében ébredő mechanikai feszültség miatt gyakran megrepedt és ezzel lehetetlenné vált a minta további felhasználása. Ezért az  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  felületű kvarclapokon megfelelően pozícionált sorozatokat létrehozva, majd minden lapot – a rácsozott területeket megkímélve – két egyenlő részre vágva, azok hasadása megelőzhetővé vált. Ez nyilvánvalóan fontos elvárás, hiszen nagyszámú kísérlet elvégzésekor alapvető követelmény az adott mester struktúra többszöri felhasználhatósága.

Előfordult, hogy a kvarcrácsok a szétválasztás után lokálisan (főként a rácsvonalak között) tartalmaztak rátapadt ónt, melyet hidrogén klorid fürdőben végrehajtott ultrahangos mosással könnyedén eltávolítottam, így a kvarclapot használhattam további kísérletekben.

Adott periódus esetén a lézerparamétereket úgy változtattam, hogy a létrehozott mesterrácsok modulációs mélysége a lehetőleg széles intervallumot lefedjen. Tehát legyenek néhány, néhány tíz és, – ha lehetséges – néhány száz nanométeres modulációs mélységű rácscok is egy perióduson belül. Az alábbi fotón (51. ábra) példaként egy több folsorozatot tartalmazó replika látható,  $p=1045 \text{ nm}$  rácspériódus esetén. A feltüntetett replika még egy, a méret csökkentés előtti ( $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ) kvarclap felhasználásával keletkezett.



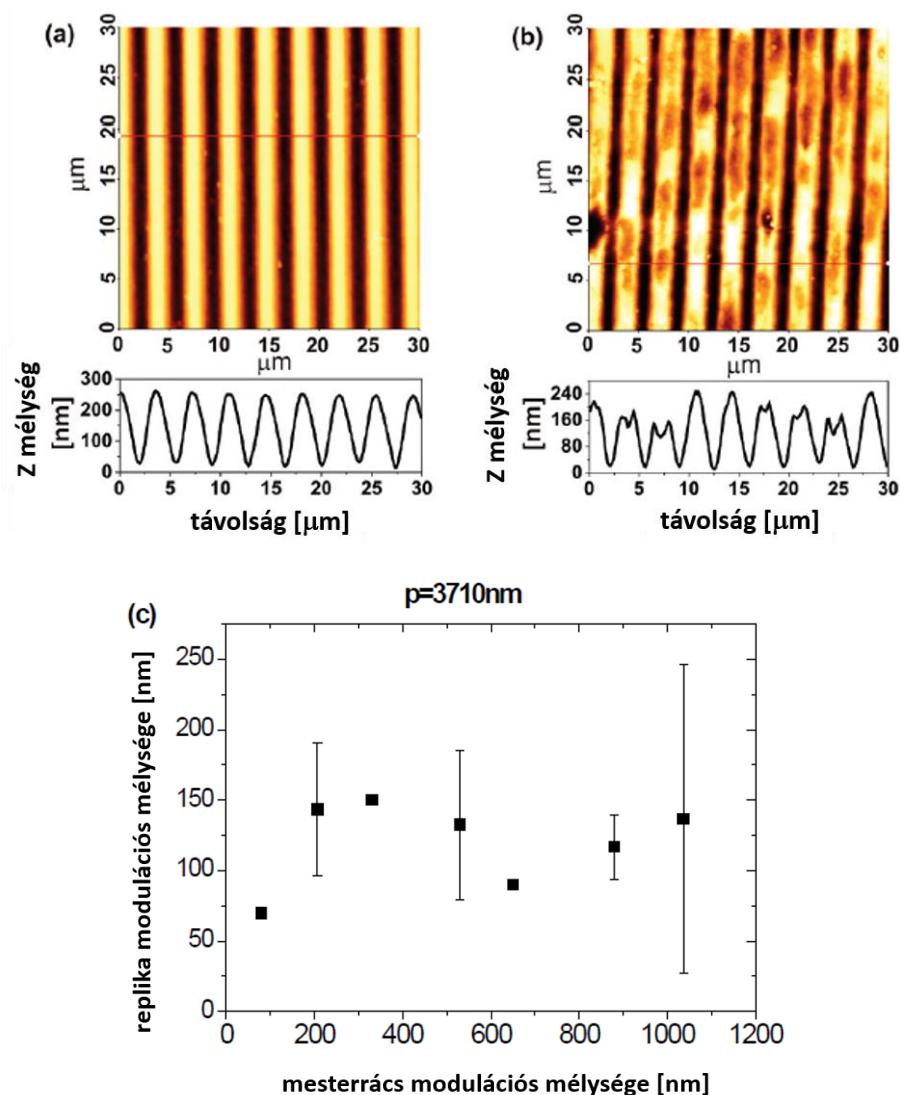
**51. ábra** Egy ön replikáról készült fotó ( $p=1045\text{ nm}$ ). A mesterrács paraméterei: soronként állandó energiasűrűség ( $400\text{-}290\text{ mJ/cm}^2$ ) és oszloponként változó impulzusszám ( $10\text{-}150\text{ pulses}$ )

A felületen látható karcok és sérülések a minta kezelése (főleg ki- és becsomagolása) során keletkeztek, ami jól mutatja az ön replikák sérülékenységet. Ellenállóságuk minden bizonnyal megnövelhető alkalmasan választott polimer vagy dielektrikum védőréteggel való bevonással.

### V.3.4. Eredmények

Az olvasztásos lenyomatkészítéssel létrehozott felületi struktúrák mikroszkópikus skálán történő karakterizálásához összevettem a mesterrácsok és a hozzá tartozó replikák AFM-es topográfiáit, ügyelve arra, hogy adott foltok esetén a mester és replika foltok azonos területeit vizsgáljam. Ez az AFM mintatartójának mikrométercsavarral ellátott eltolója segítségével kivitelezhető volt, mindig szem előtt tartva, hogy a replika folt az eredeti foltok tükörképe. Ez az I. fejezetben leírtak alapján elengedhetetlen a felületek korrekt összehasonlításához, hiszen a mesterrácsok modulációs mélysége erősen függ a térkoordinátáktól.

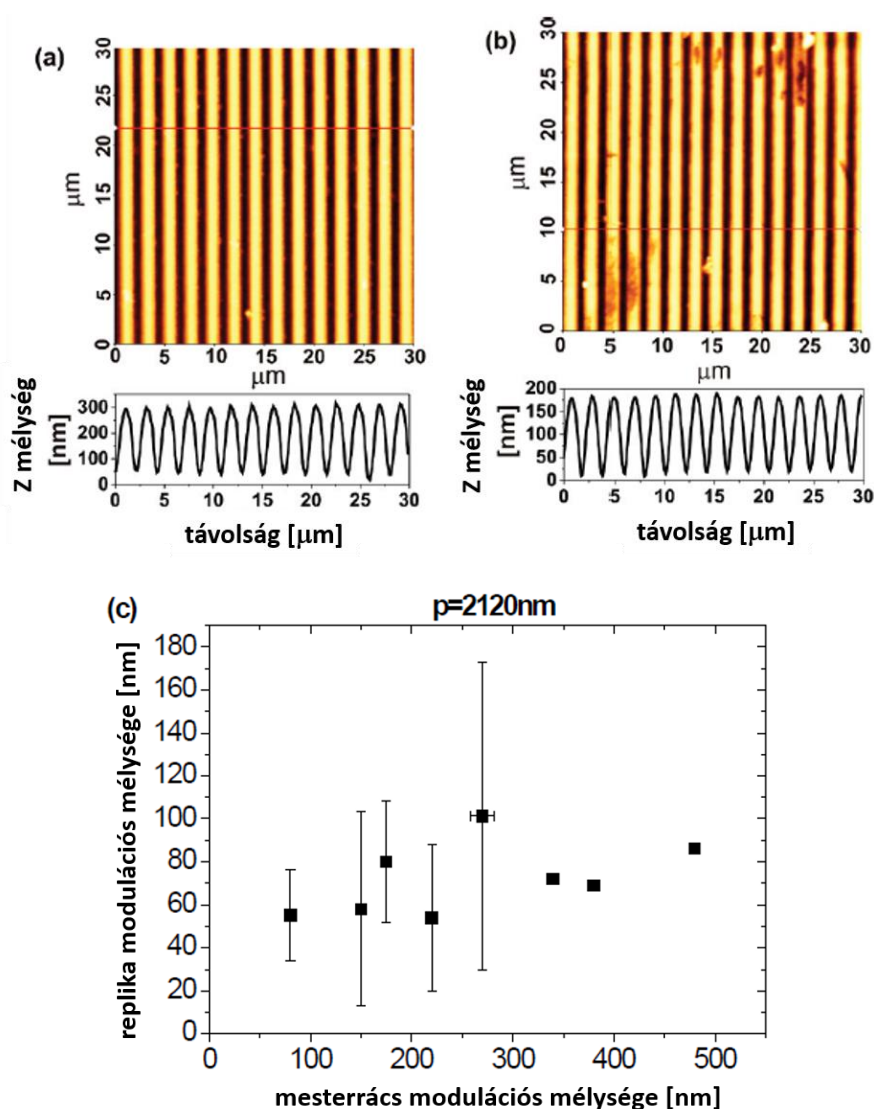
Az 52. ábrán feltüntettem a  $p=3710\text{ nm}$  rácsperiódushoz tartozó mester (a) és replika (b) felületek AFM topográfiáit, valamint a lenyomatkészítés kvantitatív eredményeit összefoglaló grafikont (c), melyen a mesterrács modulációs mélységének függvényében ábrázoltam a replikák modulációs mélységét. Az AFM képpár kiválasztása során igyekeztem kiragadni a sokaságból az adott periódushoz tartozó, tipikusan jellemző felületi struktúrákat. Azonos konvenciót alkalmaztam a további rácsperiódusoknál közölt ábrák esetében is.



**52. ábra** AFM képek a mesterrácsról (a) és az arról készített replikáról (b), valamint a replikák modulációs mélységei a mester modulációs mélységének függvényében (c);  $p=3710\text{ nm}$

A  $p=3710\text{ nm}$  periódus esetében a mesterrácsok minősége kiváló, modulációs mélységük skálázható a 0-2000 nm tartományban. A replikák vonalainak felső része jellemzően hiányzik, aminek következtében a moduláció nem egyenletes. Ennek oka lehet azok szétválasztás folyamán bekövetkezett letöredezése, vagy az olvadt fém nem megfelelő illeszkedése a mesterrács felszínéhez. Utóbbi eredhet mesterrács völgyeiben rekedt levegő jelenlétéből, ami megakadályozza a kvarcrács és az olvadt fém tökéletes érintkezését. Az 52/c ábrán látható statisztikából az látható, hogy a replikák modulációs mélysége közel állandó (átlagosan 122 nm), függetlenül a mesterrács modulációs mélységétől. Az  $\approx 1100\text{ nm}$  feletti modulációhoz tartozó lenyomatok minősége drasztikusan lecsökkent, a felület súlyos szabálytalanságokat mutatott, vonalas struktúra csak helyenként volt felismerhető.

A  $p=2120$  nm rácспериódus esetében elért eredményeket az 53. ábra illusztrálja.

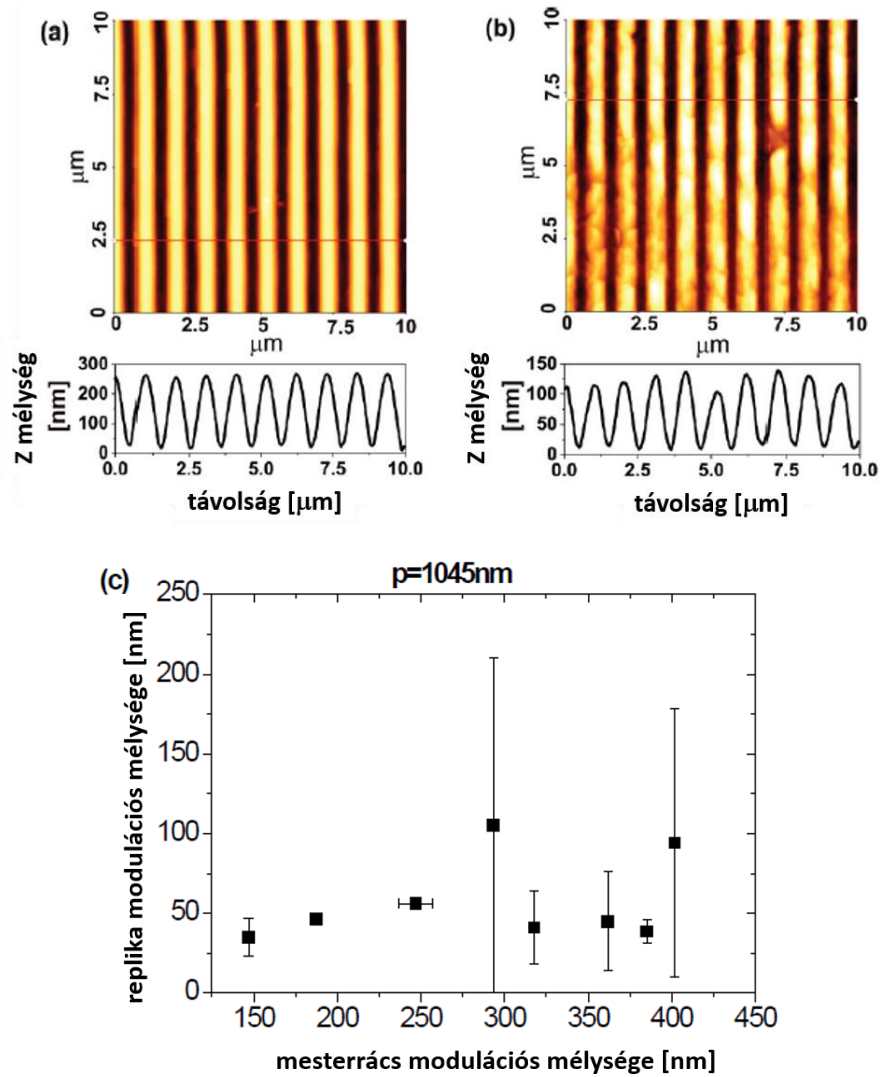


**53. ábra** AFM képek a mesterrácsról (a) és az arról készített replikáról (b), valamint a replikák modulációs mélységei a mester modulációs mélységének függvényében (c);  $p=2120$  nm

A rácsvonalak torzulása itt is megfigyelhető (53/b ábra), de azok szkennelt területéhez viszonyított aránya általában kisebb, mint a  $p=3710$  nm esetében. Az átlagos modulációs mélység 70 nm körüli a mesterrácsok modulációjának 75-500 nm-es tartományában. Az 500 nm-nél mélyebb mesterstruktúrákhoz tartozó lenyomatok felülete drasztikusan csökken, rácstruktúra csak helyenként alakult ki.

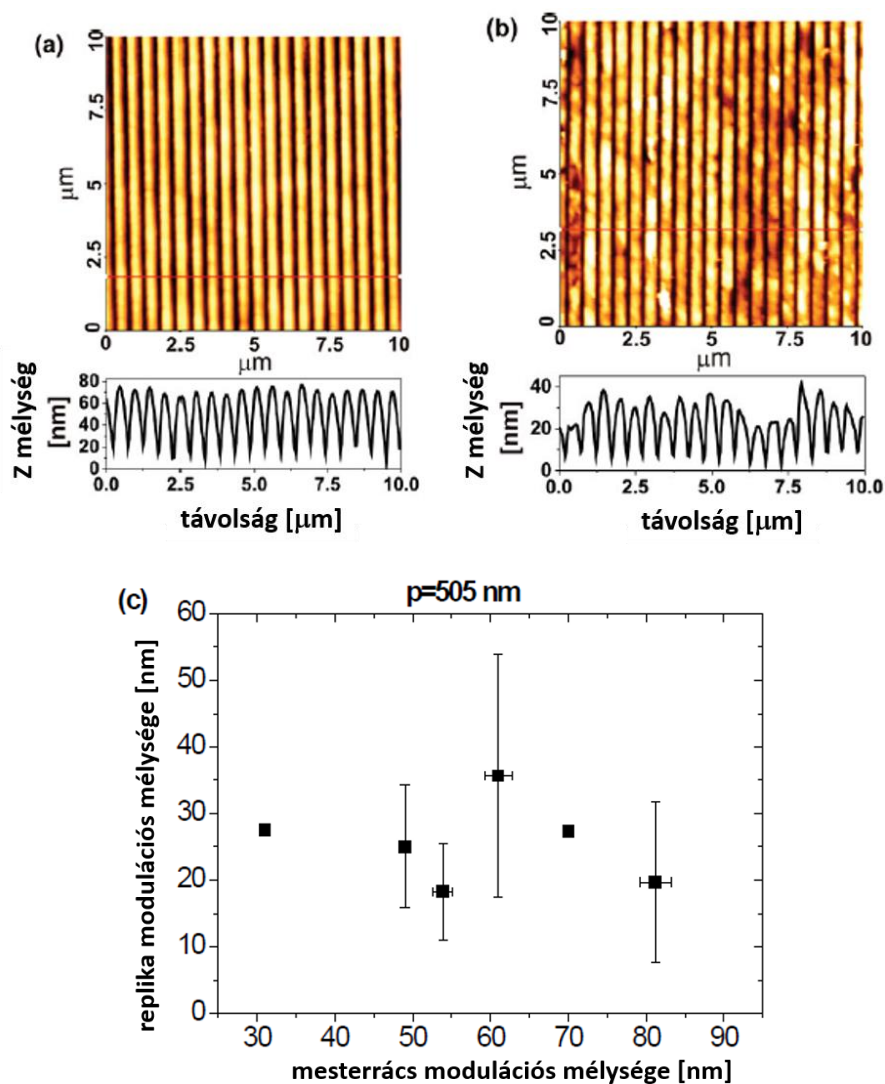
A  $p=1045$  nm rácспериódus esetében a kvarcra csok elérhető modulációs mélysége 450 nm körüli (lásd V.1. fejezet), a lenyomatkészítéssel elért eredményeket az 54. ábra foglalja össze. A nagyobb periódusokhoz hasonlóan, itt is megfigyelhető a lenyomatokon kialakult rácsvonalak degradációja (54/b ábra) a mesterrácsához képest.





**54. ábra** AFM képek a mesterrácsról (a) és az arról készített replikáról (b), valamint a replikák modulációs mélységei a mester modulációs mélységének függvényében (c);  $p=1045$  nm A (b) kép a 51. ábrán a 3. sor, 2. oszlopban található foltról készült.  $F=310$  mJ/cm<sup>2</sup>; 20 impulzus.

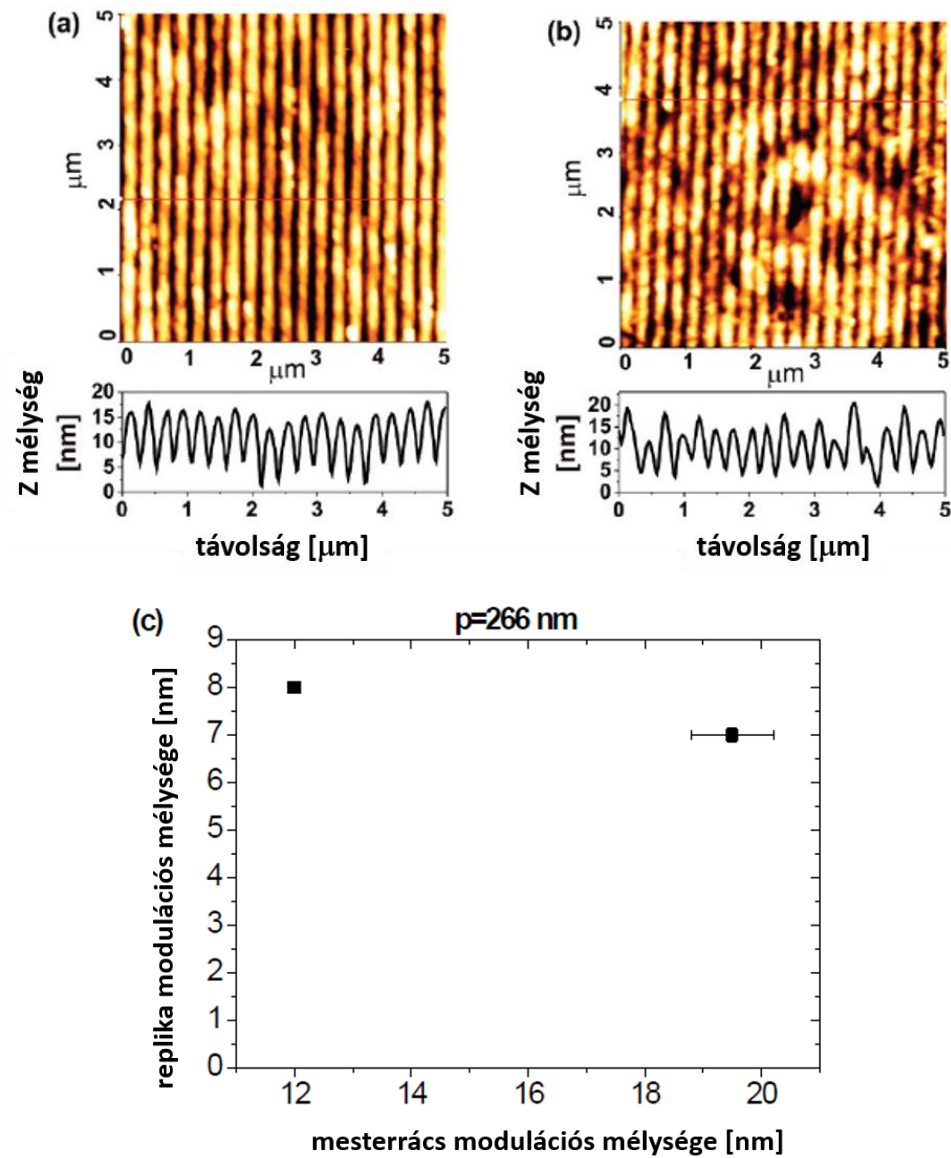
Míg a  $p=2120$  nm periódus esetében a lenyomatok modulációja a közel állandó, addig az egy mikrométer közeli rácsperiódusnál nem egyenletes a szkennelt 100 μm<sup>2</sup> területen belül. Még szembetűnőbb ez a tendencia a mikron alatti periódusok esetében, ahogy az 55. és 56. ábrán jól látható. Ennek hátterében minden bizonnyal a mesterrácsok minőségének csökkenése, valamint a mintázatok átmásolódási hatékonyságának romlása áll, a csökkenő periódussal.



55. *ábra* AFM képek a mesterrácsról (a) és az arról készített replikáról (b), valamint a replikák modulációs mélységei a mester modulációs mélységének függvényében (c);  $p=505$  nm

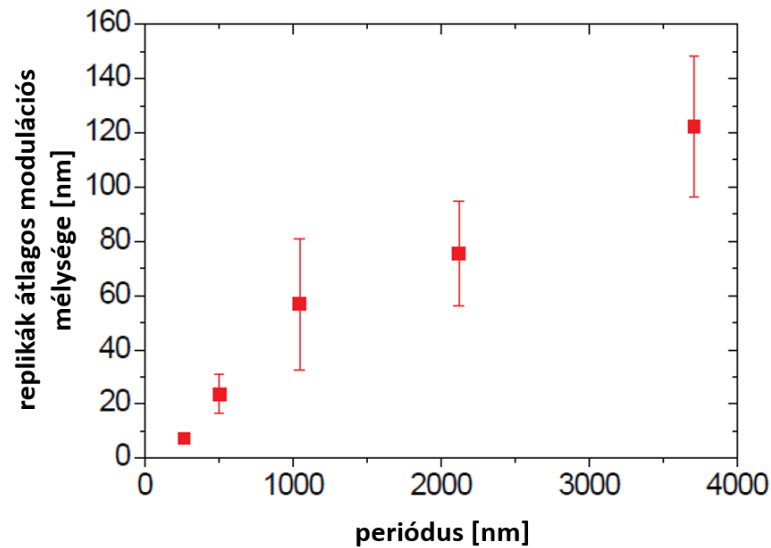
Az 56. ábra alapján az eljárással készíthetők  $p=266$  nm periódusú reflexiós rácsok is, amely periódus egy nagyságrenddel kisebb az UV nanoszekundumos direkt ablációval elérhetőnél.





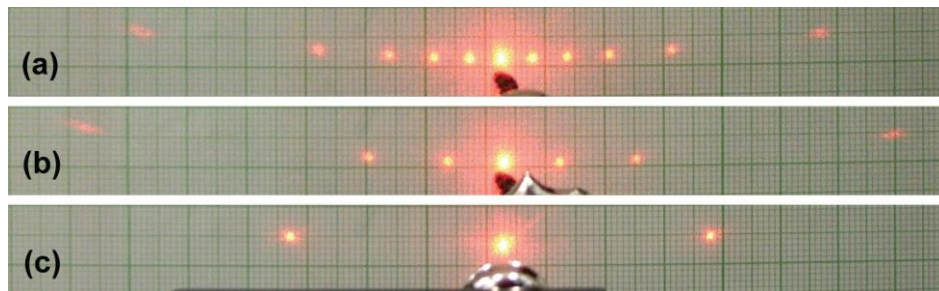
**56. ábra** AFM képek a mesterrácsról (a) és az arról készített replikáról (b), valamint a replikák modulációs mélységei a mester modulációs mélységének függvényében (c);  $p=266$  nm

Az öt különböző periódussal elvégzett lenyomat készítéses kísérletek során a leglényegesebb tapasztalat, hogy adott periódus esetén, a replikák modulációs mélysége lényegében független a mester modulációs mélységétől. Azaz adott periódushoz tartozik egy, a replika struktúrát jellemző átlagos modulációs mélység, melyet az 57. ábra foglal össze. A grafikon egyben demonstrálja az általam vizsgált kétlépéses eljárás jelenlegi korlátait.



**57. ábra** A replikák átlagos modulációs mélysége a rácsperiódus függvényében.

Az olvasztásos lenyomatkészítéssel kialakított reflexiós rácsokat kivilágítva egy He-Ne lézer nyalábjával, az összes megengedett diffrakciós rendben elhajlított nyaláb jól látható (szabad szemmel és kamerával egyaránt). A 3710 nm, 2120 nm és 1045 nm periódusú fémrácsok diffraktált nyalábjai láthatóak az 58. ábrán feltüntetett fotókon. A foltok függőleges irányú deviációja azért következik be, mert – a nulladrend láthatóvá tételének érdekében – a beesés síkja kis szöget zárt be a fémfelület normálisával (conical aberration).



**58. ábra** Az ön replika rácsokon diffraktált He-Ne lézernyalábról készített fotók: (a)  $p=3710$  nm; (b)  $p=2120$  nm; (c)  $p=1045$  nm

### V.3.5. Diszkusszió

Az ónrácsok kialakítása a kísérleti munkát tekintve nem túl bonyolult, a lenyomatkészítési folyamatokat leíró modellek ugyanakkor igen komplexek lehetnek [23,30,95]. Az olvadt fém dielektrikum ráccsal való találkozásakor az első fontos pont a kvarcfelület nedvesítése, mely a szóban forgó mérettartományban kritikus lehet [96]. Ha a folyékony fém nem érintkezik megfelelően a kvarcráccsal és nem követi annak modulációját, akkor a replikák sem örökölhetik hűen a mesterstruktúra mintázatát.

Az olvadt fém felületi feszültsége és viszkozitása meghatározó szerepet játszik a nedvesítésben [29], akárcsak polimerek esetén [30]. Az olvadt fémek magas viszkozitását és a felületi feszültségből származó ellenállást a munkadarabok összenyomásával lehet ellensúlyozni. Ehhez kapcsolódik a környező levegő hatása: a két anyag közé szorult levegő szintén képes megakadályozni az olvadt fém és mester hatékony illeszkedését, lerontva ezzel a másolás hatásfokát. Vákuumban végrehajtott lenyomatkészítéssel [29] és/vagy préselést [23,27,30] alkalmazva a mesterrács és az olvadt ón között az illeszkedés javítható, illetve a levegő hatása csökkenthető.

A bevetetőben is említett, az olvasztást lézerrel megvalósító LADI technikával megmunkált fém filmeknél (*Al*, *Au*, *Cu*, *Ni*) elsősorban azok megszilárdulásakor bekövetkező zsugorodása (~11-12 %) korlátozza a lenyomatkészítés hatásfokát [29].

Vélhetően a fent említett okok együttesen állnak annak háttérében, hogy kísérleteimben, egy adott periódusra az ón replikák modulációs mélységét közel állandónak találtam.

Az olvadt ón kvarcráccsal való kölcsönhatása minden bizonnyal leírható egy, a [30] referenciában polimerekre alkalmazott modellhez hasonlóval, melynek bemenő paraméterei a mért illeszkedési szög és mért hőmérsékletfüggő viszkozitás, kimenete a mester struktúra kitöltéséhez, azaz a hatékony átmásoláshoz szükséges nyomás, a hőmérséklet függvényében. Esetemben a viszkozitás mérése még valószínűleg kivitelezhető lett volna, de az illeszkedési szög mérése a rácsozott területek kicsi mérete (~0,35 mm<sup>2</sup>) és az azokon belüli inhomogén modulációs mélység eloszlás miatt vélhetően nehézkes és bizonytalan lett volna.

Célom az eljárás tesztelése volt különböző periódusok esetén (57. ábra), és annak demonstrálása, hogy a TWIN-LIBWE-vel készített kvarcrácsokról, olvasztásos lenyomatkészítéssel tömbanyagban kialakíthatóak olyan struktúrák melyek működnek, mint reflexiós rácsok (58. ábra). Az eljárás további optimalizálására és modellezésére, valamint

komolyabb felhasználásra alkalmas, nagyobb reflexióval bíró fémre (pl.: ezüstre) történő kiterjesztésére a jövőben kerülhet sor.

### **3. tézispont.**

**Őn tömbanyagban reflexiós rácsokat alakítottam ki egy „mester-replika” eljárással (olvasztásos lenyomatkészítés), melyhez mesterrácsként az ömlesztett kvarcban, TWIN-LIBWE technikával létrehozott rácsokat használtam fel. A mesterrácsok és így a fémrácsok periódusai is egy nagyságrendet lefednek (266, 505, 1045, 2120 és 3710 nm), melyekre összevetettem a replika és mester rácsok modulációs mélységét. Megállapítottam, hogy adott perióduson belül a replikák modulációs mélysége közel állandó (rendre közelítőleg 5, 25, 55, 75, 120 nm), független a mester modulációs mélységétől, ugyanakkor ez a jellemző érték – ahogy a mesterrácsok modulációs mélysége is – a periódussal növekszik. Továbbá demonstráltam, hogy a kialakított reflexiós rácsokat kivilágítva, az összes megengedett rendben elhajlított nyaláb megjelenik [T3].**

## **V.4. Optikai szálvég nanostrukúrálása M-LIBWE technikával**

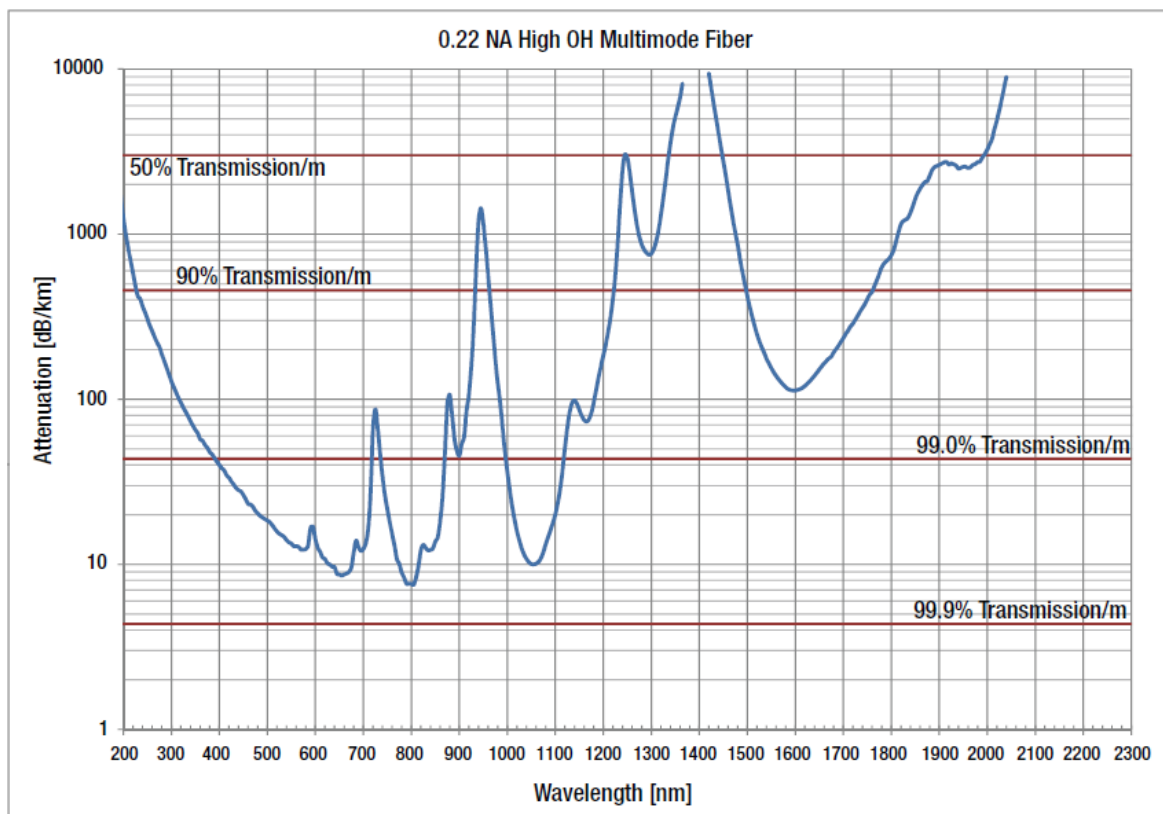
Az V.1-V.3 fejezetben tárgyalt kísérletek során a céltárgy egy lap formára kialakított tömbanyag, illetve azokra felvitt vékonyrétegek voltak, melyet a naftalin metil-metakrilát abszorber és UV ( $\lambda=266$  nm) impulzusok segítségével egy interferometrikus kísérleti elrendezésben munkáltam meg. Ezzel ellentétben a jelen fejezetben bemutatott folyadékos maratás során a céltárgy egy optikai szál magjának kimeneti vége, melyet az azon kilépő fény alkalmas abszorberben történő elnyelődése segítségével munkáltam meg. Optikai szálat eddig még nem munkáltak meg LIBWE technikával, ezért izgalmasnak és ígéretesnek tűnt a folyadékos hátoldali maratást tanulmányozni egy új céltárgy esetén, karakterizálni a kialakult felületi struktúrákat, és lehetőség szerint felhasználni azokat valamilyen alkalmazásban.

A kísérleti munkámat először - az eddig is használt - Nd:YAG lézer 4. felharmonikusával ( $\lambda=266$  nm), és UV-ban erősen abszorbeáló naftalin metil-metakrilát oldattal kívántam végrehajtani. Kezdeti terveim között szerepelt a szálvég maratásának oldalról való megfigyelése egy gyors CCD kamerával, így vizuálisan is nyomon követhető lett volna az anyageltávolítás. Erre a fent említett abszorber alkalmas lett volna, hiszen az a látható tartományban átlátszó. A később részletezett nehézségek miatt, csak más hullámhosszon és más abszorbert használva sikerült az optikai szál kimenetének megmunkálása.

### **V.4.1. Előkísérletek és azok eredményei**

Ahhoz, hogy a szál egyik vége a folyadékos maratással hatékonyan megmunkálható legyen, három alapvető kritériumnak teljesülnie kell. A fénynek hatékonyan be kell csatolódnia a magba a bemeneti végén annak roncsolódása nélkül, majd a szálon történő áthaladás után a kimeneti végén ki kell lépnie, minél kisebb veszteséggel. Ezt követően a kilépő fényimpulzusoknak jó hatásfokkal el kell nyelődniük a folyékony abszorberben, hogy a hátoldali maratás működjön.

A céltárgy egy többmódusú BFH22-550 High OH (Thorlabs) optikai szál, mely 550  $\mu\text{m}$  átmérőjű, ömlesztett kvarcból kialakított maggal rendelkezik. A szál numerikus apertúrája  $NA=0,22$ ; radiális kifelé haladva a magot egy fluorén silica köpeny (vastagság: 25  $\mu\text{m}$ ), egy polimer puffer réteg (vastagság: 15  $\mu\text{m}$ ), valamint egy Tefzel burok (vastagság: 205  $\mu\text{m}$ ) borítja. Ez utóbbit a kísérletek elvégzése előtt eltávolítottam. A szál csillapítási görbéje az 59. ábrán található: ez alapján  $\lambda=266\text{nm}$ -re vonatkozó transzmisszió 90% fölötti, ami a kísérlet szempontjából biztatónak tűnt.



59. ábra Az optikai szál csillapítási görbéje a hullámhossz függvényében [97]

Első lépés tehát a fény becsatolásának megvalósítása, melyhez a rendelkezésre álló lencsék közül ki kellett választanom a legmegfelelőbb fókusz távolságút.

A szál magjának apertúrájához illeszteni kell a becsatoló lencse fókusz távolságát úgy, hogy az energiasűrűség a bemeneti végen a szál roncsolási küszöbe alatt maradjon. A térszűrt és kollimált UV nyaláb átmérőjét  $d=3.6$  mm-nek mértem, melyhez az  $f=2000$  mm fókusz távolságú, plánkonvex lencsét választottam, ezzel volt a mért kimeneti energia a legnagyobb, anélkül hogy a bementi vég roncsolódott volna.

Ekkor a szál mért transzmissziója 50% körüli egészen  $E=0,43$  mJ bemenő impulzusenergiáig, ami felett a bemeneti vég roncsolódik, ezzel elrontva a becsatolást. Ekkor a kimeneti energia csupán  $E=0,21$  mJ ( $F_{ki}=88$  mJ/cm<sup>2</sup>), ami jóval az ömlesztett kvarc korábban mért LIBWE küszöb energiasűrűsége alatt van, ezzel összhangban a szál kimenetének maratódását sem tapasztaltam. A kimeneti energiasűrűség ( $F_{ki}$ ) meghatározásakor a kimeneten mért energiát a szál magjának keresztmetszete által meghatározott területre normáltam, így azok átlagos energiasűrűség értékek.

A roncsolásmentes esetben mért 50% körüli transzmisszió, azt a gyanút erősítette, miszerint a szál magját alkotó ömlesztett kvarc, és a korábban megmunkált kvarclapok nem azonos optikai tulajdonságokkal bírnak.

A  $\lambda=266\text{nm}$ -es hullámhosszal végzett hosszas becsatolási kísérletek alapján nem sikerült úgy a szálba csatolni a fényt, hogy annak kimenetén a folyadékos maratáshoz szükséges fényenergia távozzon és az UV abszorberes LIBWE technikával a szálvég megmunkálható legyen.

Mivel az kvarc abszorpciója a normális diszperzió tartományában a növekvő hullámhosszal csökken, ezért további kísérleteimet  $\lambda=532\text{ nm}$  hullámhosszon végeztem el, remélve hogy a mag roncsolási küszöbe ekkor számottevően nagyobb lesz, s az így becsatolható fényenergia a szálon való áthaladás és kilépés után elegendő lesz a kimenet folyadékos maratásához.

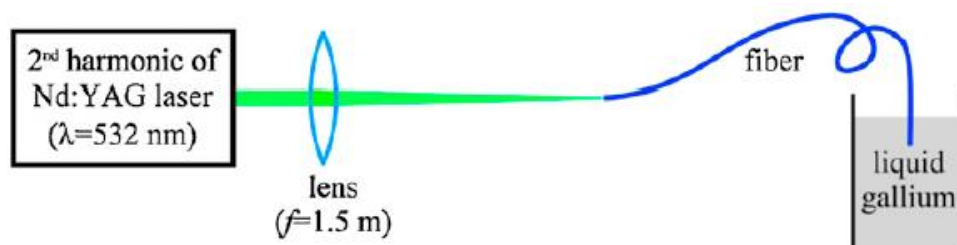
#### **V.4.2. Fémes abszorberrel elvégzett (M-LIBWE) kísérletek és eredményeik**

Mivel a naftalin metil-metakrilát oldat abszorpciója  $\lambda=532\text{ nm}$ -en már elenyésző, ezért olyan abszorbert kellett alkalmaznom, amely zöldben erősen abszorbeál. Az irodalomból már ismert folyékony fém abszorberek, mint a gallium és higany vagy esetleg az ón alkalmasak lehettek kísérleteim végrehajtására. A higany folyékony halmazállapotú szobahőmérsékleten, ugyanakkor mérgező és veszélyes. Az ón jelentősen magasabb olvadásponttal rendelkezik ( $237\text{ °C}$ ), melynek használatát az ezzel járó technikai nehézségek miatt elvettem. Végül a galliumot választottam az alacsony olvadáspontja ( $29,8\text{ °C}$ ) miatt, melyet könnyedén biztosítani tudtam, és melyet korábban már sikeresen használtak M-LIBWE kísérletben [77-80].

A kísérleti elrendezésből a térszűrt zöld nyalábot kicsatolva, és azt egy alkalmasan választott  $f=1500\text{ mm}$  lencsével a szálba csatolva a transzmissziót 70-75% közöttinek mértem. Ebben az elrendezésben a kilépő fényenergia elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a kimeneti vég megmunkálható legyen fémes abszorbert használó M-LIBWE technikával. A Ga erős abszorpciója miatt sajnos le kellett mondanom a szálvég roncsolódásának vizuális (CCD kamerás) nyomon követéséről.

A kísérletek során a szál kimenetét 5 mm mélyre süllyesztettem a folyékony galliumba (60. ábra), majd a bemeneti impulzusenergiát és impulzusok számát változtatva végeztem kísérleteket. A szálát stabilan rögzítettem, mivel egy többmódusú szál kimeneti nyalábképe rendkívül érzékeny mind a becsatolás körülményeire, mind a szál görbületére és annak

változására. A kimeneti vég rövidülését optikai mikroszkóppal mértem, a maratás előtt általam létrehozott referencia jelöléshez viszonyítva, 10 000 impulzus után. Tapasztalataim szerint pontosan mérhető hosszváltozás eléréséhez legalább néhány ezer impulzussal be kell sugározni a céltárgyat, ezért választottam az impulzusok számát egységesen 10000-nek. Az impulzusok számát egy mechanikus shutter segítségével, a nyitási idővel szabályoztam.



**60. ábra** A szávég megmunkálására használt kísérleti elrendezés vázlata.

A bemenő impulzusenergiát 1,4 és 3,2 mJ között változtattam, ami a kimeneten  $F_{ki}=450$ -1060 mJ/cm<sup>2</sup> átlagos energiasűrűségnek felel meg.

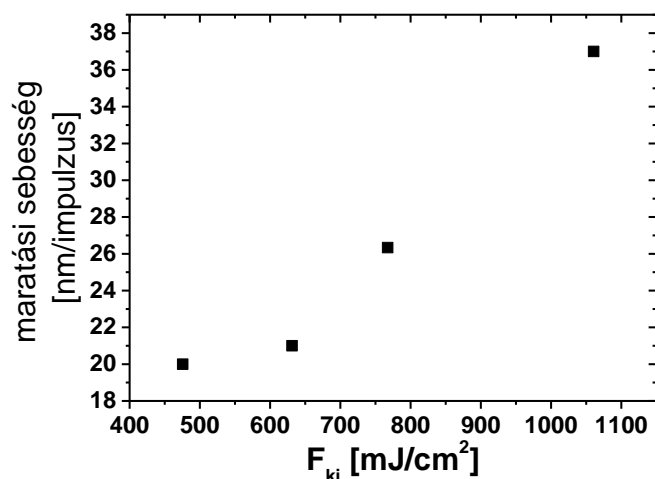
A kimenet M-LIBWE maratási küszöbét  $F_{ki}=450$  mJ/cm<sup>2</sup>-nek mértem, legalább ekkora energiasűrűség és 10 000 impulzus esetén történt elektronmikroszkóppal érzékelhető változás a felület morfológiájában, de ekkor a szál rövidülése optikai mikroszkóppal nem volt mérhető. A fenti érték közel egyenlő az UV-ban átlátszó tömbi anyagok esetében mért szerves oldatos LIBWE maratási küszöbbel.

Amennyiben a kimeneti energiasűrűség meghaladta az  $F_{ki} = 1060$  mJ/cm<sup>2</sup> értéket, a maratás kontrollálhatatlanná vált, a kimeneti vég néhány milliméteres darabokban letöredezett. Ennek hátterében valószínűleg a szálban kialakult mechanikai feszültség áll, amit a szálvéget körülvevő galliumban kialakult nagy hőmérséklet gradiens okozhat.

A vizsgált kimeneti energiasűrűség tartományban (450-1060 mJ/cm<sup>2</sup>) a maratási sebességet 20 és 37 nm/impulzus-nak mértem, melyet az 61. árba mutat.

A mért maratási küszöb közel azonos a mások által korábban kapott értékkel (~490 mJ/cm<sup>2</sup>), viszont a maratási sebességek jóval nagyobbak azoknál [80]. Bár az összehasonlítás nehézkes az itt használt átlagos kimeneti energiasűrűség definíciója miatt, hiszen a kimeneten a lokális energiasűrűség a maratás során az átlagostól eltérő (annál kisebb/nagyobb) is lehet. Továbbá a [80]-ban mért maratási sebességek 2 kHz-es ismétlési frekvenciára vonatkoznak, és a hivatkozott cikkben a maratási sebesség csökkenését tapasztalták, a növekvő ismétlési frekvenciával.





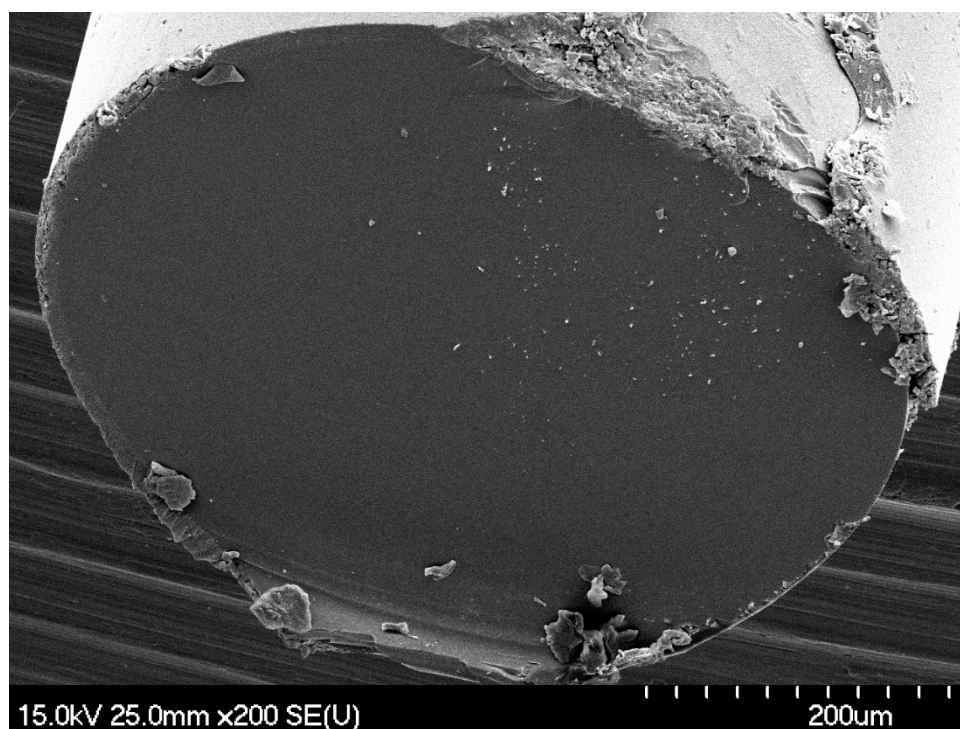
**61.ábra** Az *M-LIBWE*-vel megmunkált szál maratási sebessége a kimeneti energiasűrűség ( $F_{ki}$ ) függvényében.

A megmunkálást követően a szálvég egy kb 10 mm hosszú darabját levágtam, és félretettem a későbbi felületvizsgálat céljából. A levágásnál fontos kritérium volt az elvágott felületek simasága, repedésektől való mentessége, illetve a reprodukálhatóság. Egy speciális szálvágó penge segítségével a fenti kritériumoknak megfelelően sikerült a szál méretre vágása, melyet közvetlenül a vágás után optikai mikroszkóppal, valamint a kilépő fény szóródásával tudtam gyorsan ellenőrizni.

#### **V.4.3. A SEM vizsgálat eredményei**

A maratás hatására a szálvégen keletkezett felületi struktúrák karakterizálását Dr. Kopniczky Judit segítségével, egy téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (FESEM, Hitach-S4700) végeztük el. A dielektrikum minták 3-5 nm vastagságú arany-palládium (Au/Pd) filmmel lettek bevonva, majd azok szénszalaggal egy alumínium mintatartóra erősítve kerültek a készülék vákuumkamrájába.

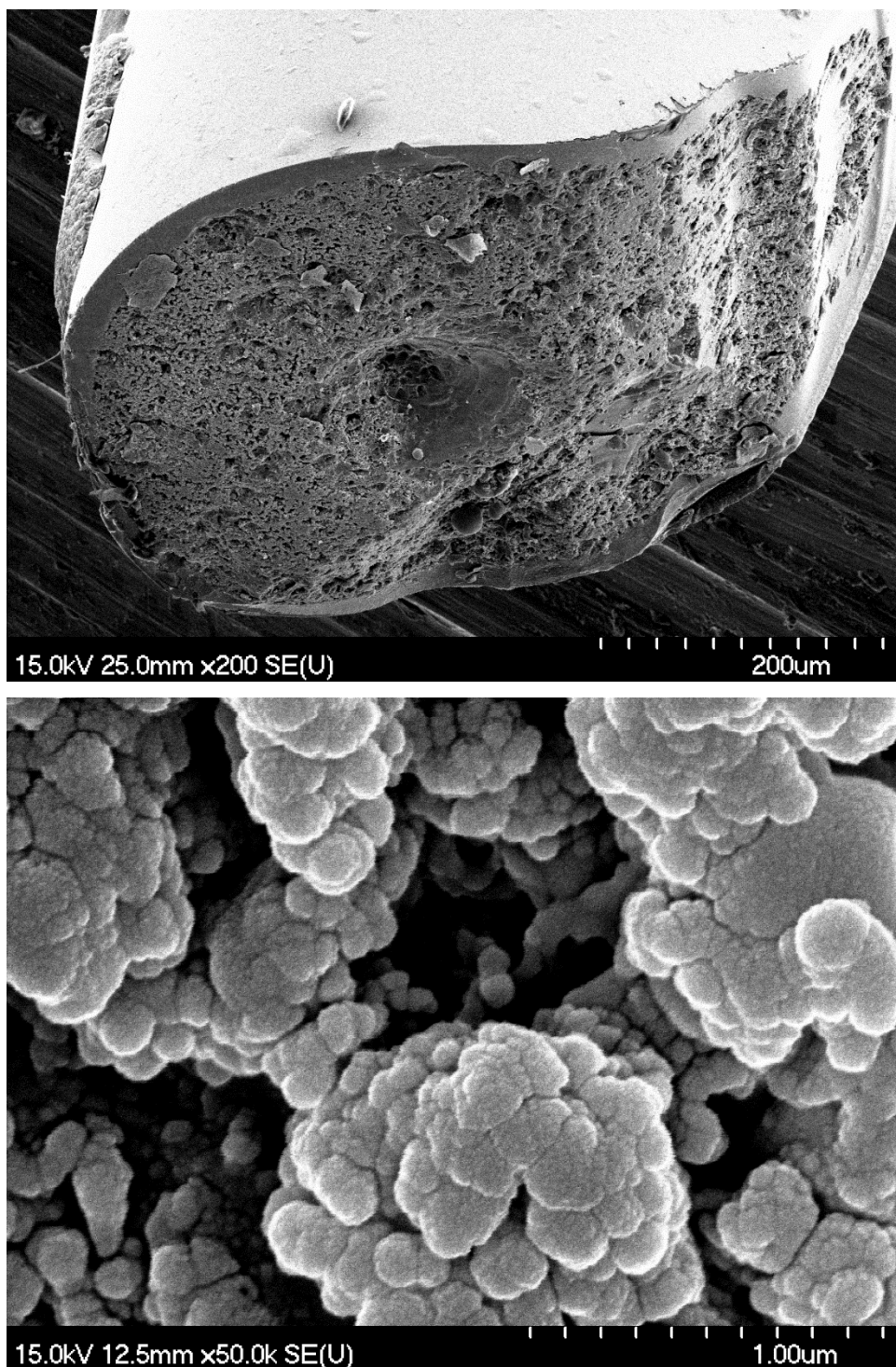
Az eredeti (megmunkálatlan) szálvégről készült referencia SEM kép látható a 62. ábrán.



**62. ábra.** A megmunkálatlan szálvégről készült SEM kép

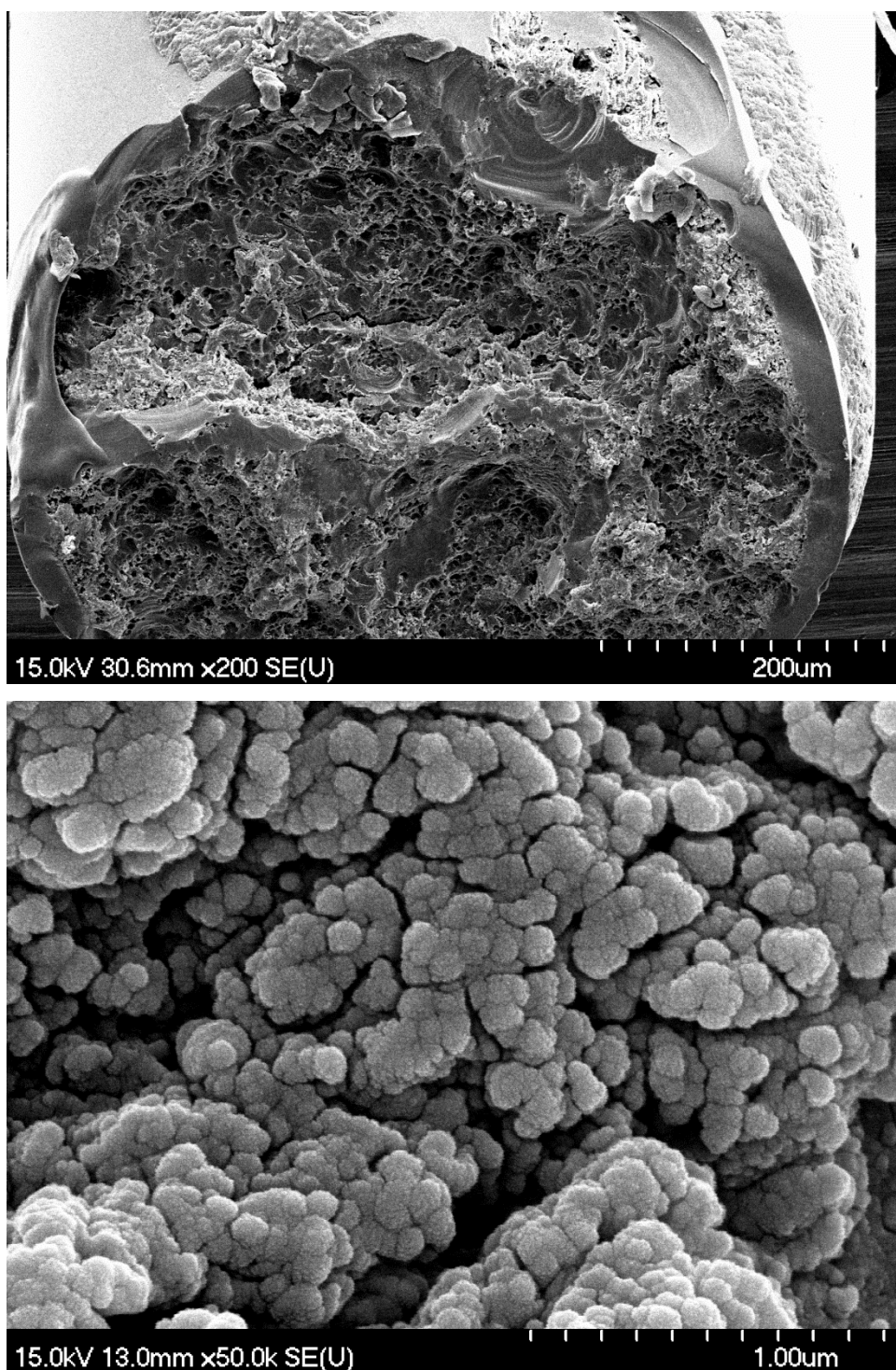
Amint az látható, a levágott szálvég magja egyenletes, repedésmentes felülettel rendelkezik, habár a köpeny lokális beszakadása időnként előfordult (62. ábra felső része), az ilyen szálvégek a megmunkálás előtt újra lettek vágva, amíg a kívánt minőséget el nem érték. A bemutatott referencia nem lett felhasználva a maratási kísérletekben.

A maratási küszöb ( $F_{ki}=450 \text{ mJ/cm}^2$ ) közelében a kialakult felületi struktúra változást mutat a referenciához viszonyítva, de ekkor a szál rövidülése nem mérhető. A módosult szálvégen egy porózus struktúra jön létre (63/a ábra), mely 50 000-szeres nagyításban jól kivehető „karfiolszerű” mintázatot mutat, melyhez tartozó karakterisztikus szemcseméret 200 nm körüli (63/b ábra).



**63. ábra** A szálvég módosult felületéről készített SEM képek  
( $F_{ki}= 450 \text{ mJ/cm}^2$ ; 10000 impulzus).

A kilépő energiasűrűséget  $F_{ki}=630 \text{ mJ/cm}^2$ -re növelve a kimenet módosulása számottevőbb, a szál 10 000 impulzus hatására bekövetkezett hosszváltozása már egyértelműen mérhető (64/a. ábra).



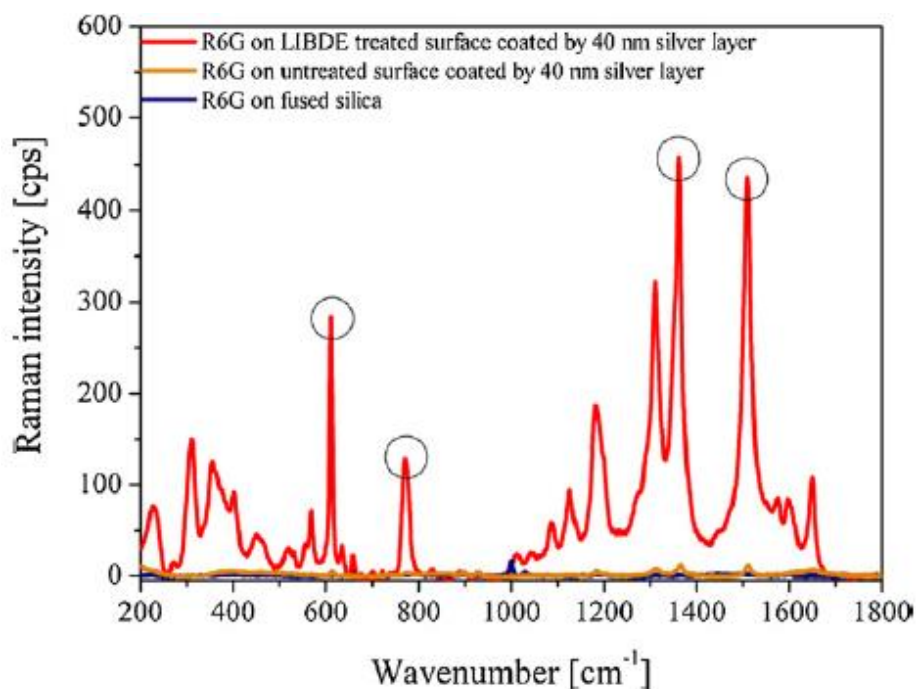
**64. ábra** A szálvég módosult felületéről készített SEM képek  
( $F_{ki}= 630 \text{ mJ/cm}^2$ ; 10000 impulzus).

A 64/b ábrán látható a szálvégen kialakult porózus finomstruktúra, mely  $<100$  nm karakterisztikus méretű szemcsékből áll. A 63/b és 64/b ábrákon feltüntetett SEM képek alapján azt taláтам, hogy a szemcseméret  $F_{ki}$  növekedésével csökken.

Tovább növelve a belépő impulzusenergiát, a kimeneten kialakult felület morfológiája lényegében változatlan marad, ugyanakkor  $F_{ki} = 1060$  mJ/cm<sup>2</sup> esetén a kimeneti vég letöredezése volt megfigyelhető, mely lehetetlenné tette a magasabb kimeneti energiasűrűségek használatát.

#### **V.4.4. A Raman vizsgálat eredményei**

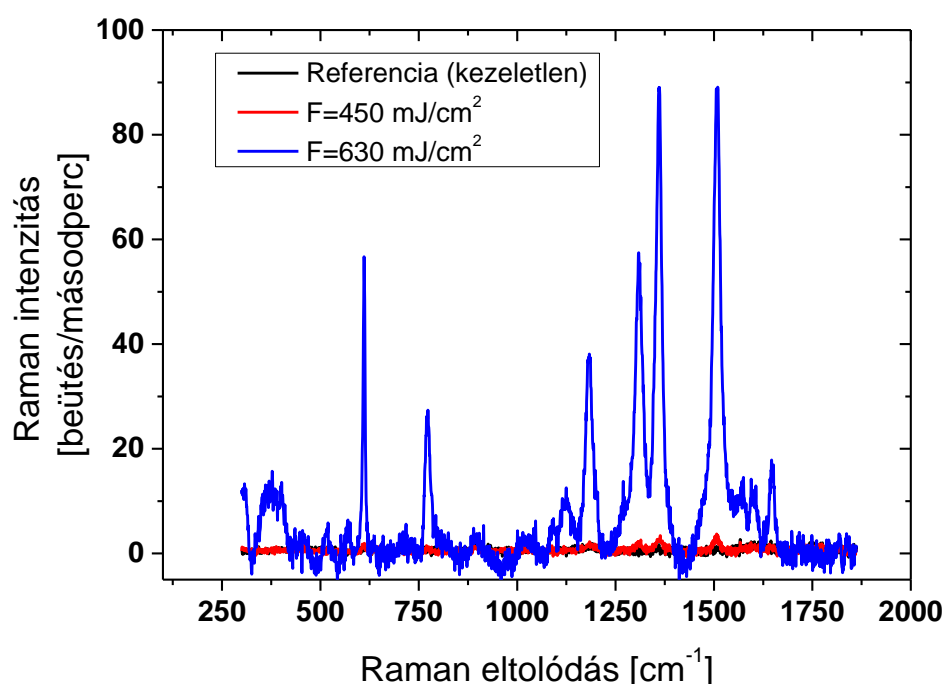
A lehetséges alkalmazások felé tekintve, a kialakított kb. száz nanométeres finomstruktúrák iránt intenzív érdeklődés mutatkozik a tudományos közösségben. Ilyen karakterisztikus mérettel és változatos formával rendelkező nanostruktúrákat sikeresen használnak a felületerősített jelenségek vizsgálata és alkalmazása során, ahol a nanomintázatok körül az elektromos télerősség lokális értéke nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a sima felületen mért értékek [98], mely függ a mintázat geometriájától és méretétől. Ilyen, többek között a felület erősített Raman szórás (Surface Enhanced Raman Scattering - SERS), melynek következtében a nanostruktúrált felületen készített Raman spektrumok karakterisztikus csúcsainak intenzitása több nagyságrenddel megnövelhető a sima felületen felvett jelintenzitásokhoz képest [99,100]. Ennek következtében a detektálható minimális Raman-aktív anyagmennyiség nagyságrendekkel lecsökken, azaz az érzékenység megnő. Példaként, a tanszéken Csizmadia és társai által készített, 65. ábrán feltüntetett Raman spektrumon jól látszik a sima ömlesztett kvarc illetve annak LIBDE segítségével nanostruktúrált, majd 40 nm ezüsttel bevont felületére felvitt festékanyag esetén detektált jelek közötti szignifikáns eltérés [101].



**65. ábra.** Rhodamine 6G Raman referencia spektrumai (kék és narancs) és a LIBDE-vel kezelt felszín spektruma (piros) [101]

A fenti spektrum jól tükrözi, hogy az érzékenységet erősen befolyásolja a módosított felületen kialakult mikrostruktúra mérete és alakja. Kíváncsi voltam, hogy a szálvégeken kialakított felületek mutatnak-e SERS aktivitást.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatot követően – az Au/Pd bevonat felvitele után – felvettem a Rhodamine 6G festék ( $c=1 \text{ mmol/dm}^3$ ) Raman spektrumát a bemutatott szálvégeken. A szálak végét belemártottam a festékanyagba, így biztosítva a festék felvitelét a mikrostruktúrált felületre. Az előkészített mintákat, Kopniczky Judit segítségével egy  $\lambda=780 \text{ nm}$ -en működő, Thermo Scientific DXR típusú Raman Mikroszkóppal vizsgáltuk. A referencia felületről, valamint a 450 ill. 630  $\text{mJ/cm}^2$  kimeneti energiasűrűséggel megmunkált szálvégeken készített Raman spektrumokat a 66. ábra mutatja.



**66. ábra** A Rhodamine 6G szálvégen felvett Raman spektrumai: referencia (fekete) és az M-LIBWE-vel kezelt felszínek spektrumai (piros és kék).

Amíg a referencia felületről készített spektrum nem tartalmaz specifikus csúcsokat, addig az  $F_{ki}=450 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűséggel megmunkált felületről felvett spektrumban már felismerhetőek a Rhodamine 6G karakterisztikus csúcsai. A nagyobb ( $F_{ki}=630 \text{ mJ/cm}^2$ ) fluenciával módosított felület esetében a csúcsok intenzitása jelentősen megnövekszik.

A 66. ábra egyértelmű bizonyítéka annak, hogy az M-LIBWE technikával, a szálvégen kialakított szub 100 nanométer karakterisztikus mérettel bíró struktúrák mutatnak SERS aktivitást. Az erősítés közel két nagyságrend, ami elmarad a más, igen változatos módszerekkel létrehozott SERS-aktív szálvégek hatékonyságától [102-104], de a maratási folyamat további optimalizálásával (pl.: más abszorber vagy indirekt lézeres technika alkalmazásával) az erősítés bizonyára tovább növelhető. A mások által publikált SERS-aktív szálvégek kialakítását előre legyártott nanorészecskék felvitelével [102], telekommunikációs szál nyújtásával és kémiai maratásával [103], illetve ferde párologtatással felvitt nano oszlopocskák [104] segítségével valósították meg. Ezekről eltérően, én egy lézeres alapú eljárással, eddig nem alkalmazott elrendezésben hoztam létre a SERS aktivitást mutató felszínt.

#### **4. tézispont.**

**Elsőként alakítottam ki a fémes (Ga) abszorberes LIBWE (M-LIBWE) elrendezés használatával porózus, <100 nm karakterisztikus mérettel rendelkező nanostruktúrát egy többmódusú, ömlesztett kvarc maggal rendelkező optikai szál kimenetének felületén. A szálmag maratási küszöbét  $450 \text{ mJ/cm}^2$ -nek, a maratási sebességet 20 és 37 nm/impulzus közöttinek mértem a  $450\text{-}1060 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség tartományban. Megmutattam, hogy a módszerrel létrehozható olyan felületi struktúra, melyet bevonva néhány nanométeres fémréteggel, az alkalmas felület erősített Raman szórás (SERS) spektrumok felvételére [T4].**



## VI. Összefoglalás

Dolgozatomban bemutatott eredményeim túlnyomó részt egy közvetett lézeres felületmegmunkálási eljáráshoz, a lézeres hátoldali folyadékos maratáshoz (LIBWE), valamint kisebb részben egy lenyomatkészítési eljáráshoz kapcsolódnak. Igyekeztem olyan mikrostruktúrált felületek kialakításával és vizsgálatával foglalkozni, melyeknek van, és lehet gyakorlati felhasználása. Munkám során ezért transzmissziós rácsok diffrakciós hatásfokának meghatározását, dielektrikum vékonyrétegekbe és tömbi fémbe történő rácsok kialakítását, valamint optikai szálvég nanostruktúrálását végeztem el.

Eredményeimet az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Méréssel és szimulációval elsőként határoztam meg a TWIN-LIBWE eljárással ömlesztett kvarcba készíthető, mikrométeres periódussal (0,95, 2,12 és 3,71  $\mu\text{m}$ ) rendelkező transzmissziós rácsok diffrakciós hatásfokát három hullámhosszon (266, 532 és 654,5 nm), az összes megengedett elhajlási rendre. A kiértékelés során alkalmazott módszer a modulációs mélység inhomogén, de szimmetrikus függvényekkel jól illeszthető eloszlását figyelembe véve, a szimulált hatásfokok adott modulációs mélységhez tartozó területtel való súlyozásán alapul. Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a TWIN-LIBWE-vel készíthetőek olyan rácsok, melyek diffrakciós hatásfoka a  $\pm 1$  rendben maximális, esetenként 50% fölötti, így azok várhatóan hatékonyan alkalmazhatóak különböző optikai elrendezésekben [T1].
2. Elsőként készítettem TWIN-LIBWE technikával ömlesztett kvarc hordozóra felvitt optikai optikai vékonyrétegekbe ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) mikrométeres illetve fél mikrométeres periódusú rácsokat. Megállapítottam, hogy az  $\text{SiO}_2$  film küszöb energiasűrűsége megegyezik a tömbi  $\text{SiO}_2$ -re korábban mért 285  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ -el, és a rácsok modulációs mélysége a tömbanyaghoz hasonlóan, széles intervallumban skálázható a készítési paraméterekkel. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vékonyrétegek maratási küszöbét 240 és 220  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ -nek mértem és az optimális megmunkálási tartomány jelentősen szűkebb, mint ömlesztett kvarc illetve az  $\text{SiO}_2$  film esetén, melynek következtében a modulációs mélység kevésbé skálázható a készítési paraméterekkel. Demonstráltam, hogy a TWIN-LIBWE-vel készíthetőek olyan rácsok, melyek alkalmasak a fény becsatolására hullámvezető rétegbe [T2].

3. Ön tömbanyagban reflexiós rácsokat alakítottam ki egy „mester-replika” eljárással (olvasztásos lenyomatkészítés), melyhez mesterrácsként az ömlesztett kvarcban, TWIN-LIBWE technikával létrehozott rácsokat használtam fel. A mesterrácsok és így a fémrácsok periódusai is egy nagyságrendet lefednek (266, 505, 1045, 2120 és 3710 nm), melyekre összevettem a replika és mester rácsok modulációs mélységét. Megállapítottam, hogy adott perióduson belül a replikák modulációs mélysége közel állandó (rendre közelítőleg 5, 25, 55, 75, 120 nm), független a mester modulációs mélységétől, ugyanakkor ez a jellemző érték – ahogy a mesterrácsok modulációs mélysége is – a periódussal növekszik. Továbbá demonstráltam, hogy a kialakított reflexiós rácsokat kivilágítva, az összes megengedett rendben elhajlított nyaláb megjelenik [T3].
4. Elsőként alakítottam ki a fémes (Ga) abszorberes LIBWE (M-LIBWE) elrendezés használatával porózus, <100 nm karakterisztikus mérettel rendelkező nanostruktúrát egy többmódusú, ömlesztett kvarc maggal rendelkező optikai szál kimenetének felületén. A szálmag maratási küszöbét  $450 \text{ mJ/cm}^2$ -nek, a maratási sebességet 20 és 37 nm/impulzus közöttinek mértem a  $450\text{-}1060 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség tartományban. Megmutattam, hogy a módszerrel létrehozható olyan felületi struktúra, melyet bevonva néhány nanométeres fémréteggel, az alkalmas felület erősített Raman szórási (SERS) spektrumok felvételére [T4].

## VII. Summary

The majority of the results presented in my thesis are connected to an indirect laser-based surface patterning technique, namely the laser-induced backside wet etching (LIBWE) and the minor part of my results is connected to an imprinting technique. I have aimed to produce and examine surface structures which are relevant for present applications and/or will have application in some field in the future. For this reason I have determined the efficiency of diffraction gratings, created gratings into dielectric thin films and bulk metal, and nanostructured the tip of optical fiber.

The summary of my scientific results are listed as the followings:

1. I have determined for the first time, the diffraction efficiency of the TWIN-LIBWE made fused silica surface relief transmission gratings (with periods of 0.95, 2.12 and 3.71  $\mu\text{m}$ ) by the combination of measurements and simulations for three laser wavelengths (266, 532 és 654.5 nm), and for all the allowed diffraction orders. The presented method takes into account the inhomogeneous distribution of modulation depth which can be fitted well by symmetric functions, and it is based on the weighting of simulated efficiencies by the relative grooved area belongs to a given (single) modulation depth. I have found that by TWIN-LIBWE it is possible to fabricate gratings which has maximal diffraction efficiency in the  $\pm 1^{\text{st}}$  orders, in some specific cases above 50%. Consequently, these gratings most probably suitable for further applications [T1].
2. I have fabricated micrometer and half of micrometer period surface relief gratings into thin films ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) deposited onto fused silica substrate for the first time by TWIN-LIBWE method. I have found that the etching threshold for  $\text{SiO}_2$  film is  $285 \text{ mJ/cm}^2$ , which is equal to the known bulk's threshold, and I have found that the modulation depth can be adjusted within a large interval by the adjustment of laser parameters during etching. I have measured the threshold of 240 and 220  $\text{mJ/cm}^2$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , respectively, and I have found that the optimal etching parameter set and consequently the scalability of modulation depth are significantly narrower than for  $\text{SiO}_2$  film and bulk. I have demonstrated that by TWIN-LIBWE it is possible to produce gratings into thin films which are capable to couple the light into the waveguide film [T2].

3. I have produced replica reflection gratings in bulk tin (Sn) by a “master-replica” method (melt-imprint technique) from TWIN-LIBWE made fused silica grating molds. The period of both replicas and masters cover an order of magnitude (266, 505, 1045, 2120 és 3710 nm); I have compared the modulation depth of replicas and of masters for all periods. I have concluded that the modulation depth of replicas are nearly constant for a given period, i.e. independent of the depth of its master; however this typical groove depth – similarly as the master’s - is increasing with increasing groove spacing. Moreover, I have demonstrated that by illuminating the produced replicas, all of the allowed diffraction orders are appear [T3].
4. I have fabricated phorous sub-100 nm characteristic size nanostructures on the tip of multimode optical fiber having fused silica core by metallic LIBWE (M-LIBWE) arrangement based on liquid gallium (Ga) as absorber. I have measured the etching threshold of fiber core to  $450 \text{ mJ/cm}^2$ , and the etching rate between 20 and 37 nm/pulse in the  $450\text{-}1060 \text{ mJ/cm}^2$  fluence range. I have showed that the method supports the production of surface structures which after coated by a thin metal film, proved to be a proper substrate to produce surface enhanced Raman scattering (SERS) signals [T4].

## VIII. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik közvetlenül vagy közvetve segítségemre voltak a dolgozatban ismertetett munkám során. Mindenek előtt köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Vass Csabának*, hogy mindig számíthattam a szakmai és személyes segítségére, útmutatásaira és tanácsaira. Határozott stílusú témavezetése és a dolgozat lektorálása során nyújtott segítsége nélkül a jelen értekezés nem készülhetett volna el.

Köszönöm *Dr. Osvay Károlynak*, hogy a *TeWaTi* laboratóriumban végzett kísérleteimet lehetővé tette, és jól időzített, építő jellegű kritikus meglátásaival és azok olykor humoros tálalásával segítette munkámat.

Köszönet illeti a *TeWaTi* kutatócsoport minden lelkes jelenlegi és volt munkatárát, különös tekintettel *Dr. Börzsönyi Ádámr*a, *Dr. Balogh, Imrére*, *Flender Rolandra* és *Kovács Mátéra* a feledhetetlen hangulatú beszélgetésekért, melyek hozzájárultak a lelkesedésem fenntartásához és a mindennapok nehézségeinek leküzdéséhez.

Továbbá köszönettel tartozom az *SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék* minden munkatárának, akik engem az egyetemi, majd doktorandusz hallgatói évek alatt támogattak.

Végül hálásan köszönöm családom minden tagjának a diákévek alatt nyújtott támogatást, és köszönöm menyasszonyomnak a sok biztatását és a feledhetetlen boldogságban eltöltött eddigi éveket.

A jelen dolgozatban közölt kutatásokat az *Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA)* PD 104477 azonosítószámú projektje, továbbá részben a *TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060* – „*Impulzuslézerek alkalmazása az anyagtudományban és a biofotonikában*” című projektje támogatta. A fenti projektek az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósultak meg.

## IX. Irodalomjegyzék

### A tézispontok alapjául szolgáló publikációk

- [T1] **B. Kiss**, Cs. Vass, P. Heck, P. Dombi and K. Osvay: „*Fabrication and analysis of transmission gratings produced by the indirect laser etching technique*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 415103 (5pp)
- [T2] **B. Kiss**, F. Ujhelyi, Á. Sipos, B. Farkas, P. Dombi, K. Osvay and Cs. Vass: „*Microstructuring of Transparent Dielectric Films by TWIN-LIBWE Method for OWLS Applications*”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 8, No. 3 (2013) 271-275
- [T3] **B. Kiss**, R. Flender and Cs. Vass: „*Fabrication of Micro- and Submicrometer Period Metal Reflection Gratings by Melt-Imprint Technique*”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 8, No. 3 (2013) 287-291
- [T4] Cs. Vass, **B. Kiss**, J. Kopniczky and B. Hopp: „*Etching of fused silica fiber by metallic laser-induced backside wet etching technique*”, Appl. Surf. Sci. 278 (2013) 241–244

### Felhasznált irodalom

- [1] E. Loeven: Diffraction Grating Handbook, 6th edition, (Newport Corporation, New York, 2005)
- [2] R. Wood: “*The echellette grating for the infra-red*”, Philos. Mag. 20 (series 6) (1910) 770-778
- [3] D. W. Ball: The Basics of Spectroscopy, SPIE Press (2001), ch. 8
- [4] M. C. Hutley: Diffraction Gratings, Academic Press (New York, New York: 1982)
- [5] M. Born and E. Wolf: Principles of Optics, Pergamon press, New York, 1959
- [6] R. Petit: Electromagnetic Theory of Gratings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980
- [7] M. Nevière and E. Popov: „*Grating Electromagnetic Theory User Guide*”, J. Imag. Sci. and Tech. Vol. 41, No. 4, 1994
- [8] <http://spie.org/x32391.xml> , *The general sequence of steps for a typical optical lithography process.*
- [9] G. R. Harrison, N. Sturgis, S. C. Baker and G. W. Stroke: „*Ruling of large diffraction grating with interferometric control*”, J. Opt. Soc. Am. 47 (1957) 15-22
- [10] H. W. Babcock: „*Control of a ruling engine by a modulated interferometer*”, Appl. Opt. 1 (1962) 415-420
- [11] G. R. Harrison: „*Production of diffraction gratings. I. Development of the ruling art*”, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 413-426
- [12] T. Namioka and M. Koike: „*Aspheric wavefront recording optics for holographic gratings*”, Appl. Opt. 34 (1995) 2180-2186

- [13] M. Duban: „*Holographic aspheric gratings printed with aberrant waves*”, Appl. Opt. 26 (1987) 4263-4273
- [14] E. A. Sokolova: „*New-generation diffraction gratings*”, J. Opt. Technol. 68 (2001) 584-589
- [15] X. Li, T. Abe and M. Esashi: „*Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF<sub>6</sub> plasma*”, Sens. Actuat., A-Phys. 87 (2001) 139-145
- [16] S. Ronggui and G.C. Righini: „*Characterization of reactive ion etching of glass and its applications in integrated optics*”, J. Vac. Sci. Technol. A. 9 (1991) 2709-2712
- [17] P. W. Leech: „*Reactive ion etching of quartz and silica-based glasses in CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> plasmas*”, Vacuum 55 (1999) 191-196
- [18] T. Clausnitzer, J. Limpert, K. Zöllner, H. Zellmer, H.-J. Fuchs, E.-B. Kley, A. Tünnermann, M. Jupe and D. Ristau: „*Highly efficient transmission gratings in fused silica for chirped-pulse amplification systems*”, Appl. Opt. 42 (2003) 6934-6938
- [19] <http://www.ibsenphotonics.com/wp-content/uploads/White-paper-Fused-Silica-Transmission-Gratings-v1.0.pdf>
- [20] G. A Cirino, R. D. Mansano, P. Verdonck, R. G. Jasinevicius and L. G. Neto: „*Diffraction gratings fabricated in DLC thin films*”, Surf. Coat. Tech., 204 (2010) 2966-2970.
- [21] S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom: „*Imprint lithography with 25 nm resolution*”, Science, 272 (1996) 85-87
- [22] H. Schiff: „*Nanoimprint lithography: an old story in modern times? A review*”, J. Vac Sci & Tech B 26 (2008) 458-480
- [23] B. Radha, S. Hui Lim, M. S. M. Saifullah and G. U. Kulkarni: „*Metal hierarchical patterning by direct nanoimprint lithography*”, Scientific Reports 3: 1078 (2013)
- [24] S.Y. Chou: „*Nanoimprint Lithography and Lithographically Induced Self-Assembly*”, MRS Bull., 26 (2001) 512-517.
- [25] A. Braeuer, P. Dannberg, G. Mann and M. Popall: „*Precise Polymer Micro-Optical Systems*”, MRS Bull., 26 (2001) 519-522
- [26] J. C. Love, J. R. Anderson and G. M. Whitesides: „*Fabrication of Three-Dimensional Microfluidic Systems by Soft Lithography*”, MRS Bull., 26 (2001) 523-528
- [27] S.Y. Chou, C. Keimel and J. Gu: „*Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon*”, Nature 417 (2002) 835-837
- [28] V. Grigaliunas, S. Tamulevicius, R. Tomasiunas, V. Kopustinkas, A. Guobiene and D. Jucius: „*Laser pulse assisted nanoimprint lithography*”, Thin Solid Films 453 - 454 (2004) 13–15
- [29] B. Cui, C. Keimel and S. Y Chou: „*Ultrafast direct imprinting of nanostructures in metals by pulsed laser melting*”, Nanotechnology 21 (2010) 045303 (5pp)

- [30] J. Thomas, P. Gangopadhyay and E. Araci, R. A. Norwood and N. Peyghambarian: „*Nanoimprinting by Melt Processing: An Easy Technique to Fabricate Versatile Nanostructures*”, Adv. Mater. 23 (2011) 4782-4787
- [31] G. H. Pettit and R. Sauerbrey: „*Fluencedependent transmission of polyimide at 248 nm under laser ablation conditions*”, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 793-795
- [32] S. R. Cain, F. C. Burns, C. E. Otis and B. Braren: „*Photothermal description of polymer ablation: Absorption behavior and degradation time scales*”, J. Appl. Phys. 72 (1992) 5172-5187
- [33] J. Ihlemann: „*Excimer laser ablation of fused silica*”, Appl. Surf. Sci. 54 (1992) 193-200
- [34] J. Ihlemann, B. Wolff, and P. Simon: „*Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of Fused Silica*”, Appl. Phys. A 54 (1992) 363-368
- [35] J. Ihlemann and B. Wolff-Rottke: „*Excimer laser micro machining of inorganic dielectrics*”, Appl. Surf. Sci. 106 (1996) 282-286
- [36] K. Rubahn and J. Ihlemann: „*Graded transmission dielectric optical masks by laser ablation*”, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 881–884
- [37] D. Bauerle: Laser Processing and Chemistry, 3rd edn. 2000, Springer, Berlin
- [38] D. Kitriotis and L. D. Merkle: „*Multiple pulse laser-induced damage phenomena in silicates*”, Appl. Opt. Vol. 28, No 5 (1989) 949-958
- [39] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian and D. Ashkenasi: „*Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*”, Appl. Phys. A 69 (1999) S373–S376
- [40] Y. Matsuoka, K. Wake, T. Nagashima and N. Iehisa: „*Glass processing using the fourth harmonic of nanosecond pulse Nd:YAG laser*”, Appl. Phys. A 87 (2007) 81–85
- [41] D. Palik: Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York, 1985
- [42] P.R. Herman, R.S. Marjoribanks, A. Oetl, K. Chen, I. Konovalov and S. Ness: „*Laser shaping of photonic materials: deep-ultraviolet and ultrafast lasers*”, Appl. Surf. Sci. 154–155 (2000) 577–586
- [43] J. Ihlemann, S. Müller, S. Puschmann, D. Schafer, M. Wei, J. Li and P.R. Herman: „*Fabrication of submicron gratings in fused silica by F2-laser ablation*”, Appl. Phys. A 76 (2003) 751–753
- [44] T. Makimura, S. Uchida, and K. Murakami: „*Silica nanomachining using laser plasma soft x rays*”, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 101118
- [45] D. Ashkenasi, H. Varel, A. Rosenfeld, F. Noack and E.E.B. Campbell: „*Pulse-width influence on the laser-induced structuring of CaF<sub>2</sub> (111)*”, Appl. Phys. A 63 (1996) 103-107
- [46] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvesleben and A. Tünnermann: „*Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*”, Appl. Phys. A 63 (1996) 109-115



- [47] K. Kawamura, T. Ogawa, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: „*Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses*”, Appl. Phys. B 71 (2001) 119–121
- [48] K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: „*Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO<sub>2</sub> thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse*”, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1038-1040
- [49] J. Bonse and J. Krüger: „*Femtosecond laser-induced periodic surface structures*”, J. Laser: Appl., Vol. 24, No. 4 (2012) 042006-1
- [50] W. Kautek and J. Krüger: „*Femtosecond pulse laser ablation of metallic, semiconducting, ceramic, and biological materials*”, SPIE Vol 2207, 600-611
- [51] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Kading, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger and E. Neske: „*The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films*”, Appl. Phys. A 58 (1994) 129-136
- [52] P. Simon and J. Ihlemann: „*Ablation of submicron structures on metals and semiconductors by femtosecond UV-laser pulses*”, Appl. Surf. Sci. 109/110 (1997) 25–29
- [53] S. Szatmári and F.P. Schafer: „*Simplified laser system for the generation of 60 fs pulses at 248 nm*”, Opt. Commun. 68 (1988) 196-202
- [54] Y.Y. Tsui, J. Santiago, Y.M. Li and R. Fedosejevs: „*Melting and damage of aluminum surfaces by 80 ps KrF laser pulses*”, Opt. Commun. 111 (1994) 360-369
- [55] A. Miklós, Z. Bozóki and A. Lőrincz: „*Picosecond transient reflectance of thin metal films*”, J. Appl. Phys. 66 (1989) 2968-2972
- [56] J.P. Girardeau-Montaut, M. Afif, C. Girardeau-Montaut, S.D. Moustazis and N. Papadogiannis: „*Aluminium electron-phonon relaxation-time measurement from subpicosecond nonlinear single-photon photoelectric emission at 248 nm*”, Appl. Phys. A 62 (1996) 3-6
- [57] J. Wang, H. Niino and A. Yabe: „*One-step microfabrication of fused silica by laser ablation of an organic solution*”, Appl. Phys. A 68 (1999) 111–113
- [58] R. Böhme, A. Braun and K. Zimmer: „*Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids*”, Applied Surface Science 186 (2002) 276-281
- [59] B. Hopp, Cs. Vass, T. Smausz and Zs. Bor: „*Production of submicrometre fused silica gratings using laser-induced backside dry etching technique*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 4843–4847
- [60] T. Smausz, T. Csizmadia, N. Kresz, Cs. Vass, Zs. Márton and B. Hopp: „*Influence on the laser induced backside dry etching of thickness and material of the absorber, laser spot size and multipulse irradiation*”, Applied Surface Science 254 (2007) 1091–10952
- [61] K. Zimmer, R. Böhme and B. Rauschenbach: „*Laser etching of fused silica using an adsorbed toluene layer*”, Appl. Phys. A 79 (2004) 1883–1885

- [62] R. Böhme, D. Hirsch and K. Zimmer: „*Laser etching of transparent materials at a backside surface adsorbed layer*”, Applied Surface Science 252 (2006) 4763–4767
- [63] J. Zhang, K. Sugioka and K. Midorikawa: „*Laser-induced plasma-assisted ablation of fused quartz using the fourth harmonic of a Nd:YAG laser*”, Appl. Phys. A 67 (1998) 545–549
- [64] Y. Hanada, K. Sugioka, I. Miyamoto and K. Midorikawa: „*Double-pulse irradiation by laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) and mechanisms study*”, Applied Surface Science 248 (2005) 276–280
- [65] P. Lorentz, M. Ehrhardt and K. Zimmer: „*Laser-induced front side etching of CaF<sub>2</sub> crystals with KrF excimer laser*”, Appl. Surf. Sci. 265 ( 2013) 648–652
- [66] Cs. Vass, J. Budai, Z. Schay and B. Hopp: „*Interpretation and Modeling of Laser-Induced Backside Wet Etching Procedure*”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 5, No. 1, 2010
- [67] R. Böhme, D. Spemann and K. Zimmer: „*Surface characterization of backside-etched transparent dielectrics*”, Thin Solid Films 453–454 (2004) 127–32
- [68] R. Böhme and K. Zimmer: „*The reduction of the threshold fluence at laser-induced backside wet etching due to a liquid-mediated photochemical mechanism*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 3060–3064
- [69] Cs. Vass, T. Smausz and B. Hopp: „*Wet etching of fused silica: a multiplex study*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2449–2454
- [70] X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, R. Kurosaki and H. Niino: „*Micron- and submicron-sized surface patterning of silica glass by LIBWE method*”, J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 166 (2004) 129–133
- [71] K. Zimmer, R. Böhme, A. Braun, B. Rauschenbach and F. Bigl: „*Excimer laser-induced etching of sub-micron surface relief gratings in fused silica using phase grating projection*”, Appl. Phys. A 74 (2002) 453–456
- [72] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, S. Canulescu, A. Wokaun and J. Gobrecht: „*Fabrication of beam homogenizers in quartz by laser micromachining*”, J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 166 (2004) 135–140
- [73] Cs. Vass, K. Osvay and B. Hopp: „*Fabrication of 150 nm period grating in fused silica by two-beam interferometric laser induced backside wet etching method*”, Opt. Exp. 14 (2006) 8354-8359
- [74] Cs. Vass, K. Osvay, B. Hopp and Zs. Bor: „*104 nm period grating fabrication in fused silica by immersion two-beam interferometric laser induced backside wet etching technique*”, Appl. Phys. A 87 (2007) 611–613
- [75] Cs. Vass, K. Osvay, T. Véső, B. Hopp, Zs. Bor: „*Submicrometer grating fabrication in fused silica by interferometric laser-induced backside wet etching technique*”, Appl Phys A 93 (2008) 69–73
- [76] Cs. Vass, K. Osvay, M. Csete and B. Hopp: „*Fabrication of 550 nm gratings in fused silica by laser induced backside wet etching technique*”, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 8059–8063

- [77] K. Zimmer, R. Böhme, D. Ruth and B. Rauschenbach: „*Backside laser etching of fused silica using liquid gallium*”, Appl. Phys. A 84 (2006) 455–458
- [78] K. Zimmer, R. Böhme, D. Hirsch and B. Rauschenbach: „*Backside etching of fused silica with UV laser pulses using mercury*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 4651–4655
- [79] K. Zimmer, R. Böhme: „*Laser-Induced Backside Wet Etching of Transparent Materials with Organic and Metallic Absorbers*”, Laser Chem., Vol. 2008, Article ID 170632, 13
- [80] M-H. Yen, C-W. Huang, W-C. Hsu, T-H. Young, K. Zimmer and J-Y. Cheng: „*Crack-free micromachining on glass substrates by visible LIBWE using liquid metallic absorbers*”, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 87-92
- [81] R. Brundle: Encyclopedia of materials characterisation (Butterworth-Heinemann, Boston, 1992)
- [82] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L.C. Sawyer and J.R. Michael: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; Springer, 2003-02; ISBN: 0306472929
- [83] H.G. Tompkins and E.A. Irene (Eds.): “Handbook of Ellipsometry”, (William Andrew/Springer, Berlin, 2005)
- [84] User manual of Gsolver code: <http://www.gsolver.com/UserManual.pdf>
- [85] <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Interpret-Regression-Result>
- [86] K. K. Schuegraf and K. Seshan: Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, Second edition, 2001, Noyes Publications
- [87] H. Frey and H. R. Khan: Handbook of Thin-Film Technology, Springer, Berlin, 2015
- [88] K. Tiefenthaler and W. Lukosz: „*Sensitivity of grating couplers as integrated-optical chemical sensors*”, J. Opt. Soc. Am. B Vol 6, No. 2 (1989) 209-220
- [89] J. Vörös, R. Graf, G.L. Kenausis, A. Bruinink, J. Mayer, M. Textor, E. Wintermantel and N.D. Spencer: „*Feasibility study of an online toxicological sensor based on the optical waveguide technique*”, Biosens. Bioelectron. 15 (2000) 423-429
- [90] T. S. Hug, J. E. Prenosil and M. Morbidelli: „*Optical waveguide lightmode spectroscopy as a new method to study adhesion of anchorage-dependent cells as an indicator of metabolic state*”, Biosens. Bioelectron. 16 (2001) 865 – 874
- [91] R. Horváth, G. Fricsovszky, and E. Papp: „*Application of the optical waveguide lightmode spectroscopy to monitor lipid bilayer phase transition*”, Biosens. Bioelectron. 18 (2003) 415-428
- [92] J. Vörös, J.J. Ramsden, G. Csucs, I. Szendro, S.M. De Paula, M. Textora and N.D. Spencer: „*Optical grating coupler biosensors*” Biomaterials 23 (2002) 3699-3710
- [93] R. D. Boyd, J. A. Britten, D. E. Decker, B. W. Shore, B. C. Stuart, M. D. Perry, and Lifeng Li: „*High-efficiency metallic diffraction gratings for laser applications*”, Appl. Opt. Vol. 34, No. 10 (1995) 1697-1706

- [94] S.P. Clark Jr.: Handbook of physical constants, New York 1966
- [95] G. L.W. Cross: „*The production of nanostructures by mechanical forming*”, topical review, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) R363–R386
- [96] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, S. Aqil, C. C. Perry, and M. I. Newton: „*Topography Driven Spreading*”, Phys. Rev. Lett. 93, No. 3 (2004) 036102-1
- [97] <https://www.thorlabs.de/thorcat/12200/BFH22-550-SpecSheet.pdf>
- [98] K. A.Willets and R. P. V. Duyne: „*Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*”, Annu. Rev. Phys. Chem. 58 (2007) 267-297
- [99] P.G. Etchegoin and E.C. Le Ru, Basic electromagnetic theory of SERS, in: S. Schlücker(Ed.), Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and LifeScience Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011, ISBN 978-3-527-32567-2.
- [100] S. Jiang: „*Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy*”, Term Paper for Physics 598 OS
- [101] T. Csizmadia, B. Hopp, T. Smausz, J. Kopniczky, I. Hanyecz, Á. Sipos, M. Csete and G. Szabó: “*Possible application of laser-induced backside dry etching technique for fabrication of SERS substrate surfaces*”, Appl. Surf. Sci. 278 (2013) 234-240
- [102] D. L. Stokes and T. Vo-Dinh: „*Development of an integrated single-fiber SERS sensor*”, Sens. and Act. B 69 (2000) 28–36
- [103] D. J. White and P. R. Stoddart: „*Nanostructured optical fiber with surface-enhanced Raman scattering functionality*”, Opt. Lett. Vol. 30, No. 6 (2005) 598-600
- [104] S. Jayawardhana, G. Kostovski, A.P. Mazzolini, and P.R. Stoddart: “*Optical fibre sensor based on oblique angle deposition*”, Appl. Opt. 50 (2011) 155-162