



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Generace druhé harmonické na tenkých vrstvách

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3901 – Aplikované vědy v inženýrství  
*Studijní obor:* 3901T055 – Aplikované vědy v inženýrství  
*Autor práce:* **Jakub Lukeš**  
*Vedoucí práce:* RNDr. Karel Žídek, Ph.D





## Zadání diplomové práce

# Generace druhé harmonické na tenkých vrstvách

*Jméno a příjmení:* **Bc. Jakub Lukeš**  
*Osobní číslo:* M20000196  
*Studijní program:* N3901 Aplikované vědy v inženýrství  
*Studijní obor:* Aplikované vědy v inženýrství  
*Zadávající katedra:* Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
*Akademický rok:* 2021/2022

### Zásady pro vypracování:

1. Seznámení se s jevem generace druhé harmonické (SHG) na tenkých vrstvách a citlivým měření signálu druhé harmonické.
2. Měření SHG na vrstvách SiOxNy a dalších vybraných vzorcích – závislost na úhlu dopadu, polarizační vlastnosti, mapování vzorků a defektů na vzorcích.
3. Využití existujících modelů SHG pro zpracování měření na jedné vrstvě; výpočet tenzoru nelineární susceptibility.
4. Vytváření modelu pro vícenásobné vrstvy, který umožní aplikaci na vrstvy s proměnným indexem lomu.

*Rozsah grafických prací:*  
*Rozsah pracovní zprávy:*  
*Forma zpracování práce:*  
*Jazyk práce:*

dle potřeby dokumentace  
40-50 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



### **Seznam odborné literatury:**

- [1] Y.R. Shen, *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2016).
- [2] J.J.H. Gielis, P.M. Gevers, I.M.P. Aarts, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **26**, 1519 (2008).
- [3] Koskinen, K., et al. „Enhancement of bulk second-harmonic generation from silicon nitride films by material composition.“ *Optics letters* **42.23**, 5030-5033 (2017).

*Vedoucí práce:*

RNDr. Karel Žídek, Ph.D.  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

*Datum zadání práce:*

12. října 2021

*Předpokládaný termín odevzdání:*

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.  
děkan

L.S.

Ing. Josef Novák, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 19. října 2021

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

14. 5. 2022

Jakub Lukeš

# Generace druhé harmonické na tenkých vrstvách

## Abstrakt

Diplomová práce se zabývá generací druhé harmonické a jejím využitím při charakterizaci optických tenkých vrstev.

Teoretická část je rozdělena na tři kapitoly. První kapitola se věnuje nelineární optice, konkrétně jevu generace druhé harmonické. Druhá kapitola je úvodem do problematiky laserem indukovaných změn v materiálu a třetí kapitola se zabývá optickými tenkými vrstvami.

V experimentální části je popsáno pozorování zesílení druhé harmonické na vzorcích  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  během jednotlivých měření. Toto zesílení je dále podrobena zkoumání z hlediska vlivu intenzity dopadajícího záření, materiálu substrátu a stechiometrie vrstvy. Dále je zde zkoumána závislost účinnosti generace druhé harmonické na různých parametrech vrstvy jako je poměr kyslíku a dusíku ve vrstvě, tloušťka dané vrstvy, či typ substrátu, na kterém je vrstva deponována. Z měření vyplývá, že vrstvy  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  na substrátech BK7 generují druhou harmonickou dominantně na rozhraní mezi vrstvou a substrátem.

V experimentální části jsou dále diskutovány problémy spjaté jak se samotným měřením, tak i s následným vyhodnocováním dat a interpretací výsledků.

**Klíčová slova:** Optická tenká vrstva, Generace druhé harmonické, Charakterizace tenkých vrstev, Elektrická susceptibilita,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , Fotogalvanický efekt

# Second-harmonic generation in thin films

## Abstract

This diploma thesis is focused on the second harmonic generation and its application in optical thin film characterization.

The theoretical part is divided into three chapters. The first chapter is devoted to nonlinear optics, specifically to the second harmonic generation phenomenon. The second chapter is an introduction to laser-induced damage threshold (LIDT) and the third chapter deals with optical thin films.

The experimental part describes the observation of enhancement of second harmonic generation during measurements of  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  samples. This enhancement is further investigated in terms of the effect of incident radiation intensity, substrate material, and layer stoichiometry. Furthermore, there we studied the dependence of the efficiency of the second harmonic generation on various parameters of the thin film such as the ratio between oxygen and silicon in the layer, the thickness of the layer, or the type of substrate, on which is the layer deposited. The measurements indicate that the  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  thin films on a BK7 substrate generate the second harmonic mainly at the interface between the layer and the substrate.

In the experimental part, the problems connected to measurements themselves and issues with the evaluation of data are also discussed.

**Keywords:** Optical thin film, Second harmonic generation, Thin film characterization, Electric susceptibility,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , Photo-galvanic effect

## Poděkování

Tímto bych rád postupně poděkoval nejen těm, kteří mi s touto prací přímo, či nepřímo pomáhali, ale i těm, díky kterým jsem prošel celých pět let studia s úsměvem na tváři i přes to, že ne vždy bylo vše tak úsměvné.

První dík tedy patří přátelům nejen z kolejí, bez kterých bych si těch pět let nedokázal už ani představit a se kterými jsme se pravidelně scházeli (ne)jen u pivka a diskutovali o všem možném i nemožném (převážně pak o tom nemožném). Zároveň také musím poděkovat svým spolubydlícím a vedlebydlícím a i když jsme se občas neshodli, lepší lidi jsem si kolem sebe ani přát nemohl.

Obrovský dík pak patří mým rodičům a obecně celé rodině, kteří mi byli velkou oporou a to i přes to, že ne vždy to se mnou měli lehké. Stejně velký dík patří i spolužákům, neboť bez kolektivu tak úžasných lidí by bylo studium o poznání nudnější a o poznání náročnější.

Dále bych chtěl poděkovat kolegům z TOPTECU, kteří mě přijali mezi sebe a ukázali mi, že fyzika je obor, u kterého se člověk může často velmi dobře zasmát. Jmenovitě bych pak rád poděkoval Vítku Kanclířovi z jehož prací jsem mimo jiné v této diplomce čerpal a který mi byl vždy vše ochoten vysvětlit a kdykoliv s čímkoliv poradit.

Největší dík na závěr však patří Karlu Žídkovi, který je nejen tím nejlepším pedagogem a vedoucím, jakého bych si mohl kdy přát, ale je také člověkem, díky kterému jsem se začal více zajímat o lasery a optiku, díky čemuž jsem už jen za tu krátkou dobu několika let poznal široké spektrum zajímavých věcí a ještě zajímavějších lidí.

# Obsah

Seznam obrázků . . . . .	10
Seznam tabulek . . . . .	11
Seznam zkratk . . . . .	12
<b>1 Úvod</b>	<b>13</b>
<b>2 Nelineární optika</b>	<b>14</b>
2.1 Generace druhé harmonické . . . . .	14
2.1.1 Susceptibilita druhého řádu pro SHG . . . . .	15
2.1.2 SHG na rozhraních . . . . .	15
2.1.3 Elektricky indukovaná generace druhé harmonické . . . . .	16
2.1.4 SHG v objemu . . . . .	16
<b>3 Laserem indukované změny v materiálu</b>	<b>18</b>
3.1 Ionizace . . . . .	18
3.1.1 Fotoionizace . . . . .	18
3.1.2 Lavinová ionizace . . . . .	19
3.2 Změna indexu lomu . . . . .	19
3.2.1 Změna hustoty materiálu . . . . .	19
3.2.2 Změna fáze materiálu . . . . .	20
3.2.3 Barevná centra . . . . .	20
3.2.4 Mechanické napětí . . . . .	20
3.2.5 Bublinky . . . . .	20
3.3 Koherentní fotogalvanický efekt . . . . .	20
<b>4 Optické tenké vrstvy</b>	<b>23</b>
4.1 Elektrické pole v tenkých vrstvách . . . . .	23
4.1.1 Fresnelovy koeficienty . . . . .	24
4.1.2 Fabry-Pérotův etalon . . . . .	24
4.1.3 Elektrické pole v objemu vrstvy . . . . .	24
4.1.4 Elektrické pole na rozhraních . . . . .	25
4.2 Depozice . . . . .	26
4.2.1 Chemická depozice . . . . .	26
4.2.2 Depozice z pevné fáze . . . . .	27
4.2.3 Naprašování iontovým svazkem . . . . .	27
4.3 Charakterizace tenkých vrstev . . . . .	29



4.3.1	Elipsometrie . . . . .	29
4.3.2	Spektrofotometrie . . . . .	29
4.3.3	Charakterizace pomocí SHG . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>31</b>
5.1	Sestava . . . . .	31
5.1.1	Hustota energie paprsku . . . . .	32
5.2	Vzorky . . . . .	33
5.2.1	$\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	33
5.2.2	$\text{SiO}_x\text{N}_y$ . . . . .	34
5.2.3	Modely materiálů . . . . .	34
5.3	Postup měření generace druhé harmonické . . . . .	34
5.3.1	Plošný scan . . . . .	35
5.3.2	Úhlový scan . . . . .	35
5.3.3	Polarizační scan . . . . .	36
5.4	Šum pozadí . . . . .	36
<b>6</b>	<b>Laserem indukované zesilování SHG</b>	<b>39</b>
6.1	Postup měření zesilování SHG . . . . .	40
6.2	Zesilování SHG na substrátu křemíku . . . . .	40
6.2.1	Kumulace zesílení . . . . .	41
6.2.2	Interpretace zesílení SHG . . . . .	42
6.2.3	Snižování intenzity SHG . . . . .	43
6.2.4	Odstranění následků fotogalvanického efektu . . . . .	44
6.3	Zesilování SHG na substrátu BK7 . . . . .	44
<b>7</b>	<b>Měření úhlovým a polarizačním scanem</b>	<b>46</b>
7.1	Úhlový scan - vyhodnocení dat . . . . .	46
7.1.1	Nepřesnosti ve vyhodnocení jednoho vzorku . . . . .	48
7.1.2	SHG na substrátu BK7 . . . . .	49
7.2	Polarizační scan - vyhodnocení dat . . . . .	50
7.2.1	Kalibrace . . . . .	52
7.3	Závislost susceptibility $\text{SiO}_x\text{N}_y$ na tloušťce vrstvy . . . . .	53
7.3.1	Vyhodnocení více vzorků současně . . . . .	55
7.3.2	Vzorek $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 3400 nm . . . . .	56
7.4	Závislost susceptibility na scm vzorků . . . . .	57
7.5	Porovnání vzorků na substrátu Si a BK7 . . . . .	59
<b>8</b>	<b>Závěr</b>	<b>61</b>
	<b>Zdroje</b>	<b>63</b>

## Seznam obrázků

4.1	Mnohonásobné odrazy v tenké vrstvě . . . . .	23
4.2	Naprašování iontovým dělem . . . . .	28
5.1	Sestava pro měření SHG . . . . .	31
5.2	Hustota energie svazku . . . . .	32
5.3	Index lomu pro různá scm . . . . .	35
5.4	Šum okolí zaznamenaný úhlovým scanem . . . . .	37
6.1	Plošný scan - zesilování SHG . . . . .	39
6.2	Zesílení SHG na vzorku $\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	41
6.3	Kumulace zesílení na $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . . . . .	42
6.4	Zeslabování SHG . . . . .	43
6.5	Zesílení SHG na vzorcích deponovaných na BK7 . . . . .	45
7.1	Index lomu pro různá scm . . . . .	47
7.2	Porovnání dvou funkcí s rozdílnými $\chi$ . . . . .	48
7.3	Porovnání příspěvku SHG ze substrátu vůči SHG z vrstev . . . . .	50
7.4	Vyhodnocení polarizačního scanu . . . . .	51
7.5	Intenzita SHG v závislosti na tloušťce vrstvy . . . . .	54
7.6	Vyhodnocení více vzorků zároveň . . . . .	56
7.7	Měření vzorku $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 3400 nm . . . . .	57
7.8	Závislost SHG na scm . . . . .	58
7.9	Porovnání vzorků na substrátech Si a BK7 . . . . .	60

## Seznam tabulek

2.1	Komponenty přispívající k polarizacím na rozhraních . . . . .	16
2.2	Komponenty přispívající k polarizacím v objemu . . . . .	17
5.1	Nastavení iontových děl . . . . .	33
7.1	Ukázka vyhodnocení úhlového scanu . . . . .	47
7.2	Porovnání dvou funkcí s rozdílnými $\chi$ . . . . .	49
7.3	Vliv substrátu na susceptibilitu . . . . .	49
7.4	Polarizační scan - relativní a absolutní hodnoty $\chi$ . . . . .	51
7.5	$\chi^{(2)}$ v závislosti na tloušťce vrstvy . . . . .	53
7.6	Vyhodnocení více vzorků zároveň . . . . .	56
7.7	Závislost $\chi$ na tloušťce vrstvy . . . . .	58
7.8	Porovnání vzorků na substrátech Si a BK7 . . . . .	60

## Seznam zkratek

<b>SHG</b>	Generace druhé harmonické
<b>SFG</b>	Generace součtové frekvence
<b>EFISH</b>	Elektricky indukovaná generace druhé harmonické
<b>LIDT</b>	Laserem indukované změny v materiálu
<b>IR</b>	Infračervené záření
<b>ps</b>	Pikosekunda
<b>fs</b>	Femtosekunda
<b><math>\mu</math>s</b>	Mikrosekunda
<b><math>\mu</math>m</b>	Mikrometr
<b>nm</b>	Nanometr
<b>pm</b>	Pikometr
<b>kHz</b>	Kilohertz
<b><math>\mu</math>J</b>	Mikrojoule
<b>PVD</b>	Depozice odpařením z pevné fáze
<b>CVD</b>	Chemická depozice z plynné fáze
<b>IBS</b>	Naprašování iontovým svazkem
<b>PMT</b>	Fotonásobič
<b>sccm</b>	Jednotka průtoku (standard cubic centimeter per minute)
<b>BBO</b>	Beta barium borát

# 1 Úvod

Optické tenké vrstvy jsou dnes využívány u široké škály optických komponent od obyčejných brýlových skel až po sofistikované medicínské a vojenské systémy. S tímto širokým uplatněním jde i ruku v ruce požadavek na určování mnoha různých vlastností těchto vrstev a kontrola jejich kvality. Tato charakterizace tenkých vrstev je dnes již rozsáhlým oborem s velkým množstvím rozdílných metod a přístupů ke zkoumání vrstev. Jedním z hlavních a rozšířených odvětví charakterizace tenkých vrstev jsou optické metody, které mívají tu výhodu, že jsou nedestruktivní a vrstvu typicky nijak neovlivňují. Mezi tyto metody patří i charakterizace pomocí generace druhé harmonické.

Generace druhé harmonické (SHG) je jev nelineární optiky, který je úzce spjat se širokou škálou vlastností daného materiálu, čehož se postupně začalo využívat právě při charakterizaci vrstev. Naopak jedním z hlavních problémů této metody je složitost v interpretaci a vyhodnocení získaných dat plynoucí právě z citlivosti metody na široké spektrum parametrů. I přes to, že má tedy tato metoda pravděpodobně velký potenciál při zkoumání vrstev, její použití v praxi je zatím poměrně omezené.

Teoretická část této práce se zabývá popisem druhé harmonické a její generací na tenkých vrstvách. Dále zde je nastíněna problematika laserem indukovaných změn v materiálu, které mohou způsobovat problémy a vnášet chyby při měření optickými metodami. Poslední kapitola teoretické části se pak věnuje popisu optických tenkých vrstev a nastiňuje problematiku jejich charakterizace a depozice.

Experimentální část je věnována výhradně měřením druhé harmonické na sestavě umístěné v turnovském výzkumném centru TOPTEC a následnému vyhodnocení naměřených dat. Měření byla prováděna na vzorcích  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (vzorky s různým podílem kyslíku a dusíku) deponovaných na skleněné a křemíkové substráty. Tato měření měla za cíl primárně prozkoumat závislosti generace druhé harmonické na různých parametrech samotných tenkých vrstev (jejich tloušťka, poměr kyslíku a dusíku ve vrstvě, atd.) a dále závislost generace druhé harmonické na způsobu měření (úhel dopadu, změna polarizace vstupního paprsku, atd.). Jednotlivá měření mají také za cíl otestovat limity této metody charakterizace a zároveň i limity samotné sestavy.

V experimentální části jsou dále ukázány způsoby vyhodnocování dat i s příslušnými výsledky a zároveň jsou zde diskutovány problémy spjaté především s již zmíněnou složitou interpretací způsobenou vlivem mnoha různých parametrů vrstvy na tato měření.

## 2 Nelineární optika

V klasické lineární optice fotony splňují princip superpozice, což znamená, že ve chvíli, kdy se protínají dva paprsky světla, navzájem se nijak neovlivňují. Tento předpoklad však přestává platit v určitých materiálech a typicky při vyšších intenzitách. V těchto případech se pak paprsky mohou různým způsobem ovlivňovat a vznikají zde různé efekty závislé nelineárně na intenzitě světla. Tomuto chování se pak obecně říká nelineární optika. Jak již bylo naznačeno v názvu a v úvodu, tato práce se bude primárně zabývat jedním z těchto nelineárních jevů a to takzvanou generací druhé harmonické, která bude prováděna na tenkých vrstvách. [1]

### 2.1 Generace druhé harmonické

Při průchodu světla, přesněji řečeno elektromagnetického vlnění, skrze materiál dochází díky elektrické složce vlnění  $\vec{E}$  k vychýlení elektronů v daném materiálu a vzniká tak elektrický dipólový moment  $\vec{p}$ . Průměrem těchto dipólových momentů napříč celým objemem materiálu je pak takzvaná elektrická polarizace  $\vec{P}$ , která se, na rozdíl od jednotlivých dipólových momentů, projevuje makroskopicky a ovlivňuje intenzitu elektrického pole v materiálu. [1]

Elektrická polarizace v lineární optice závisí přímo úměrně na intenzitě světla, která skrz materiál prochází a lze ji tedy zapsat jako

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}, \quad (2.1)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $\chi^{(1)}$  je lineární susceptibilita, což je tenzor druhého řádu. [1]

V nelineární optice se však obecně vyskytují susceptibility n-tých řádů, které jsou zapsány pomocí tenzoru řádu  $n+1$ . Polarizace je pak závislá na n-té mocnině elektrické intenzity a při často využívané dipólové aproximaci (tzn. při předpokladu prostorově homogenních polí [2]) ji lze obecně zapsat jako

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \sum_{n=2}^{\infty} \chi^{(n)} \vec{E}^n \quad (2.2)$$

Typicky platí, že čím vyšší je řád nelinearity, tím méně se bude projevovat, z čehož vyplývá, že vyšší řády lze často zanedbat. V rámci této práce bude počítáno primárně s nelinearitami druhého a třetího řádu a vyšší řády zde budou tedy po většinu času zanedbány. Polarizace lze při takovémto zanedbání zapsat jako

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3, \quad (2.3)$$

kde  $\chi^{(1)}$  je lineární susceptibilita (tenzor druhého řádu),  $\chi^{(2)}$  je susceptibilita druhého řádu (tenzor třetího řádu)  $\chi^{(3)}$  je susceptibilita třetího řádu (tenzor čtvrtého řádu). [1, 2]

Člen  $\vec{E}^2$  udává závislost polarizace na druhé mocnině elektrické intenzity a také naznačuje, že zde dochází k mísení dvou vln. Obecně tyto vlny nemusí mít stejnou frekvenci, amplitudu, atd. a mohou pocházet ze dvou různých zdrojů, obecně pak dochází k takzvané SFG (Sum Frequency Generation neboli generace součtové frekvence). Tento jev je popsán druhým členem v rovnici 2.3. [1]

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 \quad (2.4)$$

V této práci se budu zabývat výhradně speciálním případem, kdy obě působící vlny pochází ze stejného zdroje a mají tedy stejnou frekvenci, amplitudu, atd. V tomto případě tedy může dojít ke dvěma efektům. Prvním z těchto efektů je takzvaná optická rektifikace, kdy dojde k odečtení frekvencí a výsledkem je statická polarizace. Tento jev pro tuto práci však není podstatný. [1, 3]

Druhým jevem, který může nastat a kterým se tato práce zabývá, je takzvaná SHG (Generace druhé harmonické), tedy jev, při kterém vzniká vlna o dvojnásobné frekvenci, a tedy poloviční vlnové délce.

### 2.1.1 Susceptibilita druhého řádu pro SHG

Nelineární susceptibilita druhého řádu  $\chi^{(2)}$  je obecně tenzor třetího řádu o velikosti 3x3x3, kde může všech 27 prvků být na sobě nezávislých. SHG je ale, jak již bylo řečeno, speciálním případem, kdy na sebe působí dvě identická elektrická pole a my tedy tato pole můžeme navzájem zaměňovat a výsledek musí být stejný. Z tohoto faktu plyne jistá symetrie, která nám počet nezávislých prvků v tenzoru redukuje na 18. Toto číslo však může být ještě dále zmenšováno v závislosti na symetrii materiálu. [1]

Susceptibilita je vlastností materiálu a měla by tedy mít stejnou symetrii jako má daný materiál. Například pro centrosymetrické materiály, které vykazují inverzní symetrii (tedy symetrii přes svůj střed) musí susceptibilita splňovat  $\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{ijk}^{(2)}$ , což samozřejmě platí jen ve chvíli, kdy  $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ . Z toho tedy plyne, že by centrosymetrické materiály samy o sobě neměly umožňovat ve svém objemu generaci druhé harmonické. Jedním z takovýchto materiálů je například křemík, který se využívá jako substrát pro tenké vrstvy u části vzorků, které jsem zkoumal nebo amorfní  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ze kterého byly některé zkoumané tenké vrstvy. [1, 2, 4]

### 2.1.2 SHG na rozhraních

Jak již bylo řečeno, pokud je materiál centrosymetrický a homogenní (což platí pro námi zkoumané vzorky), v jeho objemu nevzniká v rámci dipólové aproximace jev SHG. U takovýchto materiálů se však SHG projevuje na rozhraních s jinými materiály a to z toho důvodu, že je zde narušena symetrie, která brání generaci druhé harmonické. [2, 5]

	pP	sP	mixP	sS	pS	mixS
$\chi_{zzz}^{(2)}$	✓		✓			
$\chi_{zxx}^{(2)}$	✓	✓	✓			
$\chi_{xxz}^{(2)}$	✓		✓			✓

Tabulka 2.1: Komponenty přispívající k jednotlivým polarizacím - první písmeno udává polarizaci vstupního paprsku (mix znamená polarizace se stejným příspěvkem s a p polarizace), druhé písmeno udává polarizaci výstupní SHG (převzato z [2])

Na těchto rozhraních se objevují v tenzoru  $\chi^{(2)}$  nenulové prvky a v případě našich vzorků se jedná o pět nenulových prvků, z nichž jsou pouze tři nezávislé označené jako  $\chi_{zzz}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)}$  a  $\chi_{xxz}^{(2)}$ . Osy x a y byly pro tuto práci a schémata v ní zvoleny jako osy udávající rovinu rozhraní a osa z byla zvolena tak, aby reprezentovala normálu k této rovině. Mimo to osy x a z leží v rovině dopadu paprsku a osa y je na ně kolmá. To jaké komponenty skutečně přispívají k SHG pak závisí na polarizaci vstupního paprsku a výstupního SHG paprsku (viz tabulka 2.1). Z toho také vyplývá, že i intenzita výsledného pole vytvořeného pomocí SHG bude závislé mimo jiné na polarizaci. Maximálních hodnot SHG lze dosáhnout při pP polarizaci (p-polarizace vstupního paprsku a p-polarizace SHG), sP polarizace (s-polarizace vstupního paprsku a p-polarizace SHG) a mixS (polarizace vstupního paprsku tak, aby měl stejný příspěvek z s i p polarizace a s-polarizace SHG). [2, 5]

### 2.1.3 Elektricky indukovaná generace druhé harmonické

EFISH neboli electric-field-induced second-harmonic generation (elektricky indukovaná generace druhé harmonické) je dalším ze způsobů, jakým je možné generovat SHG. V tomto případě se však nejedná o nelineární jev druhého řádu, nýbrž řádu třetího, z čehož také vyplývá, že tento jev bude závislý na třetí mocnině elektrického pole (viz rovnice 2.2). V tomto případě spolu interagují elektrická pole dopadajících vln a elektrické pole na povrchu nebo uvnitř tenké vrstvy. Elektrické pole na povrchu (případně uvnitř) vrstvy může být vytvářeno jak externím zdrojem, tak i například díky fotoionizaci, kdy v materiálu vznikají volné náboje. EFISH se může projevovat jak na povrchu vrstvy, tak i v jejím objemu, výslednou polarizaci lze pak zapsat jako

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \epsilon_0 \chi_S^{(3)} \vec{E}^2 \vec{E}_{surf} + \epsilon_0 \chi_B^{(3)} \vec{E}^2 \vec{E}_{bulk}, \quad (2.5)$$

kde první člen udává příspěvek z dipólové aproximace (viz 2.4), druhý člen udává příspěvek EFISH z povrchu ( $\chi_S^{(3)}$  je susceptibilita na povrchu,  $\vec{E}_{surf}$  je elektrické pole na povrchu) a třetí člen udává příspěvek EFISH z objemu ( $\chi_B^{(3)}$  je susceptibilita v objemu vrstvy,  $\vec{E}_{bulk}$  je elektrické pole v objemu vrstvy). [1, 2, 6]

### 2.1.4 SHG v objemu

Při popisu principů a omezení SHG jsme se doteď zabývali případem, kdy předpokládáme prostorově homogenně rozložené elektrické pole, tedy využíváme takzvané dipólové



aproximace. Této aproximace lze poměrně dobře využít právě v místech, kdy příspěvky z elektrických dipólů značně převyšují příspěvky z ostatních multipólů (elektrický kvadrupól, magnetický dipól, atd.), tedy například na rozhraních, kde je porušená symetrie. V místech, kde je ale příspěvek z elektrických dipólů zanedbatelný (tedy například v objemu centrosymetrických materiálů), již tuto aproximaci využít nelze a je nutné započítat příspěvky i z „vyšších“ multipólů. Ve většině případů stačí však započítat příspěvky z magnetických dipólů a elektrických kvadrupólů, neboť čím vyšší řád, tím méně bude přispívat k celkové polarizaci (tzn. multipóly jako magnetický kvadrupól, elektrický oktopól, atd. lze bez větších obtíží zanedbat). [2, 6, 5]

Za předpokladu výše zmíněné aproximace a za předpokladu izotropního centrosymetrického materiálu vzniknou v rovnici 2.4 další členy, které náležejí daným multipólům. Obdobně, jako bylo popsáno dříve, se však díky symetrii velké množství komponent těchto členů vynuluje a ve výsledku zůstane jen několik nezávislých členů, které se typicky označují jako  $\beta$ ,  $\gamma$  a  $\delta$ . Výsledný příspěvek k polarizaci od těchto členů pak lze zapsat jako

$$\vec{P}^{MP} = \beta \vec{E}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + \gamma \vec{\nabla}(\vec{E} \cdot \vec{E}) + \delta(\vec{E} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} \quad (2.6)$$

Mimo to, příspěvek z koeficientu  $\beta$  bude téměř nulový (a můžeme ho tedy zanedbat), protože předpokládáme velmi malé gradienty elektrického pole, což znamená, že  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$  se bude blížit k nule a koeficient  $\gamma$  je nerozlišitelný od SHG generované na rozhraní. Dále také, obdobně jako u SHG na rozhraních, záleží na polarizaci vstupního a výstupního paprsku, neboť ne vždy se musí dané koeficienty projevit. To jaké koeficienty se při dané kombinaci polarizací projeví je vidět v tabulce 2.2. [2, 6, 5]

	pP	sP	mixP	sS	pS	mixS
$\gamma$	✓	✓	✓			
$\beta$						
$\delta$	✓		✓			✓

Tabulka 2.2: Komponenty přispívající k jednotlivým polarizacím v objemu - první písmeno udává polarizaci vstupního paprsku (mix znamená polarizace se stejným příspěvkem s a p polarizace), druhé písmeno udává polarizaci výstupní SHG, komponenta  $\delta$  se bude projevovat pouze při dvoupaprskovém uspořádání (převzato z [2])

## 3 Laserem indukované změny v materiálu

Při průchodu záření skrz materiál může docházet k různým lokálním změnám a poškozením v daném materiálu. Tyto změny mohou být makroskopické (např. mechanické poškození, kdy dojde například k propálení materiálu), ale mohou být i mikroskopické a na první pohled velmi špatně detekovatelné (např. změny indexu lomu). Aby k takovýmto změnám docházelo (respektive aby byly vůbec detekovatelné), musí mít záření dostatečnou intenzitu, což pro většinu běžných zdrojů světla neplatí, problém však nastává při využití laserů. Záření z laserů bývá typicky fokusováno do velmi malých spotů a když se k tomu přidají velmi krátké pulsy, ve kterých laser pracuje (například v případě této práce řádově několik set femtosekund), mohou daným místem, kam dopadá světlo laseru, procházet poměrně vysoké výkony záření.

### 3.1 Ionizace

#### 3.1.1 Fotoionizace

Fotoionizace je efekt, při kterém vzniká v materiálu (typicky polovodiči) volný náboj a to díky přímému působení elektromagnetického pole. Při fotoionizaci dochází k tomu, že je elektron vybuzen z valenčního pásu skrze zakázaný pás do vodivostního pásu. Tento proces způsobí, že zde vznikne pohyblivý pár díra-elektron. Je několik způsobů, jak k takovémuto vybuzení může dojít: [7]

**Multifotonová absorpce** - Jedná se o nelineární jev při kterém dojde k absorpci dvou nebo více fotonů, které mají v součtu dostatečnou energii na vybuzení elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního. [7]

**Tunelový jev** - Tunelový jev je kvantový děj, při kterém se elektron dostane skrze potenciálovou bariéru (tedy v tomto případě skrze zakázaný pás do pásu vodivostního) bez toho, aby měl dostatečnou energii na její překonání. [7, 8]

**Kombinace výše zmíněných** - Jedná se o kombinaci dvou výše zmíněných jevů, kdy každý z jevů do jisté míry přispívá k vybuzení elektronu. Pro nižších intenzitách záření je typicky dominantní multifotonová absorpce a naopak při vyšších intenzitách dominuje tunelový jev. [7]

### 3.1.2 Lavinová ionizace

Lavinová ionizace je takzvaným druhotným ionizačním procesem, protože nastává až ve chvíli, kdy jsou v materiálu volné nosiče náboje generované například výše zmíněnou fotoionizací. Při lavinové ionizaci dochází k tomu, že volný elektron získá energii z takzvaného inverzního brzděného záření (děj při kterém elektron při kolizi s atomem absorbuje jeden nebo více fotonů a získá tím energii [9]). Takovýto elektron s vyšší energií může následně interagovat s dalšími elektrony, předávat jim část svojí energie a vytvářet z nich tak volné elektrony. Pokud tento typ ionizace převažuje, růst volných nosičů je exponenciální, což často bývá díky velkému nárůstu volných nosičů a absorpcí velkého množství energie spojeno s poškozením materiálu. Lavinová ionizace převažuje typicky v případě, když jako zdroj záření využíváme laser o délce pulzu řádově 1 ps a delší. [7]

## 3.2 Změna indexu lomu

Vytváření plasmy v dielektriku díky ionizaci může vést k permanentním lokálním změnám v materiálu a to především procesem zahřívání, které je způsobeno nezářivou rekombinací volných nosičů. Tímto způsobem dochází k předání energie z nosiče náboje fononům materiálu a tedy k lokálnímu zahřívání. Pokud je předaná energie dostatečně vysoká, může docházet k lokálnímu měknutí a tavení materiálu, díky čemuž se mění jeho vlastnosti. [7]

Objem zahřátého materiálu je typicky několik  $\mu\text{m}^3$ , tudíž následné chladnutí je velmi rychlé (řádově okolo 1  $\mu\text{s}$ ) a dojde k tomu, že případné změny zůstanou v materiálu „zamrzlé“ a stanou se tak permanentními. Pokud však využíváme laseru s vysokou opakovací frekvencí (500 kHz a více), materiál v ozařovaném místě nestačí dostatečně vychladnout před ozářením dalším pulzem a dochází tak k akumulaci energie. [7]

Zahřívání bývá typicky primární příčinou lokální změny indexu lomu. Změny indexu lomu můžeme docílit změnou hustoty  $\rho$ , molární refraktivity  $R$  (míra polarizovatelnosti iontu, viz [10]) nebo molární hmotnosti  $M$ . To jak jednotlivé změny působí na index lomu je možné zjistit z Lorentz-Lorenzovy rovnice, kterou lze zapsat následovně [7, 10]

$$R \frac{\rho}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3.1)$$

### 3.2.1 Změna hustoty materiálu

Rychlé chladnutí či rázové vlny vznikající při zahřívání materiálu mohou způsobovat lokální změny v hustotě materiálu. Čím vyšší je pak hustota materiálu, tím vyšší je i index lomu, což vyplývá z Lorentz-Lorenzovy rovnice (3.1). Mimo to nám také zákon o zachování hmotnosti udává, že pokud se zvýší hustota materiálu v daném místě (tedy i hmotnost), musí se v blízkém okolí hustota snížit, aby celková hmotnost zůstala konstantní. Znamená to tedy, že vždy při změně indexu lomu bude docházet lokálně k jeho zvýšení v jednom místě a snížení v druhém. [7]

### 3.2.2 Změna fáze materiálu

Materiály, kupříkladu křemík, mohou při zahřívání přecházet mezi různými fázemi. Změna fáze mimo jiné typicky mění hustotu materiálu (což má opět vliv na index lomu, jak bylo řečeno dříve), avšak zároveň se i mění vazby mezi atomy, což může ke změně indexu lomu taktéž přispívat. Pokud se opět vrátíme k Lorentz-Lorenzově rovnici (3.1), efekt změny ve vazbách mezi atomy je zde vyjádřen pomocí molární refraktivity. Mimo změnu indexu lomu může taktéž docházet ke vzniku (nebo zániku) dvojlomu, což je způsobeno tím, že některé fáze materiálu mohou být izotropní a jiné anizotropní. [7, 11]

### 3.2.3 Barevná centra

Barevná centra jsou defekty v krystalové mřížce materiálu, tedy místa, kde byla mřížka například kvůli zahřívání pozměněna. Barevná centra tedy způsobují změny v molární refraktivitě (bez změny hustoty) a tím lokálně mění index lomu. K vytváření barevných center dochází typicky při využití laserů s ultrakrátkými pulsy, nicméně s „nižší“ opakovací frekvencí, kdy ještě nedochází ke kumulaci energie. [7]

### 3.2.4 Mechanické napětí

Při působení mechanického napětí na materiál může docházet ke změně indexu lomu. Příčiny mohou být dvě, první z nich je změna hustoty, která způsobuje, že se index lomu mění izotropně. Druhou příčinou je pak samotné mechanické napětí, díky kterému se ale index lomu mění anizotropně a může se tak v materiálu vytvářet dvojlom. [7]

### 3.2.5 Bublinky

Bublinky (neboli „voids“) jsou mikroskopické kapsy s vakuem v materiálu, které jsou obaleny zhuštěným materiálem. Vznikají pokud je plasma v materiálu dostatečně husté, načež zde díky Coulombovským silám začnou vznikat mikroskopické výbuchy, které zformují právě tato prázdná místa. Změny indexu lomu, které tyto defekty způsobují, jsou mnohonásobně větší než u předešlých procesů. [7]

## 3.3 Koherentní fotogalvanický efekt

Koherentní fotogalvanický efekt nespadá v pravém slova smyslu do LIDT (laserem indukované změny v materiálu), avšak pro potřeby této práce byl do této kapitoly zařazen.

Koherentní fotogalvanický efekt je jev, při kterém v materiálu při dopadu světla vzniká elektrické pole a dochází k prostorové separaci náboje napříč materiálem. Aby mohl tento jev vůbec nastat, je nutné splnit dvě podmínky - v materiálu musí být dostatek defektů, které vytváří past'ové hladiny pro elektrony a na materiál musí zároveň dopadat dva paprsky, kde jeden z paprsků musí odpovídat druhé harmonické

druhého paprsku (může se jednat jak o záření ze separátního zdroje, tak i o druhou harmonickou, která se generuje přímo v materiálu). [12, 13]

Pokud jsou tyto podmínky splněny, začne docházet k takzvané asymetrické fotoionizaci. Tento efekt je obdobou multifotonové fotoionizace zmíněné v sekci 3.1.1. V tomto případě mohou být elektrony z pastvých hladin s jistou pravděpodobností vybuzeny buď dvoufotonovou absorpcí nebo absorpcí jednofotonovou, pokud se jedná o foton druhé harmonické, který má dvojnásobnou energii. Takováto ionizace bude záviset na směru šíření vlny. Pro potřeby této práce uvažujeme šíření vlny pouze v jednom směru, tedy jako jednorozměrný proces. Směry v tomto případě pak budou označeny jako kladný směr (směr šíření vlny) a záporný směr (proti směru šíření vlny). Rychlost ionizace (ionization rate) se pak dle [13] dá zapsat jako

$$\rho^\pm \sim |E_{2\omega} \pm i\zeta E_\omega E_\omega|^2, \quad (3.2)$$

kde  $\rho^\pm$  je rychlost ionizace v kladném a záporném směru,  $E_\omega$  je elektrické pole „základní“ vlny,  $E_{2\omega}$  je elektrické pole vlny druhé harmonické (tedy vlna s dvojnásobnou frekvencí, než má „základní“ vlna) a  $\zeta$  je koeficient vztahující se k pravděpodobnosti ionizace. [12, 13]

Takováto anizotropní excitace elektronů následně vede ke vzniku fotoproudu, který je úměrný rychlosti fotoionizace a lze jej zapsat jako

$$j_{ph} \sim \rho^+ - \rho^- \quad (3.3)$$

Po dosazení 3.2 do vztahu 3.3 dostáváme

$$j_{ph} \sim \beta E_{2\omega} E_\omega^* E_\omega, \quad (3.4)$$

kde  $\beta$  reprezentuje fotogalvanický koeficient a  $E_\omega^*$  je komplexně sdružený tvar k  $E_\omega$  (tedy předpis vlny s frekvencí  $-\omega$ ). [12, 13]

Dále budeme předpokládat předpis vlny šířící se ve směru osy  $z$ , který lze zapsat jako

$$E_\omega = E_{0\omega} e^{i(\omega t - k_{z\omega} z)}, \quad (3.5)$$

kde  $E_{0\omega}$  je amplituda vlny,  $t$  je čas a  $k_{z\omega}$  ( $z$ ) je složka  $z$  vlnového (polohového) vektoru.

Pokud následně dosadíme tento předpis do vztahu 3.4, získáme

$$j_{ph} \sim \beta E_{02\omega} E_{0\omega} E_{0\omega} e^{i\Delta k_z z}, \quad (3.6)$$

kde  $E_{02\omega}$  ( $E_{0\omega}$ ) jsou amplitudy elektrických polí a  $\Delta k_z$  je rozdíl mezi vlnovými vektory základní vlny a druhé harmonické ( $\Delta k_z = k_{z2\omega} - 2k_{z\omega}$ ). [12, 13]

Jak je možné si z tohoto vztahu povšimnout, došlo k odečtení frekvencí a vzniklý fotoproud tedy na frekvenci není závislý. Závislost proudu však zůstal na poloze, přesněji řečeno na členu  $e^{i\Delta k_z z}$ . Díky této závislosti se fotoproud periodicky mění podél osy šíření  $z$  a dochází tak k separaci jednotlivých elektronů. Tímto způsobem se vytváří v materiálu periodická „mřížka“ s různou hustotou elektronů. Díky této

separaci náboje zároveň v materiálu vzniká elektrické pole  $E_{DC}$ , které působí ve směru proti fotoproudu a lze zapsat jako

$$E_{DC} = -\frac{j_{ph}}{\sigma}, \quad (3.7)$$

kde  $\sigma$  je elektrická vodivost. [12, 13]

Poté, co na materiál přestane dopadat světlo, zastaví se i fotoionizace a elektrony začnou postupně relaxovat do nižších energetických hladin. Tato relaxace však probíhá v místech, kde se elektrony zrovna nacházejí a dříve vzniklá mřížka s rozdílnou hustotou elektronů se tak zachovává a při dalším ozáření vzorku je separace náboje (a tedy i vznikající elektrické pole) čím dál výraznější a to až do jisté míry saturace. [12, 13]

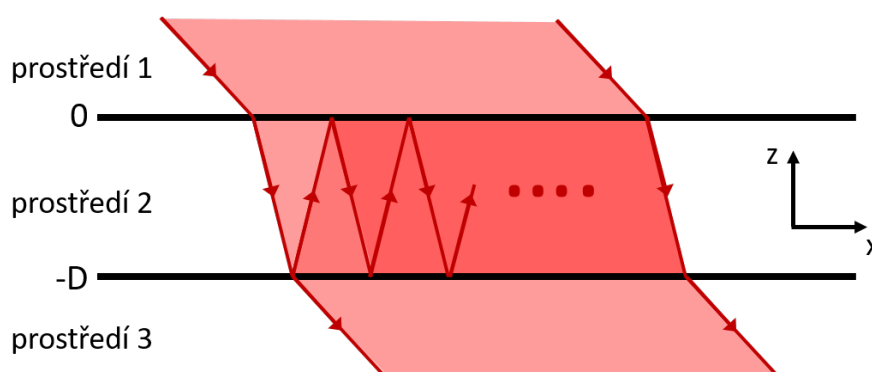
Tento jev mimo jiné přispívá i k SHG a to přes již dříve zmíněný proces elektricky indukované generace druhé harmonické (viz sekce 2.1.3), kde elektrické pole  $E_{DC}$  je pole, které interaguje s elektrickými poli vstupního paprsku. Detailnější popis tohoto jevu a jeho vlivu na SHG je možné najít v publikacích [12] a [13].

## 4 Optické tenké vrstvy

### 4.1 Elektrické pole v tenkých vrstvách

Nejprve předpokládejme situaci se dvěma nekonečnými prostředími (označené jako 1 a 3), mezi kterými se nachází rozhraní. Příchozí vlna se v tomto případě šíří z prostředí 1 do prostředí 3. Po dopadu vlny na rozhraní se v takovémto případě část energie vlny odrazí a část projde do druhého prostředí. Jaká část energie projde a jaká část se odrazí lze pak zapsat pomocí reflexních a transmisních Fresnelových koeficientů.

Nyní předpokládejme obdobnou situaci, avšak s tenkou vrstvou (typicky podobné nebo menší tloušťky než je vlnová délka dopadajícího světla) označenou jako prostředí 2, která se nachází mezi prostředími 1 a 3. Geometrii tohoto případu je možné vidět na obrázku 4.1. Pokud budeme dále předpokládat, že průměr paprsku je výrazně větší než tloušťka vrstvy (což je v mnoha případech reálný předpoklad, neboť tloušťky optických tenkých vrstev bývají nejvýše jednotky mikrometrů a průměry laserových paprsků bývají i při fokusaci typicky desítky mikrometrů a více) bude uvnitř vrstvy docházet k mnohonásobným odrazům a následné interferenci obdobně jako u Fabry-Pérotova etalonu (viz sekce 4.1.2 nebo publikace [14]), což je znázorněno i na obrázku 4.1. Popis elektrického pole lze následně rozdělit na dva případy - elektrické pole na rozhraních mezi prostředími a elektrické pole uvnitř v objemu vrstvy, oba přístupy budou popsány v sekcích dále. [2, 6]



Obrázek 4.1: Paprsek dopadající na tenkou vrstvu o tloušťce  $D$  (prostředí 2) mezi dvěma prostředími, uvnitř které dochází k mnohonásobným odrazům (převzato a upraveno z [6])

### 4.1.1 Fresnelovy koeficienty

Fresnelovy koeficienty slouží pro popis intenzity elektrického pole, která projde (transmisní koeficient) nebo se odrazí (reflexní koeficient) na rozhraní dvou prostředí. Koeficienty mají rozdílné hodnoty pro  $s$  polarizaci a  $p$  polarizaci a jsou závislé na úhlu dopadu paprsku a indexech lomu obou optických prostředí. Jedním ze způsobů zápisu je zápis pomocí vlnových vektorů, který vypadá následovně

$$\begin{aligned} r_{ij}^s &= \frac{k_{iz} - k_{jz}}{k_{iz} + k_{jz}} & r_{ij}^p &= \frac{k_{iz}\epsilon_j - k_{jz}\epsilon_i}{k_{iz} + k_{jz}} \\ t_{ij}^s &= \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k_{jz}} & t_{ij}^p &= \frac{2k_{iz}n_in_j}{k_{iz}\epsilon_j + k_{jz}\epsilon_i} \end{aligned} \quad (4.1)$$

kde  $i$  a  $j$  označují dvě prostředí,  $k_z$  je  $z$  složka vlnového vektoru,  $\epsilon$  je relativní permitivita a  $n$  je index lomu. Pro větší přehlednost se pak tyto koeficienty dají zapsat jako diagonální tenzory  $\overset{\leftrightarrow}{r}_{ij}$  a  $\overset{\leftrightarrow}{t}_{ij}$  o velikosti  $3 \times 3$  (viz [2]). [2, 15]

### 4.1.2 Fabry-Pérotův etalon

Jak již bylo zmíněno dříve, pro popis elektrického pole v tenké vrstvě se využívá obdobného popisu jako pro Fabry-Perotův interferometr. Tento popis je založen na mnohonásobných odrazech paprsku ve vrstvě, tak jak je znázorněno na obrázku 4.1.

Mějme vlnu v prostředí 2 s elektrickým polem  $E$  pohybující se v záporném směru osy  $z$ , která sem kupříkladu prošla z prostředí 1 nebo zde vznikla díky nelineárním jevům. Tato vlna prochází prostředím 2 na rozhraní mezi tímto prostředím a prostředím 3, zde se odrazí (odraz popsán reflexním koeficientem  $\overset{\leftrightarrow}{r}_{23}$ ) a s opačným vlnovým vektorem se vrací k rozhraní mezi prostředím 2 a 1. Zde opět dochází k odrazu (popsáno koeficientem  $\overset{\leftrightarrow}{r}_{21}$ ) a vlna se vrací zpět. Tento cyklus probíhá do nekonečna a při každém takovémto cyklu se intenzita vlny díky reflexním koeficientům snižuje, a zároveň dochází k fázovému zpoždění o  $2k_{2z}D$ , kde  $2k_{2z}$  je vlnový vektor v ose  $z$  v prostředí 2 a  $D$  je tloušťka vrstvy. Imaginární část vlnového vektoru pak udává i absorpci v daném materiálu. [2, 6, 14]

Matematicky lze tento průběh zapsat následovně

$$\vec{E}_{FP\pm} = \vec{E}_{\pm} (\overset{\leftrightarrow}{1} + (\overset{\leftrightarrow}{r}_{21}\overset{\leftrightarrow}{r}_{23} e^{2ik_{2z}D}) + (\overset{\leftrightarrow}{r}_{21}\overset{\leftrightarrow}{r}_{23} e^{2ik_{2z}D})^2 + \dots), \quad (4.2)$$

kde  $\vec{E}_{FP\pm}$  je výsledné pole ve vrstvě a  $\overset{\leftrightarrow}{1}$  je jednotkový tenzor. Vztah 4.2 je nekonečná geometrická řada, kterou je možné zapsat ve tvaru [2, 6]

$$\vec{E}_{\pm} \sum_{l=0}^{\infty} (\overset{\leftrightarrow}{r}_{21}\overset{\leftrightarrow}{r}_{23} e^{2ik_{2z}D})^l = \vec{E}_{\pm} \frac{1}{\overset{\leftrightarrow}{1} - \overset{\leftrightarrow}{r}_{21}\overset{\leftrightarrow}{r}_{23} e^{2ik_{2z}D}} \quad (4.3)$$

### 4.1.3 Elektrické pole v objemu vrstvy

Mějme dříve popsanou situaci, která je vidět na obrázku 4.1, kdy mezi prostředím 1 a 3 je tenká vrstva o tloušťce  $D$  označená jako prostředí 2. Rozhraní mezi prostředím



považujeme v tomto případě za zanedbatelná a jedno optické prostředí přechází na rozhraní okamžitě v druhé. Dále uvažujme vlnu, která se šíří v záporném směru osy  $z$  (tzn. z prostředí 1 do prostředí 3) označenou jako  $\vec{E}_-$ . Část této vlny se na rozhraní mezi prostředími 1 a 2 odrazí a část projde. Prošlá část bude definována transmisním koeficientem  $t_{12}^{\leftrightarrow}$  a intenzita elektrického pole takovéto vlny bude tedy  $t_{12}^{\leftrightarrow} \vec{E}_-$ . Dosazením do vztahu 4.3 pak dostaneme celkové pole uvnitř vrstvy. [2, 6, 15].

$$\vec{E}_{bulk} = \vec{E}_- \frac{t_{12}^{\leftrightarrow}}{1 - r_{21}^{\leftrightarrow} r_{23}^{\leftrightarrow} e^{2ik_{2z}D}} \quad (4.4)$$

#### 4.1.4 Elektrické pole na rozhraních

Mějme podobnou situaci jako byla popsána dříve, nicméně v tomto případě považujeme rozhraní mezi prostředími za infinitezimálně tenké vrstvy se stejným indexem lomu jako prostředí 1 (pro zjednodušení modelu se jedná o vakuum). V takovémto případě nebude docházet k mnohonásobným odrazům pouze v objemu prostředí 2, ale také ve vrstvách tvořících rozhraní. Elektrické pole budeme dále vyšetřovat zvlášť na rozhraní mezi prostředími 1 a 2 (označené jako  $S$ ) a na rozhraní mezi prostředími 2 a 3 (označené jako  $I$ ). [2]

Elektrické pole na rozhraní  $S$  je možné zapsat následovně

$$\vec{E}_S = \left( \overset{\leftrightarrow}{1} + r_{12}^{\leftrightarrow} + t_{12}^{\leftrightarrow} r_{23}^{\leftrightarrow} \left( \sum_{l=0}^{\infty} (r_{21}^{\leftrightarrow} r_{23}^{\leftrightarrow} e^{2ik_{2z}D})^l \right) t_{21}^{\leftrightarrow} e^{2ik_{2z}D} \right) \vec{E}_- \quad (4.5)$$

První člen  $\overset{\leftrightarrow}{1}$  udává původní vlnu, druhý člen  $r_{12}^{\leftrightarrow}$  udává vlnu odraženou od rozhraní a třetí člen reprezentuje mnohonásobné odrazy v samotné tenké vrstvě (tzn. v prostředí 2), což odpovídá vztahu 4.4. Oproti vztahu 4.4 jsou zde však koeficienty  $t_{12}^{\leftrightarrow}$  a  $t_{21}^{\leftrightarrow}$ , které udávají jaká část vlny projde do vrstvy a následně jaká část projde zpět do prostředí 1. Mimo to je zde ještě koeficient  $r_{23}^{\leftrightarrow}$ , který udává odraz vlny mezi prostředí 2 a 3. Dříve však bylo zmíněno, že mezi prostředími se v tomto modelu nachází infinitezimálně tenká vrstvička vakua, která reprezentuje rozhraní, tudíž by se mohlo zdát, že využití koeficientu  $r_{23}^{\leftrightarrow}$  není správné, avšak lze dokázat (viz [2]), že se popis reflexe a transmise této vrstvičky a mnohonásobných odrazů, které zde vznikají, dá zredukovat na popis pouze pomocí reflexního koeficientu  $r_{23}^{\leftrightarrow}$ . [2, 15]

$$r_{21}^{\leftrightarrow} + t_{21}^{\leftrightarrow} r_{13}^{\leftrightarrow} \left( \sum_{l=0}^{\infty} (r_{12}^{\leftrightarrow} r_{13}^{\leftrightarrow})^l \right) t_{12}^{\leftrightarrow} = r_{21}^{\leftrightarrow} + \frac{t_{21}^{\leftrightarrow} r_{13}^{\leftrightarrow} t_{12}^{\leftrightarrow}}{1 - r_{12}^{\leftrightarrow} r_{13}^{\leftrightarrow}} = r_{23}^{\leftrightarrow} \quad (4.6)$$

Index 1 v tomto případě značí vrstvičku vakua mezi prostředími 2 a 3. Rovnici 4.5 lze následně zjednodušit za pomoci vztahu

$$t_{ij}^{\leftrightarrow} t_{ji}^{\leftrightarrow} = (\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{ij}^{\leftrightarrow})(\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{ji}^{\leftrightarrow}) \quad (4.7)$$

Dosažením získáme intenzitu elektrického pole na rozhraní mezi prostředními 1 a 2 (rozhraní  $S$ ). [2]

$$\vec{E}_S = \frac{(\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{12})(\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{23} e^{2ik_{2z}D})}{\overset{\leftrightarrow}{1} - r_{21}r_{23}e^{2ik_{2z}D}} \vec{E}_- \quad (4.8)$$

Druhou situací je rozhraní mezi prostředními 2 a 3 (rozhraní  $I$ ), které je opět reprezentováno infinitezimálně tenkou vakuovou mezerou. Obdobným postupem jako u předešlého případu získáme popis elektrického pole  $\vec{E}_I$  na tomto rozhraní, který lze zapsat jako

$$\vec{E}_I = t_{12}t_{21} (1 + r_{13}) \left( \sum_{l=0}^{\infty} (r_{12}r_{13})^l \right) \left( \sum_{m=0}^{\infty} (r_{21}r_{23} e^{2ik_{2z}D})^m \right) e^{ik_{2z}D} \vec{E}_- \quad (4.9)$$

Index 1 se v tomto případě vztahuje k vakuu a tedy jak k prostředí 1, tak i k infinitezimálně tenké vrstvičce reprezentující rozhraní mezi prostředními 2 a 3. [2]

Dosažením vztahů 4.6 a 4.7 do rovnice 4.9 pak můžeme tuto rovnici zjednodušit na

$$\vec{E}_I = \frac{(\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{12})(\overset{\leftrightarrow}{1} + r_{23})e^{ik_{2z}D}}{\overset{\leftrightarrow}{1} - r_{21}r_{23}e^{2ik_{2z}D}} \vec{E}_- \quad (4.10)$$

Výše uvedené popisy polí jak v objemu, tak i na rozhraních vrstvy, platí jak pro původní laserový paprsek, tak i pro paprsek vytvořený díky SHG. [2]

## 4.2 Depozice

Depozice tenkých vrstev je komplexní proces, při kterém se na povrch daného materiálu nanáší požadovaná tenká vrstva. Metoda depozice ve velké míře ovlivňuje vlastnosti a kvalitu vrstvy, z čehož také vyplývá, že přístupů, jak provádět depozici, byla vyvinuta celá řada. Ne všechny tyto metody jsou použitelné pro tenké vrstvy využívané v optice, a proto zde budou dále zmíněny jen dva hlavní přístupy, které se primárně využívají při depozici optických tenkých vrstev. Těmito metodami jsou PVD (Physical Vapour Deposition - depozice odpařením z pevné fáze) a CVD (Chemical Vapour Deposition - chemická depozice z plynné fáze). [16, 17]

### 4.2.1 Chemická depozice

CVD je skupina metod pracujících na principu chemické reakce plynu se substrátem (či reakce v blízkosti substrátu), při které se na tomto substrátu vytváří vrstvička deponovaného materiálu. Díky tomu, že samotné chemické reakce jsou závislé na velkém množství parametrů, jako je koncentrace reaktantů, tlak, teplota, atd., dá se proces depozice změnou těchto parametrů poměrně dobře upravovat, čímž lze ovlivnit vlastnosti vrstvy, rychlost depozice, atd. Výhodou těchto metod je obecně poměrně vysoká rychlost depozice, opakovatelnost vlastností vrstvy a možnost deponování materiálů, které by jinak bylo složité například odpařovat. Příklady CVD

metod jsou metody jako APCVD (Atmospheric Pressure CVD), LPCVD (Low Pressure CVD), PECVD (Plasma Enhanced CVD), CBE (Chemical Beam Epitaxy) a další. [16, 17, 18, 19, 20]

## 4.2.2 Depozice z pevné fáze

PVD je skupina metod, při kterých se atomy uvolňují z terčíku, jenž je tvořen materiálem určeným k depozici, a následně se přichytávají na substrát a vytváří zde vrstvu. Obecně platí, že PVD probíhá za velmi nízkých tlaků, kdy může být do komory přiváděn reaktivní plyn. Například přítomností kyslíku může docházet k oxidaci deponované vrstvy a místo původní vrstvy materiálu získáme jeho oxid - například  $\text{SiO}_2$  depozicí Si. Dvěma hlavními skupinami těchto metod jsou napařování a naprašování. [16, 17, 21]

Napařování je proces, při kterém je terčík z napařovaného materiálu zahříván na poměrně vysokou teplotu až do doby, než dojde k odpařování nebo sublimaci atomů. Plyn, který zde tímto způsobem vzniká, se dostává na substrát, kde desublimuje, čímž vytváří požadovanou tenkou vrstvu. Proces napařování probíhá typicky za vysokého vakua a to především z důvodu rizika kontaminace vrstvy a nutnosti co možná největší střední volné dráhy odpařeného materiálu (průměrná dráha, za kterou se částice srazí v daném prostředí s jinou částicí [22]). [16, 17, 21]

Naprašování je naopak proces, při kterém se atomy z terčíku neuvolňují díky vysoké teplotě, avšak k uvolnění dochází díky kolizím vysokoenergetických iontů s povrchem. Atomy z povrchu terčíku jsou tedy „vystřeleny“ do prostoru a obdobně jako při napařování se přichytávají na povrch substrátu a postupně tak tvoří tenkou vrstvu. Mimo depozici mohou tyto metody také sloužit k čištění povrchu, kdy je obdobným způsobem iontové dělo namířeno přímo na deponovaný vzorek a díky proudu iontů je z povrchu vzorku odstraněno několik horních vrstev atomů. Metody naprašování jsou rozděleny do několika skupin a to především podle toho, jakým způsobem dochází k urychlení částic, které naráží do povrchu terčíku. Konkrétní metody jsou například stejnosměrné naprašování (DC sputtering), radiofrekvenční naprašování (RF sputtering), magnetronové naprašování nebo naprašování iontovým svazkem (IBS), které bude podrobněji popsáno v sekci níže. [16, 17, 21, 23, 24, 25]

## 4.2.3 Naprašování iontovým svazkem

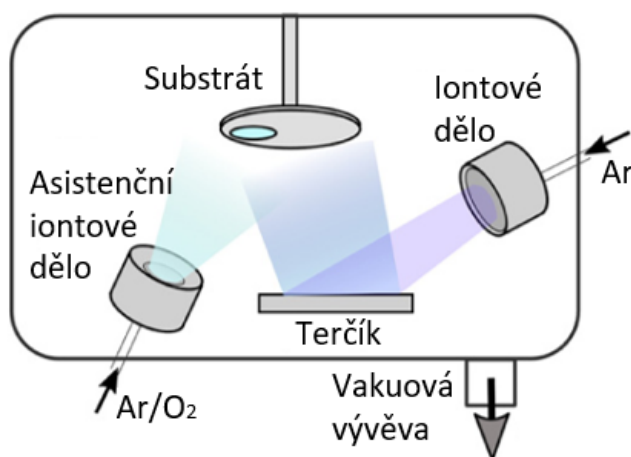
Naprašování iontovým svazkem (Ion Beam Sputtering - IBS) je PVD metoda, při které se na oddělení atomů z povrchu terčíků využívá proud nabitých atomů (iontů), které tvoří iontový svazek. Ve chvíli kdy dojde ke srážce iontu s částicí na povrchu terčíku, pohybující se iont předá částici část své energie a pokud je tato energie dostatečně velká, částice se odtrhne z povrchu a vyletí do prostoru. Úhel, pod kterým částice vyletí, závisí primárně na úhlu dopadu iontu. S největší pravděpodobností tedy vyletí pod podobným úhlem, jako byl úhel dopadu, nicméně s určitou pravděpodobností může letět téměř jakýmkoliv směrem (pro popis této pravděpodobnosti se využívá popisu kosinového zářiče). Stejně jako u ostatních PVD

metod následně odtržená částice narazí na substrát, kde se v ideálním případě zabuduje do jeho povrchu (to jestli k tomu dojde závisí na mnoha faktorech jako je její energie, adheze povrchu, atd.). [17]

IBS se provádí při vysokém vakuu (řádově tlaky okolo  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  Pa), neboť je zde opět potřeba co největší střední volná dráha pro vystřelené částice. Zároveň je také nutné soustavné chlazení terčíku, neboť díky kolizím s ionty dochází k jeho značnému zahřívání, což by mohlo vést kupříkladu k nežádoucímu proměnlivému uvolňování částic. [17]

Výhodou této metody je pak poměrně jednoduchá kontrola nad typem a energií iontů, jejich tokem a úhlem dopadu. Všechny tyto parametry mohou přispívat k vlastnostem vrstvy a u IBS je lze upravovat téměř nezávisle na sobě, což opět dává větší kontrolu nad celým procesem depozice. Další výhodou je fakt, že k výboji v plynu (tedy ke vzniku iontů, které jsou nutné pro vyražení částic z terčíku) nedochází v samotné komoře tak, jako je tomu například u magnetronového naprašování, ale proud iontů je přiváděn z externího zdroje, což je opět výhodné, neboť lze celý proces lépe kontrolovat. [17]

Jedno z možných uspořádání apertury pro IBS je možné vidět na obrázku 4.2. V tomto případě se jedná o IBS s asistenčním iontovým dělem (IBA). Toto asistenční dělo je namířeno přímo na substrát a slouží k několika účelům. Před začátkem samotné depozice pomáhá při čištění substrátu (odstraňuje horní vrstvu substrátu o tloušťce několika atomů, která může být kontaminovaná), slouží jako zdroj neinertních iontů, které mohou reagovat s vyraženými částicemi z terčíku a vytvářet tenké vrstvy z požadovaných sloučenin a taktéž slouží k ovlivnění a usměrnění vyražených částic letících od terčíku na substrát. [17, 26]



Obrázek 4.2: Schéma vakuové komory pro naprašování pomocí iontového svazku. - Jako primární zdroj proudu iontů se využívá iontů z inertního plynu (např. Ar). V asistenčním iontovém děle se mohou využívat jak inertní plyny (např. pro čištění substrátu), tak i plyny neinertní (pro vytváření sloučenin jako je například  $\text{TiO}_2$ ). (převzato a upraveno z [26])

## 4.3 Charakterizace tenkých vrstev

Charakterizace vlastností tenkých vrstev je nedílnou součástí jejich výroby. V dnešní době se využívá různých metod k charakterizaci vrstev, nicméně mnoho z nich je buď destruktivních anebo nejsou schopny měření na rozhraních pod povrchem, tedy například na rozhraní mezi vrstvou a substrátem nebo vrstvou a druhou vrstvou. Tyto nedostatky do jisté míry mohou vyřešit optické metody mezi které se řadí i charakterizace vrstev pomocí SHG. [2]

### 4.3.1 Elipsometrie

Elipsometrie je spektroskopická metoda založená na principu měření změn polarizace odraženého světla od povrchu vzorku. Jedná se o optickou a tedy neinvazivní metodu, jejíž výhodou je fakt, že neměří absolutní hodnoty intenzity světla, ale pouze relativní změny. Díky tomu na výsledky měření nemá vliv například objem vrstvy, kde dochází pouze k útlumu. Pomocí této metody je možné zkoumat například drsnost povrchu [27], mikrostrukturu vrstev [28], tloušťku vrstev, koncentraci dopantů ve vrstvě [29], elektrickou vodivost [30] a další parametry. Podstatou této metody je měření fázového posunu  $\Delta$  mezi  $E_p$  a  $E_s$  ( $p$  a  $s$  polarizované složky světla) a měření poměru jejich amplitud  $\tan \Psi$ . Naměřené průběhy  $\Delta$  a  $\tan \Psi$  se následně porovnávají s modely a dopočítávají se hledané parametry. [31]

### 4.3.2 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je obdobně jako elipsometrie neinvazivní optická metoda, která je však založena na principu měření intenzity světla odraženého (respektive prošlého) od vzorku. Měření typicky probíhá na širokém spektru vlnových délek a při různých úhlech dopadu světla na vzorek. Z naměřených dat lze následně zjistit reflektanci (potažmo transmitanci), které dále slouží k charakterizaci vzorku. [32]

### 4.3.3 Charakterizace pomocí SHG

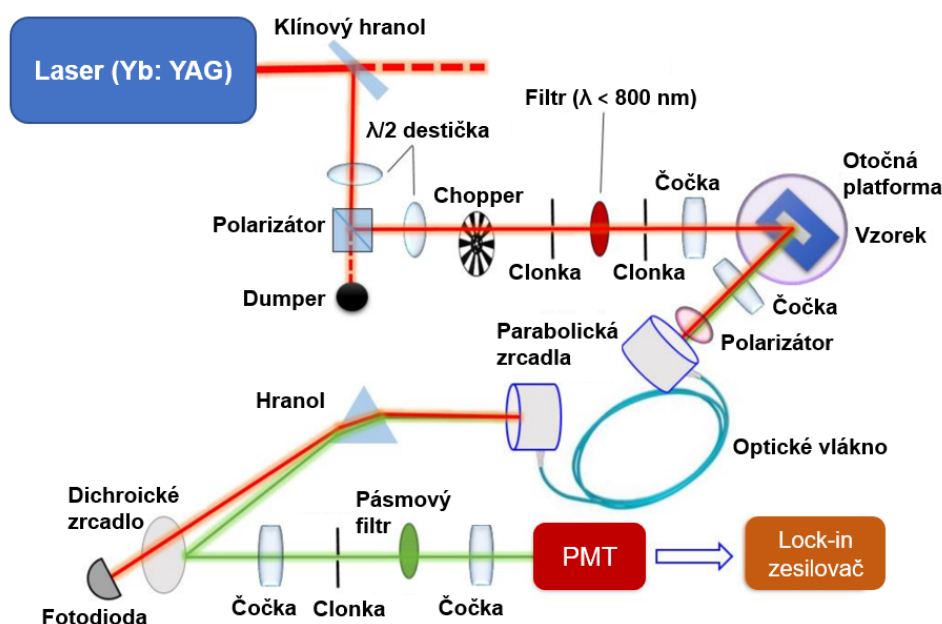
Charakterizace vrstev pomocí SHG je neinvazivní optická metoda spočívající v ozáření vzorku paprskem laseru a následným záznamem signálu SHG. Výhodou této metody je možnost charakterizace rozhraní a vrstev nacházející se pod jinými vrstvami a u centrosymetrických materiálů pak citlivost pouze na rozhraní vrstvy (objem vrstvy u centrosymetrických materiálů, jak bylo zmíněno dříve, při jisté aproximaci negeneruje SHG). Samotný jev SHG je, jak je patrné z dřívějších kapitol, citlivý na mnoho parametrů, což dává této metodě možnost širokého uplatnění a lze tak vyhodnocovat například drsnost povrchu [33], vnitřní a vnější elektrická pole [34, 35], elektrony uvězněné v pastvých hladinách [36], mechanické napětí ve vrstvě [37], kontaminaci vrstev [38], mikrostrukturu povrchu [39] a další parametry. [2]

Nevýhodou této metody je složitá interpretace výsledků, způsobená především citlivostí SHG na velkou škálu parametrů a pro materiály, u kterých se proje-

vuje SHG i v objemu, pak také obtížné rozlišení (v některých případech dokonce nemožnost rozlišení) příspěvků SHG z rozhraní a objemu vrstvy. Z toho důvodu se také často tato metoda využívá v kombinaci s jinými metodami, jako je například dříve zmíněná elipsometrie. [2]

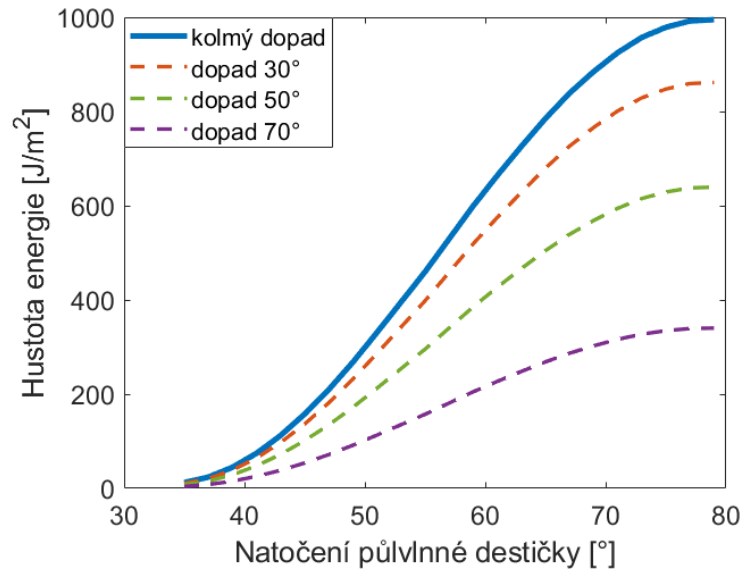
## 5 Experimentální část

### 5.1 Sestava



Obrázek 5.1: Sestava pro měření SHG. (převzato a upraveno z [5])

Měření byla prováděna na již dříve zkonstruované sestavě, jejíž schéma je možné vidět na obrázku 5.1. Jako zdroj světla se zde využívá zesíleného femtosekundového Yb:YAG laseru Pharos od firmy Light Conversion o vlnové délce 1028 nm. Délka pulzu je v tomto případě 225 fs a opakovací frekvence 100 kHz. Energie pulzu je 100  $\mu\text{J}$ , nicméně do samotného experimentu jsou směřovány pouze přibližně 2  $\mu\text{J}$ . Intenzita laserového svazku se dá následně upravovat pomocí otočné půlvlnné destičky a polarizátoru, další půlvlnná destička pak slouží pro nastavení polarizace vstupního paprsku. Dále paprsek prochází skrze optický přerušovač („chopper“), který jej moduluje s frekvencí 530 Hz a dopadá na barevný filtr, který odfiltruje záření pod 800 nm. Paprsek poté prochází na vzorek, který se nachází na otočné platformě, díky které jsme schopni nastavovat úhel dopadu paprsku na vzorek. Na vzorku dochází ke generaci druhé harmonické, tedy záření o vlnové délce 514 nm. Vstupní paprsek i s



Obrázek 5.2: Hustota energie svazku v závislosti na natočenní půlvlnné destičky. Modrá křivka udává hustotu energie při kolmém dopadu paprsku na vzorek, přerušované křivky udávají hustotu energie při dopadu pod daným úhlem (tzn. při daném natočení vzorku).

paprskem SHG se následně od vzorku odráží (případně prochází skrz, pokud měříme v transmisním módu) a dopadají na otočný polarizátor. Tento polarizátor je citlivý v rozmezí vlnových délek přibližně 480 nm - 550 nm, což znamená, že ovlivní pouze SHG paprsek a vstupní infračervený paprsek zůstane téměř beze změny. Světlo je dále vedeno pomocí optického vlákna na hranol, kde se oddělí infračervená část a SHG část. Infračervená část prochází skrz dichroické zrcadlo a dopadá na fotodiodu (Thorlabs, DET100A/M), která slouží pro jeho záznam. SHG část se od dichroického zrcadla odráží, prochází skrze pásmový filtr, který propouští záření jen v úzkém pásmu kolem 514 nm na fotonásobič (Hamamatsu H9306-03), který zesiluje a zaznamenává příchozí signál. V poslední části je pak analogový signál vyčítán a převáděn na digitální pomocí čtecí karty NI 9239. Tento signál je však do značné míry zašuměný, o potlačení šumu se tedy v počítači stará digitální lock-in zesilovač v propojení s již dříve zmíněným optickým přerušovačem.

### 5.1.1 Hustota energie paprsku

Pomocí teplotního výkonového senzoru S401C od firmy Thorlabs byl naměřen průměrný výkon paprsku v oblasti před optickým přerušovačem v závislosti na natočení půlvlnné destičky, která slouží k regulování intenzity svazku. Zároveň byly v tomto místě změřeny rozměry svazku a z těchto dat byla následně dopočítána závislost hustoty energie na natočení půlvlnné destičky. Tuto závislost je možné vidět na obrázku 5.2 (modrá nepřerušovaná křivka). Tato závislost však platí pouze v případě, že jsou vůči sobě paprsek a vzorek kolmo a oblast, kam paprsek dopadá má tak nejmenší možnou



plochu. V případě, že paprsek a povrch vzorku vůči sobě svírají jiný úhel, bude se velikost oblasti, kam paprsek dopadá, zvětšovat a hustota energie bude tedy klesat. Změna hustoty energie bude odpovídat přibližně  $\cos(\alpha)$ , kde  $\alpha$  je úhel natočení vzorku. Na grafu 5.2 je možné vidět průběhy hustoty energie pro další vybrané úhly natočení vzorku (přerušované křivky). Dále v textu se bude pro přehlednost uvádět vždy hodnota hustoty energie pro kolmý dopad. Při měřeních se úhel natočení destičky typicky pohyboval v rozmezí  $42^\circ$  až  $47^\circ$ , tedy rozmezí hustoty energie (pro kolmý dopad) přibližně od  $93 \text{ J/m}^2$  do  $210 \text{ J/m}^2$ , což odpovídá špičkovému výkonu v rozmezí od  $1,54 \cdot 10^6 \text{ W}$  do  $3,47 \cdot 10^6 \text{ W}$ .

## 5.2 Vzorky

Vzorky byly deponovány na dvou typech substrátů - křemíkové substráty a skleněné substráty (sklo Schott N-BK7, dále jen BK7). Na těchto substrátech byla vždy deponována jedna tenká vrstva z amorfního  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nebo  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (při depozici do komory dodáván kyslík a dusík). Tloušťka zkoumaných vrstev se pohybovala v rozmezí 250 nm do 3500 nm. Všechny zkoumané vzorky byly deponovány ve výzkumném centru TOPTEC a to metodou IBS, která byla popsána dříve v sekci 4.2.3.

Všechny vzorky měřené pro tuto práci byly deponovány za stejných podmínek a se stejným nastavením iontových děl. Některé parametry nastavení iontových děl jsou vypsány v tabulce 5.1, detailnější výpis všech parametrů je možné najít v diplomové práci Víta Kanclíře [40]. Před samotnou depozicí dochází také k čištění substrátů jejich vystavením proudu argonových iontů po dobu 5 minut v depoziční komoře. Tento proces z povrchu substrátu odebere přibližně 3 nm tlustou vrstvu materiálu.

BC - proud iontového svazku (primární dělo)	108 mA
BV - napětí iontového svazku (primární dělo)	600 V
EC - emisní proud (asistenční dělo)	0,7 A
EV - emisní napětí (asistenční dělo)	40 V

Tabulka 5.1: Důležité parametry nastavení iontových děl při depozici vzorků pomocí IBS.

### 5.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$  v amorfni fázi je centrosymetrický materiál, z čehož tedy vyplývá, že v rámci dipólové aproximace by se v jeho objemu neměl projevovat jev SHG. Několik studií však zdokumentovalo výskyt SHG v objemu vrstev tvořených amorfním  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deponovaným na c-Si substrátu (viz například [5, 41, 42, 43]). Tyto studie zdůvodňují tento jev především nehomogenitami a defekty uvnitř vrstvy, které zde primárně

vznikají při deponování vrstev. Dalším důvodem by pak mohlo být reziduální mechanické napětí, které zde může vznikat po depozici vrstvy a následném chladnutí. Toto napětí by mohlo v materiálu indukovat anizotropii, díky které by zde mohlo docházet k výrazné SHG.

Depozice probíhá pomocí IBS a do komory se připouští směsice argonu s dusíkem. Objem dusíku je udáván v takzvaných sccm (standard cubic centimetres per minute), tedy objem připuštěného plynu při standardních podmínkách v  $\text{cm}^3$  za minutu. Průtok dusíku se udržuje na konstantní hodnotě 49 sccm (detaily depozice blíže popsány v diplomové práci Víta Kanclíře, viz [40]).

### 5.2.2 $\text{SiO}_x\text{N}_y$

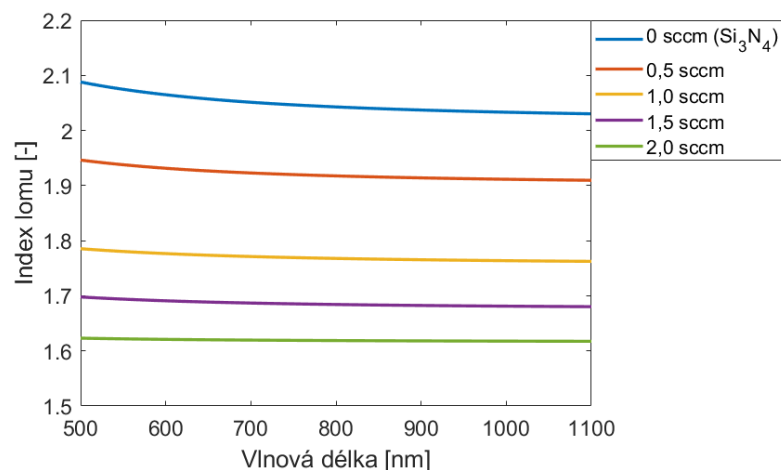
$\text{SiO}_x\text{N}_y$  je stejně jako  $\text{Si}_3\text{N}_4$  v amorfni fázi centrosymetrickým materiálem. Depozice probíhá obdobně jako u vrstev z  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , avšak v tomto případě se do komory asistenčním dělem připouští mimo argonu a dusíku ještě kyslík. Kolik  $\text{O}_2$  bylo do komory připuštěno je značeno opět pomocí jednotky sccm. Aby se však v komoře udržel stejný tlak jako při depozici  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , je nutné, aby připuštěná směs argonu, dusíku a kyslíku měla stále stejné sccm. To je zajištěno tím, že kyslík je do komory připouštěn na „úkor“ argonu. Čím větší je tedy sccm kyslíku, tím menší je sccm argonu a naopak. Sccm dusíku v tomto případě zůstává stejné jako u depozice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , avšak samotný kyslík je výrazně reaktivnější než dusík, a proto stačí poměrně malá změna sccm, aby se výrazně změnil poměr mezi kyslíkem a dusíkem ve vrstvě (detailnější popis opět v [40]). Dále se v textu bude tedy u vzorků uvádět pouze sccm pro kyslík. To, jaký vliv bude mít kyslík v materiálu na generaci druhé harmonické ve vrstvě, je jedním z aspektů, kterými se tato práce bude zabývat.

### 5.2.3 Modely materiálů

Jak již bylo patrné z dřívějších kapitol, pro přesné určení susceptibility z průběhu signálu SHG je nutné znát indexy lomu pro zkoumaný materiál na daných vlnových délkách a taktéž tloušťku vrstvy. Tyto parametry je nutné zjišťovat jinou charakterizační metodou. V našem případě byla využita elipsometrie a spektrofotometrie (princip metod shrnut v sekcích 4.3.1 a 4.3.2). Naměřená data byla následně použita v modelu pro dvojitý Tauc-Lorentzův oscilátor, ze kterého byl následně zjištěn komplexní index lomu v závislosti na vlnové délce a tloušťka vrstvy. Tato metoda je podrobněji popsána v dřívější práci Víta Kanclíře, viz [44]. Průběhy indexů lomů v závislosti na vlnové délce pro několik vybraných vzorků s rozdílným sccm je možné vidět na grafu 5.3. Hodnoty indexu lomu v tomto grafu odpovídají pouze reálné části indexu lomu, imaginární část zde není zobrazena.

## 5.3 Postup měření generace druhé harmonické

Jak již bylo zmíněno dříve, měření je možné provádět jak v reflexním, tak transmisním módu. Většina měření provedených pro tuto práci však byla prováděna v módu



Obrázek 5.3: Závislost indexu lomu na vlnové délce pro několik vybraných vzorků  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  s rozdílným sccm (0 sccm odpovídá vzorku  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Na ose  $y$  jsou zobrazeny hodnoty reálné části indexu lomu, imaginární část zde není zobrazena.

reflexním. Celkově byly prováděny tři typy měření - plošný scan, úhlový scan a polarizační scan. Následné vyhodnocení dat bylo prováděno v softwaru Matlab.

### 5.3.1 Plošný scan

Vzorek na otočné platformě se může mimo otáčení taktéž pohybovat v osách  $x$  a  $z$ , tedy nahoru, dolů a do stran. Při měření pomocí plošného scanu se tedy zadají  $x$  a  $z$  souřadnice oblasti, ve které se má měření provádět, dále se zadá krok, se kterým se má vzorek posouvat a následně proběhne samotné měření. Toto měření bylo typicky prováděno při úhlu natočení vzorku  $70^\circ$ , kde je odezva SHG poměrně výrazná a při pP polarizaci (p polarizace vstupního paprsku a snímání p polarizace SHG paprsku). Úhel dopadu  $70^\circ$  je taktéž blízko Brewsterovu úhlu (úhel při kterém dochází k úplnému průchodu jedné z polarizací do materiálu) a jakákoliv změna v indexu lomu se musí výrazně projevit na odrazivosti vzorku. Tato měření obecně slouží k lokalizaci nehomogenit a defektů ve vrstvě, které se mohou projevit jak v odezvě SHG signálu, tak v odraženém infračerveném světle.

### 5.3.2 Úhlový scan

Pro úhlový scan je nastavena fixní polarizace vstupního infračerveného paprsku i SHG paprsku a proměnnou je v tomto případě úhel natočení vzorku. Polarizace je při těchto měřeních nastavena na pP (opět kvůli nejsilnější odezvě SHG) a scan probíhá typicky v rozmezí úhlů natočení vzorku od  $30^\circ$  do  $70^\circ$  s krokem  $1^\circ$ .

Pomocí skriptu v Matlabu se následně data zpracovávají a to tak, že se prokládají funkcí o devíti parametrech. Tyto parametry reprezentují jednotlivé nezávislé komponenty rozhraní  $I$ ,  $S$  a objemu. V tomto případě se počítá s tím, že v objemu

dochází ke generaci druhé harmonické v rámci dipólové aproximace a tenzor elektrické susceptibility má tedy stejné nezávislé komponenty jako tenzory pro rozhraní (viz sekce 2.1.2). Pro vzorky, u kterých se neočekává SHG na rozhraních nebo případně v objemu, je možné počet parametrů funkce omezit na 3 (pouze tenzor susceptibility pro objem), případně na 6 (pouze tenzory susceptibility pro obě rozhraní). Výsledkem jsou následně hodnoty jednotlivých komponentů tenzorů elektrických susceptibilit, avšak jedná se pouze o relativní hodnoty. Pro absolutní hodnoty by byla nutná kalibrace vůči etalonu.

Dále v práci bude pro úhlový scan využíváno pouze normalizovaných relativních hodnot a to z toho důvodu, že ve skriptu pro vyhodnocování dat dochází ke škálování vůči naměřeným datům a jde tedy především o poměry mezi jednotlivými komponentami tenzoru susceptibility.

### 5.3.3 Polarizační scan

Polarizační scan je obdoba scanu úhlového, kde se však mimo úhlu natočení vzorku mění i úhel natočení půlvlnné destičky, která tak mění polarizaci vstupního infračerveného paprsku. Úhel natočení půlvlnné destičky se mění v celém rozsahu 360° typicky s krokem 5° a úhel natočení vzorku je opět od 30° do 70°, nicméně pro zkrácení měření zde typicky bývá krok nastaven na 10°.

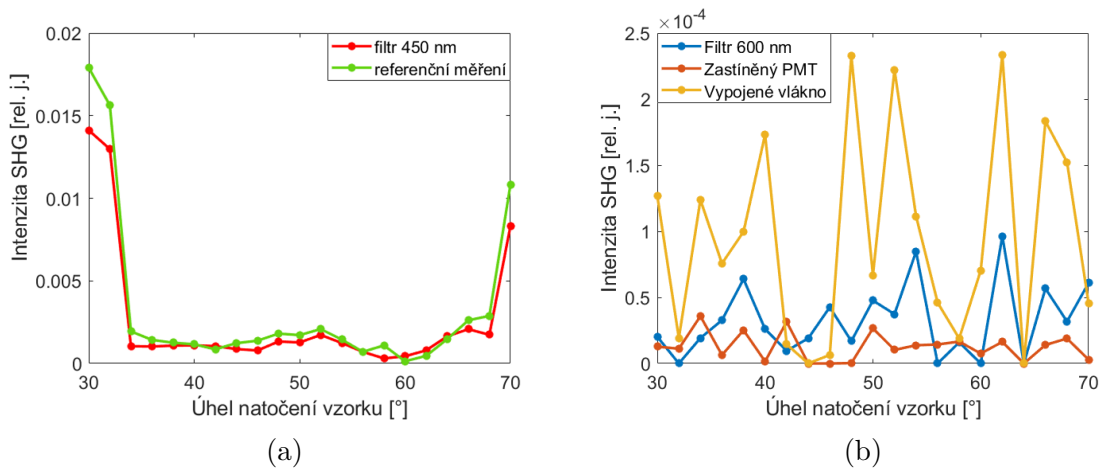
Zpracování dat opět probíhá ve skriptu v Matlabu. Z naměřených dat se vybere jeden úhel natočení vzorku a pro tento úhel se dále hledá tenzor susceptibility. Na rozdíl od úhlového scanu se zde počítá pouze s jedním tenzorem, což znamená, že jsou zde pouze 3 neznámé parametry (viz sekce 2.1.2), avšak předpokládáme příspěvek SHG pouze z objemu a tento přístup lze tedy použít pouze pro vzorky, které mají zanedbatelný příspěvek k SHG z rozhraní. Výpočet tenzoru susceptibility probíhá ve třech krocích obdobně jako je popsáno v publikaci [5] případně v [41].

Prvním krokem je proložení naměřených dat funkcemi, ve kterých jsou hledanými parametry takzvané expansní koeficienty  $f$ ,  $g$  a  $h$ . Následně se z těchto koeficientů dopočítají jednotlivé relativní hodnoty komponent tenzoru elektrické susceptibility. Posledním krokem je pak kalibrace vůči etalonu (křemen řezaný podél osy Y), díky čemuž jsme schopni zjistit absolutní hodnoty jednotlivých komponent tenzoru, což bude popsáno dále v sekci 7.2.1.

## 5.4 Šum pozadí

Díky měření přes lock-in zesilovač by měl být naměřený šum pozadí minimální. Mimo to je také měřený paprsek fokusován do vlákna, skrz které je veden na detektory. Samotné detektory jsou odstíněny od okolního světla, které by mohlo potenciálně zvyšovat šum. I přes tato opatření však při jednom z měření vznikla obava z příliš vysokého šumu vznikajícího z okolního záření, či díky odrazům na optice a podobně. Bylo tedy provedeno několik kontrolních měření, která měla za cíl zjistit úroveň okolního šumu, který sestava zaznamenává.

Měření byla prováděna pomocí úhlového scanu a jejich výsledky je možné vidět



Obrázek 5.4: Na grafech jsou intenzity SHG v závislosti na úhlu natočení vzorku naměřené pomocí úhlových scanů při daných uspořádáních. Měření byla prováděna na vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 1 a tloušťkou přibližně 3400 nm deponovaném na substrátu BK7. Červená křivka reprezentuje referenční měření tohoto vzorku při standardním uspořádání (viz sestava 5.1). Zelená křivka znázorňuje měření s filtrem propouštějícím vlnové délky 450 nm a delší a modrá s filtrem propouštějícím 600 nm a delší. Žlutá křivka přísluší měření s vypojeným vláknem a oranžová se zastíněným fotonásobičem.

na grafech 5.4. Nejprve byl jako reference naměřen zkoumaný vzorek. Následně byl při dalším měření před fotonásobič umístěn filtr, který propouštěl pouze vlnové délky 450 nm a delší. Toto měření mělo za cíl zjistit, jestli společně s paprskem druhé harmonické na detektor nedopadají i kupříkladu vyšší harmonické či jiné záření o nižších vlnových délkách, než je vlnová délka druhé harmonické (k čemuž by nemělo docházet, neboť již před tímto měřením byl před fotonásobič umístěn podobný filtr). Jak je vidět z grafu 5.4a, k jistým rozdílům mezi tímto a referenčním měřením dochází, nicméně se jedná o relativně malé rozdíly, které jsou s největší pravděpodobností způsobeny chybou měření, případně vložením dalšího prvku (filtru) do soustavy.

V následujícím měření byl filtr vyměněn za filtr propouštějící pouze vlnové délky 600 nm a delší. Při tomto měření by tedy na fotonásobič nemělo dopadat žádné světlo z druhé harmonické. Pokud by tomu tak nebylo, dalo by se předpokládat, že na fotonásobič dopadá zbytková část IR záření, které by ideálně mělo být odstíněno pomocí hranolu a dichroického zrcadla (viz schéma sestavy 5.1). Jak je vidět z grafu 5.4b, naměřený signál SHG se pohybuje řádově v hodnotách  $10^{-5}$ , což je o několik řádů méně, než u referenčního měření a lze ho tedy považovat za zanedbatelný.

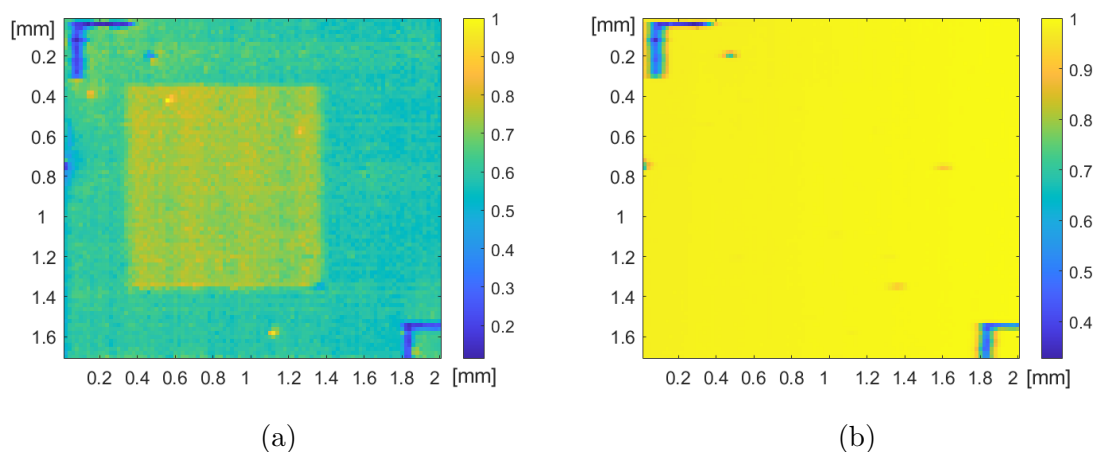
Poslední dvě měření byla podobná a měla za cíl zjistit zda na detektor nedopadá světlo procházející jinudy, než původně zamýšlenou optickou dráhou (tedy například nechtěnými odrazy, atd.). Při jednom z těchto měření bylo vypojeno a zaslepeno optické vlákno vedoucí signál k detektorům, v druhém případě byl zastíněn vstup k samotnému fotonásobiči. Jak je vidět z grafu 5.4b, pro zastíněný fotonásobič je signál téměř nulový. Pro vypojené vlákno je signál sice vyšší, ale stále o jeden až

dva řády nižší než referenční měření.

Z těchto měření se tedy ukázalo, že při měřeních zaznamenáváme z okolí jen zanedbatelné nebo vůbec žádné záření.

## 6 Laserem indukované zesilování SHG

Jedním z prvních měření bylo provedení plošného scanu na vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 1 deponovaným na křemíkovém substrátu. Při tomto měření bylo identifikováno několik potenciálních nehomogenit a defektů s vysokou intenzitou SHG (data zde nejsou ukázána). Místa s těmito nehomogenitami byla následně zkoumána pomocí elipsometrických měření a pomocí elektronového mikroskopu, avšak ani jedna z metod nepoukázala na jakékoliv změny v materiálu. Z důvodu měření na elektronovém mikroskopu a z možnosti, že by proud elektronů mohl poškodit povrch vrstvy, či změnit jeho vlastnosti, byl následně proveden další kontrolní plošný scan.



Obrázek 6.1: Plošný scan vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 1 deponovaným na substrátu křemíku. V levém horním a pravém dolním rohu se nachází poziční značky (laserem „gravírované“ značky pro určení zkoumané oblasti). Obrázek (a) reprezentuje záznam SHG signálu (intenzita je normalizována), kde je jasně viditelná čtvercová oblast s vyšší intenzitou, jedná se o stejnou oblast, která byla před tímto měřením již jednou scanována. Na obrázku (b) je možné vidět intenzitu odraženého infračerveného paprsku (intenzita opět normalizována) ze stejného měření. Změna intenzity v oblasti dřívějšího měření zde není patrná.

Výsledky tohoto scanu je možné vidět na dvou obrázcích 6.1. Na levém obrázku (obrázek 6.1a) je naměřená intenzita SHG na oblasti vzorku mezi dvěma pozičními značkami (značky vypáleny do vzorku laserem). Na obrázku vpravo (obrázek 6.1b) je pak záznam intenzity odraženého infračerveného světla na stejné oblasti (záznam infračervené složky probíhá současně se záznamem SHG). Na obrázku 6.1a je možné

si povšimnout čtvercové oblasti s výrazně vyšší naměřenou intenzitou SHG. Pozice této oblasti a její velikost přesně odpovídají předešlému plošnému scanu, který zde byl prováděn kvůli hledání defektů na vrstvě, jak bylo popsáno v prvním odstavci této kapitoly. Je tedy patrné, že tento scan způsobil na vzorku změny, které při následujícím měření vedly k účinnější generaci druhé harmonické, a tedy ke zvýšení zaznamenané intenzity. Tyto změny však neměly vliv na index lomu, neboť v případě změny indexu lomu dochází ke změně odrazivosti, která by se projevila na intenzitě odraženého infračerveného světla. Z obrázku 6.1b je však patrné, že ke změně odrazivosti nedochází, neboť intenzita odražené infračervené složky je zde přibližně homogenní. Žádné změny v indexu lomu nebyly zaznamenány ani pomocí elipso-metrie a měření elektronovým mikroskopem neukázalo ani na změny v chemickém složení vrstvy.

V této kapitole budou uvedena další měření i s jejich výsledky, pomocí nichž bylo toto zesilování zkoumáno.

## 6.1 Postup měření zesilování SHG

Měření zesilování intenzity SHG bylo prováděno pomocí plošného scanu typicky s úhlem natočení vzorku  $70^\circ$  a při pP polarizaci. Velikost měřené oblasti se měnila, avšak krok mezi jednotlivými měřeními body zůstal stejný tedy 0,02 mm, což přibližně odpovídá průměru paprsku dopadajícího IR záření. Měření probíhalo ve dvou krocích.

Prvním krokem bylo provedení několika scanů vedle sebe nebo pod sebou (dále označované jako prvotní scany). Při každém z těchto scanů byla pro měření použita jiná intenzita infračerveného paprsku typicky v rozsahu od  $93 \text{ J/m}^2$  do  $210 \text{ J/m}^2$ .

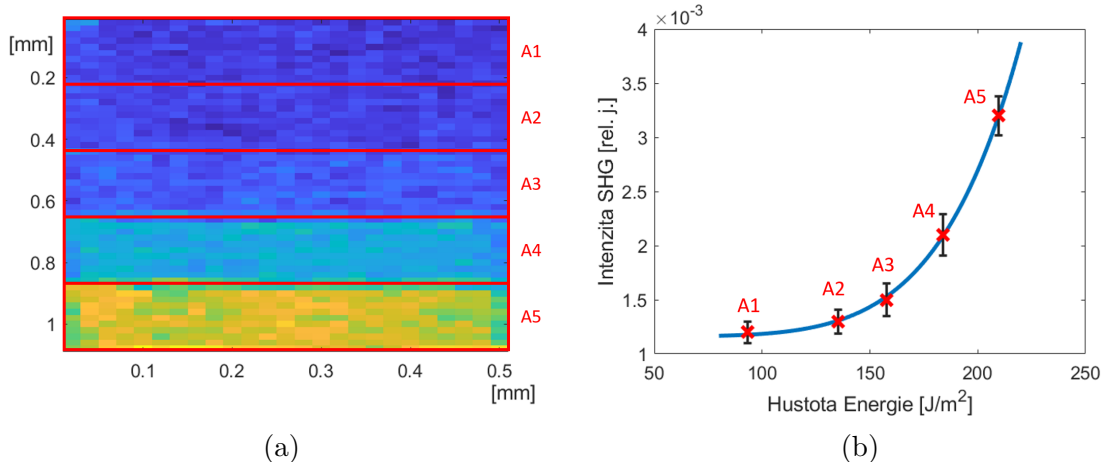
Druhým krokem bylo provedení většího plošného scanu (dále označovaného jako celkový scan), který zahrnoval všechny scanované oblasti z kroku jedna. Tento scan měl vždy stejnou intenzitu a to  $135 \text{ J/m}^2$ . Vyhodnocování dat dále probíhalo z tohoto celkového scanu a to takovým způsobem, že byla vypočítána průměrná hodnota intenzity SHG na každé oblasti prvotních scanů. Jako chyba měření byla v tomto případě použita směrodatná odchylka z tohoto průměru.

## 6.2 Zesilování SHG na substrátu křemíku

Jak již bylo řečeno dříve, první vzorky, na kterých bylo zesílení pozorováno, byly vzorky deponované na křemíkovém substrátu. Na obrázku 6.2a je vidět celkový plošný scan oblasti vzorku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deponovaném na Si substrátu, na které bylo provedeno pět prvotních plošných scanů (oblasti ohraničeny červenými obdélníky a označeny A1-A5). Intenzita paprsku použitého pro měření se postupně pro jednotlivé oblasti zvyšovala a to tak, že pro oblast A1 byla nejnižší a pro oblast A5 nejvyšší. Na obrázku je dobře patrné, že i zesílení intenzity SHG se postupně zvyšovalo.

Na grafu 6.2b je pak červenými body ukázána závislost průměrné intenzity SHG na dané oblasti vůči intenzitě infračerveného paprsku použitého pro prvotní scan na této oblasti. Černé značky u těchto bodů znázorňují chyby měření (tedy směrodatné





Obrázek 6.2: Na obrázku (a) je plošný scan vzorku Si s vrstvou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , na kterém je červeně zvýrazněno 5 oblastí prvotních scanů (A1-A5). Barevná škála viz obrázek 6.1. Na grafu (b) jsou červenými body znázorněny průměrné intenzity SHG v jednotlivých oblastech v závislosti na intenzitě vstupního infračerveného paprsku. Černými značkami jsou znázorněny chyby měření (tedy směrodatné odchylky průměru). Modrá křivka pak odpovídá proložení naměřených dat funkcí  $a \cdot x^6 + b$ .

odchylky průměru). Modrá křivka proložená naměřenými daty pak odpovídá funkci  $y = a \cdot x^6 + b$ . Jak je tedy z grafu patrné, proložení šestou mocninou intenzity měřícího paprsku velmi dobře odpovídá průběhu naměřených dat.

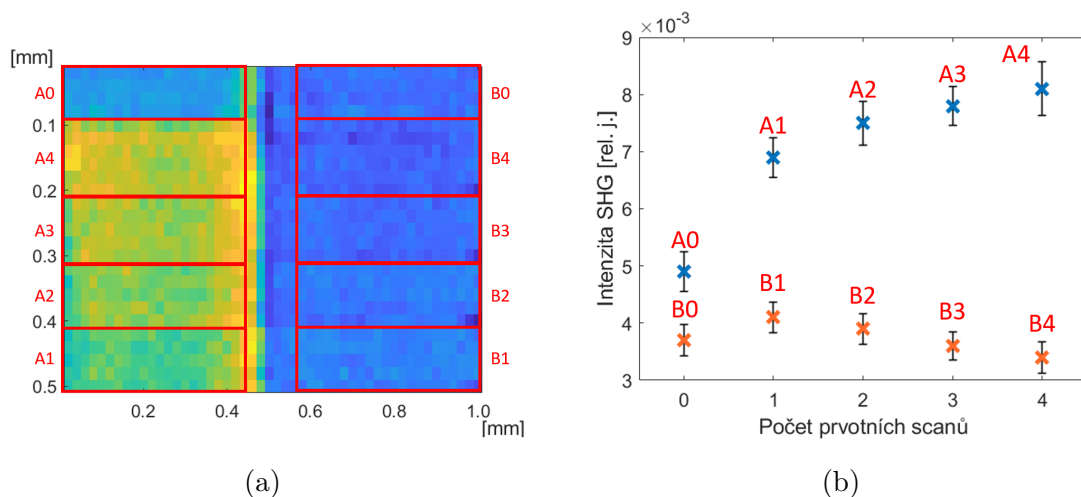
Stejná měření byla prováděna i na vzorcích  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se scm 1 deponovaných na substrátu Si, kde se opět ukázal nárůst intenzity SHG odpovídající přibližně šesté mocnině intenzity vstupního paprsku.

### 6.2.1 Kumulace zesílení

Jedno z měření mělo za cíl zjistit, jak se bude zesílení chovat v případě vícenásobného plošného scanu jedné oblasti. V tomto případě byla měření prováděna na vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se scm 1 deponovaném na substrátu Si. Intenzita laseru byla pro každý scan nastavena na  $184 \text{ J/m}^2$ . Na obrázku 6.3a je možné vidět celkový plošný scan, na kterém je zvýrazněno pět oblastí A0-A4 a pět oblastí B0-B4. Scan byl prováděn na přechodu mezi místem, kde byla vrstva (oblasti A) a místem, kde již vrstva nebyla a byl zde pouze holý substrát (oblasti B). Počet prvotních scanů, kterým byla daná oblast podrobena, je reprezentován číslem za písmenem oblasti (A0 tedy odpovídá referenční oblasti, která nebyla podrobena prvotnímu scanu).

Na grafu 6.3b je znázorněna závislost průměrného naměřeného signálu SHG na dané oblasti vůči počtu prvotních scanů, kterým byla oblast podrobena. Na oblastech A0-A4 (tedy oblasti s deponovanou vrstvou) je vidět nárůst intenzity, který se však postupně zmenšuje a lze předpokládat, že by postupně docházelo k saturaci.

Na oblastech B0-B4 (oblasti substrátu) je naopak vidět jistý pokles intenzity SHG. Jak je však vidět ze směrodatných odchylek, tento pokles lze do jisté míry interpretovat jako chybu měření, nicméně, jak bude popsáno dále, u jiných vzorků



Obrázek 6.3: Na obrázku (a) je plošný scan vzorku Si s vrstvou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o sccm 1, na kterém je červeně zvýrazněno 5 oblastí A0-A4 a 5 oblastí B0-B4. Scan byl prováděn na přechodu mezi částí vzorku s vrstvou (oblasti A) a s částí bez vrstvy (oblasti B). Každá z oblastí byla podrobena počtu prvotních scanů, který odpovídá číslu za písmenem (A0 a B0 v tomto případě odpovídají referenčním oblastem bez prvotního scanu). Barevná škála viz obrázek 6.1. Na grafu (b) je pak znázorněna průměrná intenzita SHG na jednotlivých oblastech vůči počtu provedených prvotních scanů.

bylo podobné zeslabení výraznější.

## 6.2.2 Interpretace zesílení SHG

Tato sekce je jakýmsi shrnutím poznatků zjištěných o zesilování SHG a zároveň pokusem o objasnění příčiny tohoto zesilování.

- Proces zesílení má vliv pouze na účinnost generace druhé harmonické, avšak na odražené IR světlo vliv nemá a lze tedy předpokládat, že se nemění index lomu.
- Zesílení je závislé přibližně na 6. mocnině intenzity paprsku použitého pro prvotní scan vzorku.
- Při delší době ozáření vzorku (respektive při několika scanech stejného místa po sobě) dochází k postupnému zvětšování zesílení, avšak zároveň dochází k saturaci.
- Zesílení se projevuje pouze na vzorcích deponovaných na křemíkových substrátech.

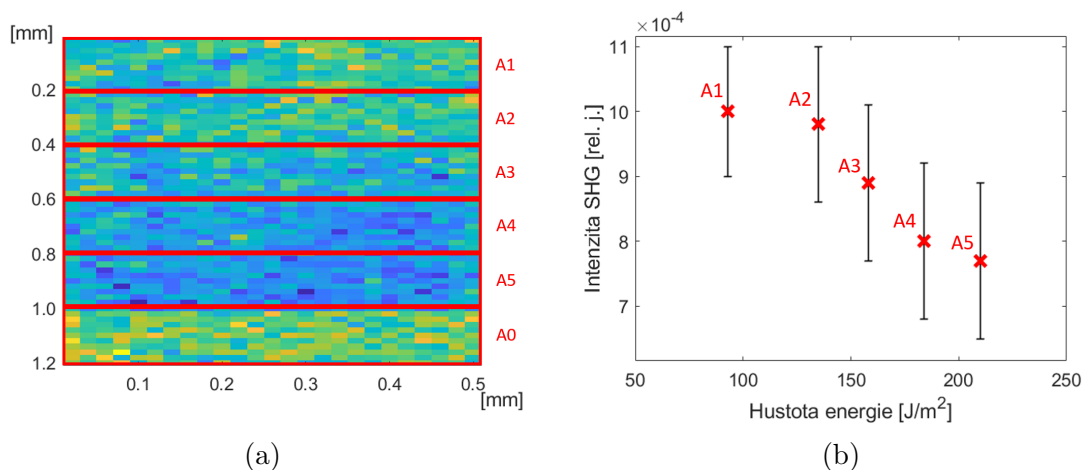
Z těchto poznatků byl jako nejpravděpodobnější příčina zesílení určen fotogalvanický jev popsáný v sekci 3.3. Jak již bylo řečeno, tento jev v materiálu způsobuje elektrické pole, které má díky EFISH (viz sekce 2.1.3) vliv na účinnost SHG v materiálu, avšak na index lomu vliv nemá. Jak bylo pozorováno na experimentech popsáných

například v publikaci [12], závislost zesílení SHG vlivem fotogalvanického efektu taktéž odpovídá přibližně šesté mocnině intenzity paprsku použitého pro prvotní scan. Ve stejné publikaci byla taktéž pozorována závislost zesílení SHG na době ozáření vzorku a obdobně jako v této práci, byla i zde pozorována postupná saturace zesílení. Posledním zmíněným bodem je vliv substrátu na zesílení, který je opět v souladu s teorií fotogalvanického jevu. V tomto případě se jedná o nutnou podmínku asymetrické ionizace, která je závislá na množství defektů ve vrstvě. Těchto defektů očekáváme velké množství na rozhraní mezi  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  a Si, avšak o poznání méně jich očekáváme na rozhraní stejné vrstvy se sklem.

### 6.2.3 Snižování intenzity SHG

Obdobně jako u křemíkového substrátu v předešlé sekci bylo zeslabení SHG signálu pozorováno i u vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 0,5 o tloušťce přibližně 1200 nm deponovaném na substrátu křemíku. Na obrázku 6.4a je možné vidět celkový plošný scan zkoumané oblasti. Zvýrazněné oblasti A0 - A5 odpovídají oblastem, kde byly provedeny jednotlivé prvotní scany s různými intenzitami. A0 reprezentuje oblast, která prvotnímu scanu podrobena nebyla. Na grafu 6.4b jsou pak znázorněny průměrné intenzity SHG v jednotlivých oblastech v závislosti na intenzitě infračerveného paprsku použitého pro prvotní scan.

Důvod tohoto zeslabování SHG se nám zatím nepodařilo zcela objasnit, nicméně jako možné důvody se jeví změny ve vnitřním mechanickém napětí vrstvy díky zahřátí vrstvy laserovým svazkem nebo destruktivní interference SHG ze substrátu se zesílenou SHG z objemu vrstvy, která je zde výrazně nižší než u  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Obrázek 6.4: (a) Plošný scan vrstvy  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o sccm 0,5 a tloušťce 1200 nm. Barevná škála viz obrázek 6.1. (b) Graf s průměrnými intenzitami na daných oblastech v závislosti na intenzitě paprsku při prvotním scanu. Oblast A0 odpovídá referenční oblasti, která prvotnímu scanu podrobena nebyla a jejíž průměrná intenzita je  $11 \cdot 10^{-4}$ .

## 6.2.4 Odstranění následků fotogalvanického efektu

Poté, co byla zjištěna pravděpodobná příčina zesilování SHG, tedy fotogalvanický efekt, přešlo se k experimentům s odstraněním následků, které tento jev způsobuje. Dle publikace [45] by mělo být možné tyto následky odstranit ozářením vzorku světlem s vlnovou délkou odpovídající druhé harmonické. Z toho důvodu byla v sestavě provedena drobná změna a před vzorek byl umístěn krystal BBO (beta bariem borát), který je schopný účinné generace druhé harmonické. Za tento krystal byl umístěn infračervený filtr, který měl odfiltrovat zbytkové infračervené prošlé skrze krystal.

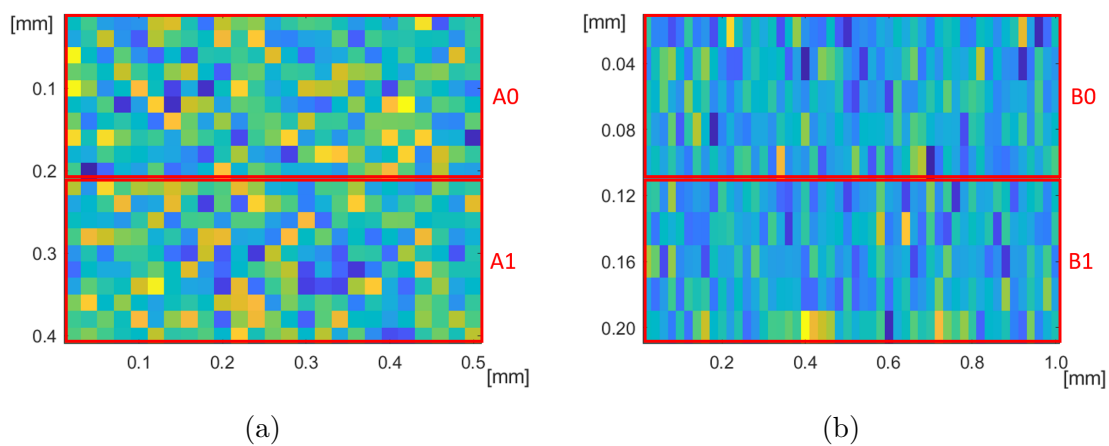
Intenzita infračerveného paprsku byla nastavena na maximální hodnotu přibližně  $1000 \text{ J/m}^2$ , což odpovídá průměrnému výkonu zhruba 370 mW. Po projití paprsku skrze krystal a odfiltrování zbytkové infračervené části, byl průměrný výkon SHG přibližně 2,5 mW, což je poměrně blízko výkonům používaným v již zmíněné publikaci. I přes několik měření s různou dobou ozáření vzorku se však nepodařilo docílit pozorovatelné změny v zesílení. Hlavním důvodem by mohl být fakt, že experimenty popsané v publikaci využívají jako měřený vzorek optické vlákno na rozdíl od zde popsaných experimentů, ve kterých se využívá tenkých vrstev.

## 6.3 Zesilování SHG na substrátu BK7

Měření zesilování SHG bylo prováděno nejen na křemíkových substrátech, ale také na substrátech skla, přesněji na substrátech ze skla Schott N-BK7. Na těchto měřeních se však ukázalo, že i stejné vrstvy (deponované ve stejné várci), které na křemíku vykazovaly výrazné zesilování SHG v závislosti na intenzitě infračerveného paprsku, na BK7 substrátech žádné zesilování nevykazují.

Na obrázku 6.5a je možné vidět plošný scan vrstvy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deponované na substrátu BK7. Opět jsou zde zvýrazněny dvě oblasti, kdy A1 odpovídá oblasti, která byla podrobena prvotnímu scanu o s intenzitou paprsku  $210 \text{ J/m}^2$  a A0 odpovídá oblasti, která žádnému prvotnímu scanu podrobena nebyla. Průměrná intenzita na oblasti A1 je stejná jako na oblasti A0. Obdobně je na obrázku 6.5b plošný scan vrstvy  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 1, na kterém bylo provedeno stejné měření a B1 opět odpovídá oblasti s prvotním scanem a B0 oblasti bez prvotního scanu. V tomto případě průměrná hodnota SHG na oblasti B0 byla oproti B1 větší, nicméně tento rozdíl byl daleko menší než směrodatná odchylka průměru a jedná se tedy s největší pravděpodobností o chybu měření, což potvrdily i další měření na stejném vzorku.

Díky tomuto zjištění byla další měření popsaná dále v této prováděna na vzorcích deponovaných na skleněném substrátu, kde bychom si jednotlivými měřeními neměli ovlivňovat měření následující.



Obrázek 6.5: Na obrázcích jsou plošné scany vzorků  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (b) deponovaných na substrátu BK7. Oblast A0 (respektive B0) odpovídá oblasti, kde nebyl proveden prvotní scan, oblast A1 (respektive B1) pak odpovídá oblasti, kde byl proveden prvotní scan s intenzitou vstupního paprsku  $210 \text{ J/m}^2$ . Průměrná intenzita SHG oblasti A1 (B1) se v rámci chyby měření shoduje s průměrnou intenzitou SHG na oblasti A0 (B0). Barevná škála viz obrázek 6.1.

## 7 Měření úhlovým a polarizačním scanem

Tato kapitola se bude zabývat měřeními pomocí úhlových a polarizačních scanů a následnému vyhodnocení naměřených dat. Tato měření nám mohou potenciálně pomoci rozlišit příspěvek SHG z objemu vrstvy, povrchu vrstvy a vnořené rozhraní vrstvy. Pokud nebude uvedeno jinak, všechna uvedená měření byla prováděna na vzorcích deponovaných na skleněném substrátu, kde dle předchozích pozorování nedochází k zesilování intenzity SHG.

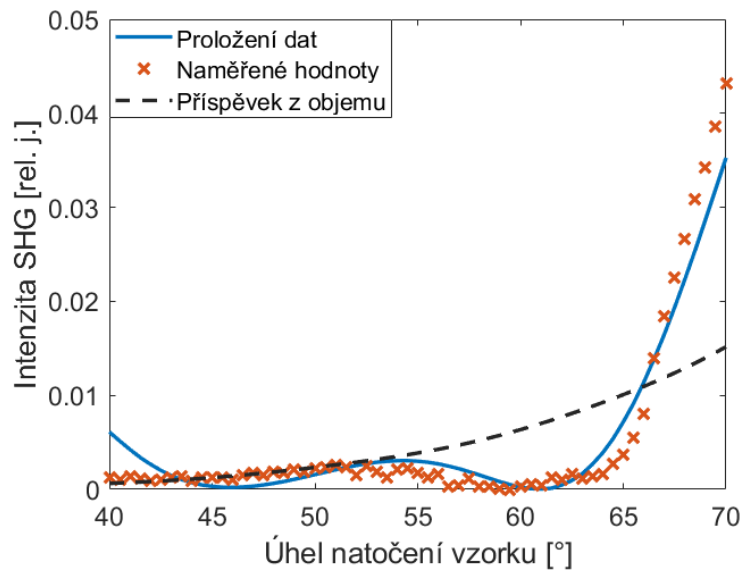
### 7.1 Úhlový scan - vyhodnocení dat

Jak již bylo popsáno dříve, při úhlovém scanu je polarizace nastavena na pP (p polarizace vstupního infračerveného paprsku a záznam p polarizace SHG) a proměnnou je zde úhel natočení vzorku. Intenzita infračerveného paprsku byla pro většinu těchto měření nastavena přibližně na  $184 \text{ J/m}^2$ .

Vyhodnocení dat probíhá pomocí skriptu v Matlabu a to takovým způsobem, že jsou naměřená data intenzity SHG prokládána křivkou s devíti proměnnými parametry, které reprezentují devět nezávislých komponent tenzorů elektrických susceptibilit. Celkově jsou pro každý vzorek tři tenzory susceptibilit - pro povrch  $S$ , pro objem  $B$  a pro rozhraní mezi vrstvou a substrátem  $I$ . Každý z těchto tenzorů má tři nezávislé komponenty -  $\chi_{zzz}$ ,  $\chi_{zxx}$  a  $\chi_{xxz}$ .

Prokládání dat křivkou s devíti parametry může být v mnoha případech velmi problematické, především z toho důvodu, že se zde nachází velké množství lokálních minim, ke kterým může fitovací algoritmus zkonvertovat. Tento problém je zde do jisté míry řešen globálním fitem více křivek (naměřená data dalších vzorků se stejným scem, viz [5]), avšak, jak bude uvedeno dále, ani tento přístup zmíněný problém zcela neřeší.

Na grafu 7.1 je možné vidět příklad vyhodnocení dat z měření na vzorku se scem 1 o tloušťce 3400 nm deponovaném na BK7. Oranžové body reprezentují naměřená data v tomto případě v rozsahu úhlů natočení vzorku od  $40^\circ$  do  $70^\circ$  s krokem  $0,5^\circ$ . Tato data jsou následně prokládána funkcí, do které vstupují příspěvky z rozhraní  $I$  a  $S$  a z objemu  $B$ . Tato funkce je v grafu reprezentována modrou křivkou. Černá přerušovaná křivka v grafu pak znázorňuje pouze příspěvek z objemu vrstvy. U této křivky je možné si povšimnout, že v některých místech má vyšší hodnotu, než je celková vypočítaná hodnota intenzity SHG (modrá křivka). Toto však není chyba, ale jedná se o důsledek sčítání příspěvků k celkové intenzitě SHG od jednotlivých tenzorů, které mohou být fázově posunuty a v některých případech může tedy docházet



Obrázek 7.1: Ukázka vyhodnocení naměřených dat intenzity SHG pro vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce 3400 nm a 1 sccm pomocí úhlového scanu. Oranžové body udávají naměřené hodnoty intenzity SHG v daných úhlech natočení vzorku. Modrá křivka představuje proložení těchto dat (tedy výsledný zjištěný průběh intenzity SHG). Černá přerušovaná křivka znázorňuje pouze příspěvek k celkové SHG z objemu vrstvy.

$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxz}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxz}^S$	$\chi_{zzz}^B$	$\chi_{zxx}^B$	$\chi_{xxz}^B$
0,9	0,5	1	0,04	0,6	0,4	0,001	0,1	0

Tabulka 7.1: Ukázka výsledných hodnot komponent tenzorů elektrických susceptibilit pro vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce 3400 nm a 1 sccm. Jedná se o relativní normalizované hodnoty.

i k jejich odečítání.

Výsledkem je následně devět relativních hodnot, reprezentujících jednotlivé komponenty tenzorů elektrických susceptibilit. Pro již zmíněný ukázkový vzorek jsou tyto hodnoty zapsány v tabulce 7.1. V některých případech není do výpočtu zahrnut příspěvek z objemu, neboť mnoho vrstev zkoumaných v této práci ve svém objemu negeneruje druhou harmonickou. V takovémto případě je výsledkem pouze šest hodnot náležících tenzorům susceptibilit pro rozhraní  $I$  a  $S$ .

Přesnost proložení dat je hodnocena pomocí meritní funkce (merit function), která udává odchylku naměřených dat od vypočítaných průběhu. Tuto funkci lze v tomto případě zapsat jako

$$\sum_{\phi_i=\phi_1}^{\phi_n} \left( I_E(\phi_i) - I_T(\phi_i) \cdot \frac{\overline{I_E}}{\overline{I_T}} \right)^2, \quad (7.1)$$

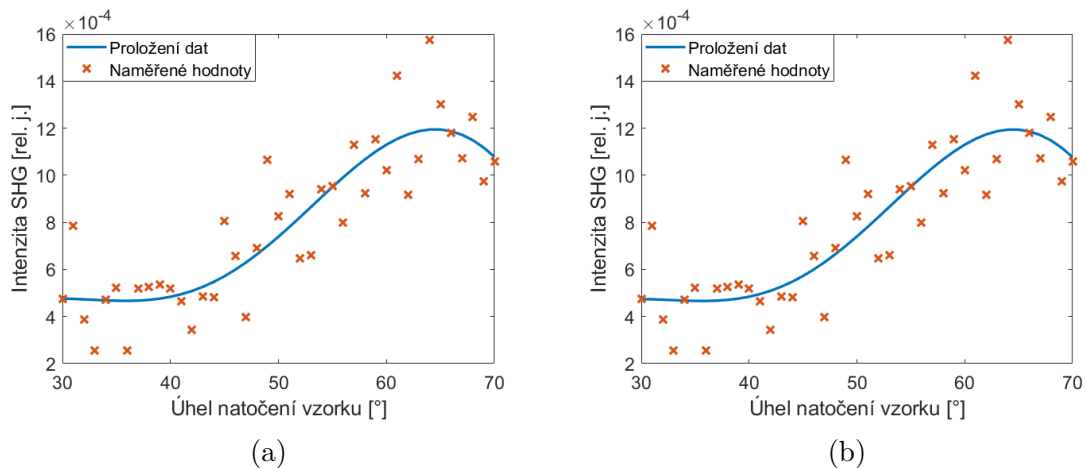
kde  $\phi_1$  a  $\phi_n$  je první a poslední úhel natočení vzorku pro které bylo prováděno

měření,  $I_E(\phi_i)$  ( $I_T(\phi_i)$ ) je naměřená (vypočítaná) hodnota intenzity SHG při úhlu  $\phi_i$  a  $\overline{I_E}$  ( $\overline{I_T}$ ) je průměrná hodnota naměřené (vypočítané) intenzity.

### 7.1.1 Nepřesnosti ve vyhodnocení jednoho vzorku

Jak již bylo řečeno dříve, prokládání dat funkcí o devíti neznámých parametrech může být značně problematické. Hlavním problémem je zde konvergence minimalizované funkce do lokálních minim. Tomuto problému zčásti zabraňuje samotný skript, ve kterém dochází k většímu množství hledání minim, vždy s jiným počátečním odhadem. Jako výsledek se nakonec určí průchod s nejmenší hodnotou meritní funkce. Minimalizace meritní funkce probíhá pomocí Nelder-Meadovy metody, kde se při každém průchodu používají náhodně určené startovací parametry. Určení chyb samotných parametrů je v tomto případě značně problematické a nepřesné a z toho důvodu jsou v této práci uvedeny vždy hodnoty zaokrouhlené pouze na první platnou číslici bez určení chyby.

Dalším problémem je, že se dvěma různými předpisy funkce, může na omezeném intervalu dojít k téměř totožnému průběhu obou funkcí. Tento problém je dobře patrný na grafech 7.2a a 7.2b. Na obou grafech jsou zobrazeny průběhy dvou funkcí, které jsou téměř totožné (hodnota meritní funkce se v tomto případě lišila o méně než 0,01 %). Relativní hodnoty komponent elektrických susceptibilit jsou zapsány v tabulce 7.2. Zde je možné si povšimnout zásadního rozdílu mezi oběma funkcemi. Z takovýchto dat pak nelze objektivně rozhodnout, která z funkcí je blíže realitě. Částečným řešením tohoto problému může být například již zmíněné vyhodnocování více vzorků o stejné scm najednou. Přesnější v tomto směru by měly být také vzorky s větší tloušťkou vrstvy, neboť ta vede k vyššímu počtu interferenčních minim v rámci úhlového scanu.



Obrázek 7.2: Naměřená data proložená křivkou celkového příspěvku SHG pro vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce 300 nm a 0,5 sccm. Obě funkce jsou pro stejný vzorek ze stejných dat a téměř s totožným průběhem, avšak obě mají značně odlišné hodnoty relativních susceptibilit (viz tabulka 7.2).



	$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxz}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxz}^S$
Funkce (a)	0,004	0,7	0,3	0,03	1	0,5
Funkce (b)	0,01	1	0,5	0,002	0,3	0,1

Tabulka 7.2: Tabulka výsledných relativních hodnot komponent elektrických susceptibilit pro jeden vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (0,5 sccm, tloušťka 300 nm). Obě tyto funkce dávají na rozmezí úhlů natočení vzorku od  $30^\circ$  do  $70^\circ$  téměř totožný průběh, jak je vidět na grafech 7.2. Funkce (a) odpovídá grafu 7.2a, funkce (b) odpovídá grafu 7.2b.

## 7.1.2 SHG na substrátu BK7

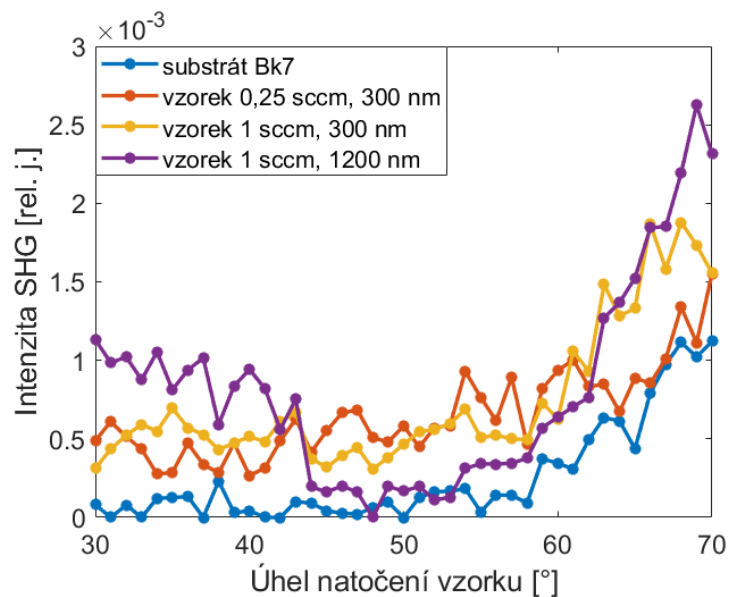
Pro přesnější vyhodnocování naměřených dat bylo nutné vyhodnotit, jak velký je příspěvek SHG ze substrátu BK7 a jaký má vliv na výpočet susceptibility samotné vrstvy. Na grafu 7.3 je možné vidět porovnání naměřených dat pomocí úhlového scanu samotného substrátu BK7 a vybraných vzorků o různých tloušťkách a sccm.

Na těchto datech byly prováděny dva typy vyhodnocení - vyhodnocení původních naměřených dat a vyhodnocení dat vzniklých odečtením průběhu intenzity SHG ze substrátu BK7 od průběhů intenzit SHG jednotlivých vzorků. Při těchto výpočtech se zprvu uvažoval příspěvek jak z rozhraní  $S$  a  $I$  (povrch a rozhraní mezi vrstvou a substrátem), tak i z objemu vrstvy, nicméně se ukázalo, že příspěvek z objemu vrstvy je téměř nulový. Výsledky v tabulce 7.3 jsou tedy relativními hodnotami komponent tenzoru susceptibility pro rozhraní  $S$  a  $I$ .

Z tabulky 7.3 je patrné, že i přes potencionálně zanedbatelný příspěvek od substrátu k celkové intenzitě SHG, se po jeho odečtení relativní hodnoty komponentů výrazně nemění. Zároveň je zde taktéž vidět, že příspěvek k SHG pochází primárně z rozhraní vrstvy se substrátem a příspěvek k SHG z povrchu vrstvy je zde jen velmi malý.

	bez odečtení substrátu			odečtený substrát		
	0,25 sccm 300 nm	1 sccm 300 nm	1 sccm 1200 nm	0,25 sccm 300 nm	1 sccm 300 nm	1 sccm 1200 nm
$\chi_{zzz}^I$	0	0	0,001	0,001	0	0
$\chi_{zxx}^I$	1	1	1	1	1	1
$\chi_{xxz}^I$	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
$\chi_{zzz}^S$	0,002	0,02	0	0,001	0,01	0
$\chi_{zxx}^S$	0	0	0	0,003	0	0
$\chi_{xxz}^S$	0,002	0,09	0,001	0,004	0,06	0,001

Tabulka 7.3: Relativní hodnoty komponent tenzorů elektrické susceptibility pro tři vzorky. U všech tří vzorků byl zjištěn zanedbatelný příspěvek SHG z objemu a jsou zde tedy pouze hodnoty susceptibility pro rozhraní  $I$  a  $S$ . Pro každý vzorek byly susceptibility dopočítány jak z původních naměřených dat (levá část tabulky), tak z dat, od kterých byl odečten příspěvek SHG ze substrátu BK7 (pravá část tabulky).



Obrázek 7.3: Průběhy naměřených intenzit SHG pro tři různé vzorky (tloušťky a sccm uvedeny v grafu) a pro substrát BK7. Měření bylo prováděno pomocí úhlového scanu.

## 7.2 Polarizační scan - vyhodnocení dat

Pro polarizační scan je vždy nutné naměřit dvě sady dat. Jedno měření probíhá při polarizaci vP (tedy proměnná polarizace vstupního infračerveného paprsku a záznam  $p$  polarizace SHG) a druhé při vS (stejně jako vP, zde se však zaznamenává  $s$  polarizace SHG). Pro každé z těchto měření je nastaven fixní úhel natočení vzorku, avšak pro kontrolu jednotlivých měření se tento scan neprovádí pouze na jednom úhlu, ale postupně na několika (typicky v rozmezí od  $30^\circ$  do  $70^\circ$  s krokem  $10^\circ$ ).

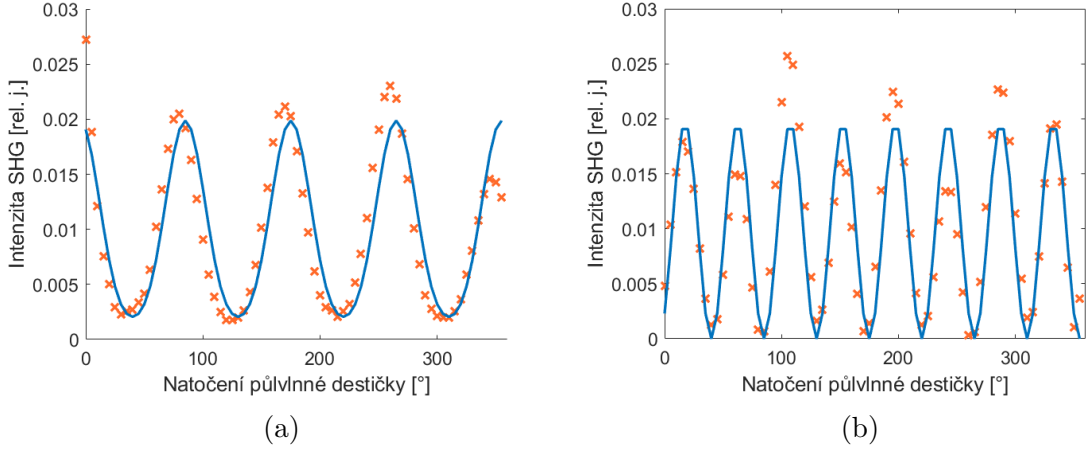
Vyhodnocení probíhá opět ve skriptu v Matlabu a oproti úhlovému scanu je výsledkem pouze jeden tenzor elektrické susceptibility se třemi relativními komponentami. Jedná se o tenzor susceptibility příslušící objemu vrstvy, z čehož tedy vyplývá, že dominantní příspěvek u zkoumané vrstvy musí být právě z jejího objemu, jinak bude výsledek značně nepřesný.

Vyhodnocení dat je založeno na principu popsáném v publikaci [6], kde jsou naměřená data proložena následujícími funkcemi

$$I_{SHG}^p = (f^p I_{IR}^p + g^p I_{IR}^s)^2 \quad (7.2a)$$

$$I_{SHG}^s = (h^s)^2 I_{IR}^p I_{IR}^s \quad (7.2b)$$

Indexy  $p$  a  $s$  udávají polarizaci,  $I_{SHG}$  ( $I_{IR}$ ) je intenzita SHG (vstupního IR paprsku) a koeficienty  $f$ ,  $g$  a  $h$  jsou takzvané expansní koeficienty a zároveň hledané parametry při prokládání dat. Při výpočtu jednotlivých polí je zároveň nutné brát



Obrázek 7.4: Ukázka vyhodnocení naměřených dat pomocí polarizačního scanu. Měření probíhalo na vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  s 1 sccm a tloušťkou přibližně 3400 nm. Graf (a) reprezentuje vP scan (tedy proměnná polarizace vstupního paprsku a záznam  $p$  polarizace SHG), graf (b) reprezentuje vS scan (tedy proměnná polarizace vstupního paprsku a záznam  $s$  polarizace SHG) Oranžové body reprezentují naměřená data a modrá křivka představuje jejich proložení pomocí funkce 7.2a u grafu (a) (respektive 7.2b u grafu (b)).

	$\chi_{zzz}^B$	$\chi_{zxx}^B$	$\chi_{xxz}^B$
relativní hodnoty	0,3	0,1	1
absolutní hodnoty [pm/V]	0,9	0,4	3

Tabulka 7.4: Relativní a absolutní hodnoty objemového tenzoru susceptibility pro vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce 3400 nm a 1 sccm. Jedná se pouze o demonstrační ukázkou výsledků, neboť samotný vzorek měl primárně příspěvek k SHG z rozhraní a využití polarizačního scanu tedy není pro jeho měření vhodné.

v potaz mnohonásobné odrazy a jejich interferenci ve vrstvě obdobně jako bylo popsáno v sekci 4.1.

Z expansních koeficientů lze následně vypočítat jednotlivé relativní komponenty tenzoru susceptibility (tedy  $\chi_{zzz}$ ,  $\chi_{zxx}$  a  $\chi_{xxz}$ ) a to řešením tří rovnic o třech neznámých, zapsané zjednodušeně jako

$$\begin{bmatrix} f^p \\ g^p \\ h^s \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} \chi_{zzz} \\ \chi_{zxx} \\ \chi_{xxz} \end{bmatrix}, \quad (7.3)$$

kde matice  $M$  je dána uspořádáním soustavy a lineárními optickými vlastnostmi materiálu (viz publikace [41]).

Příklad naměřených dat a jejich proložení příslušnou křivkou, je vidět na grafech 7.4, kde graf 7.4a reprezentuje záznam  $p$  polarizace SHG a graf 7.4b záznam  $s$  polarizace SHG. Výsledné hodnoty komponent tenzoru susceptibility je pak možné vidět v tabulce 7.4. Zároveň je zde nutné poznamenat, že se v tomto případě jedná pouze o

demonstrační ukázkou vyhodnocení dat neboť jak bylo zmíněno dříve, tento přístup měření a vyhodnocení dat lze použít jen v případě, že daný vzorek má zanedbatelný příspěvek k SHG z rozhraní a primárně se projevuje pouze příspěvek z objemu vrstvy. Všechny vzorky naměřené pro tuto práci však měly primárně příspěvek z rozhraní, a proto využití polarizačního scanu není pro tyto vzorky optimální volbou.

### 7.2.1 Kalibrace

Pro zjištění absolutních hodnot susceptibility u měření pomocí polarizačního scanu je nutné provést kalibraci. Tato kalibrace probíhá obdobně jako je popsáno v publikaci [41].

Ke kalibraci je nutné mít vzorek, u kterého známe přesné hodnoty elektrické susceptibility. Pro nás je tímto vzorkem vzorek křemene řezaný podél osy Y. U tohoto vzorku je dominantní komponentou  $\chi_{xxx} = 0,80 \text{ pm/V}$  [41]. S pomocí tohoto vzorku je možné provést přepočítání z měřených relativních jednotek elektrické susceptibility na jednotky V/m (respektive pm/V). Tento přepočítání vychází ze vztahu 7.2a, kde vstupní IR paprsek má  $p$  polarizace a detekujeme pouze  $p$  polarizaci SHG (pro přehlednost v této sekci nebudou jednotlivé komponenty označovány písmenem  $p$  jako tomu bylo doposud, neboť je jasné, že se bude vždy jednat o komponenty náležící  $p$  polarizaci). Vztah 7.2a se tedy zjednoduší na

$$I_{SHG} = f^2 I_{IR}^2, \quad (7.4)$$

a tedy

$$\frac{I_{SHG}}{I_{IR}^2} = f^2 \quad (7.5)$$

Expansní koeficient  $f$  je závislý pouze na geometrickém uspořádání měření a na elektrické susceptibilitě. Z toho tedy vyplývá, že pro daný vzorek při stejném geometrickém uspořádání měření musí být tento koeficient stejný a to i při rozdílné intenzitě vstupního IR paprsku.

Nejprve je tedy ze znalosti  $\chi_{xxx}$  vypočítána hodnota  $f_{cal}$ , což je hodnota expansního koeficientu, který má vzorek (křemen řezaný podél osy Y) za daného geometrického uspořádání experimentu. Tato hodnota je již v absolutních jednotkách pm/V. Jak již bylo řečeno, hodnota  $f$  je při daném uspořádání pro daný vzorek konstantní a platí tedy

$$k^2 f_{exp}^2 = f_{cal}^2, \quad (7.6)$$

kde  $k$  je koeficient pro přepočítání mezi relativními a absolutními hodnotami a  $f_{exp}$  je relativní hodnota koeficientu  $f$  z měření. Po dosazení z 7.5 dostáváme

$$k^2 \frac{I_{SHG}^{exp}}{(I_{IR}^{exp})^2} = f_{cal}^2, \quad (7.7)$$

kde  $I_{IR}^{exp}$  jsou naměřené relativní intenzity z experimentu. Po dosazení hodnot z měření křemene a vypočítané hodnoty  $f_{cal}$  lze již jednoduše dopočítat koeficient  $k$ . Díky tomu, že je  $f$  lineárně závislé na elektrické susceptibilitě, bude platit

$$\chi_{cal} = k \chi_{exp} \quad (7.8)$$

Pomocí tohoto přepočtu lze následně pro jakýkoliv vzorek převést relativní hodnoty komponent tenzorů elektrických susceptibilit na hodnoty absolutní. Výsledné absolutní hodnoty tenzoru susceptibility pro vzorek  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce 3400 nm a 1 scm je možné vidět v tabulce 7.4. Opět je zde však nutné zdůraznit, že tyto hodnoty jsou pro současné kalibrační postupy relevantní jen v případě, kdy dominuje příspěvek objemové generace SHG. Vzhledem k tomu, že v tomto případě tomu tak nebylo, jde pouze o demonstraci procesu kalibrace.

### 7.3 Závislost susceptibility $\text{SiO}_x\text{N}_y$ na tloušťce vrstvy

Pro zkoumání závislosti tenzoru elektrické susceptibility na tloušťce vrstvy bylo využito tří vzorků  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se scm 1 deponovaných na substrátu BK7 a s tloušťkami přibližně 300 nm, 1200 nm a 3400 nm. Pro tato měření byl využit úhlový scan, neboť se předpokládal příspěvek jak z obou rozhraní, tak u dvou tlustších vrstev i nezanedbatelný příspěvek z objemu vrstvy. Naměřené intenzity SHG je možné vidět na grafu 7.5a. V tomto grafu je možné si všimnout velmi výrazného rozdílu v naměřené intenzitě mezi vzorkem s tloušťkou 3400 nm a vzorky s tloušťkami 300 nm a 1200 nm. Zároveň je také možné si u vzorku 3400 nm všimnout výrazného zvýšení intenzity kolem úhlu natočení  $30^\circ$  a  $70^\circ$ . Tento jev bude dále zmíněn v sekci 7.3.2 níže.

Při vyhodnocení dat bylo zprvu počítáno s tím, že do výsledné SHG přispívají nezanedbatelně jak obě rozhraní, tak objem vrstev, avšak předpokládalo se, že u vrstvy 300 nm by se měl příspěvek z objemu ukázat jako zanedbatelný a postupně se zvětšovat pro tlustší vrstvy.

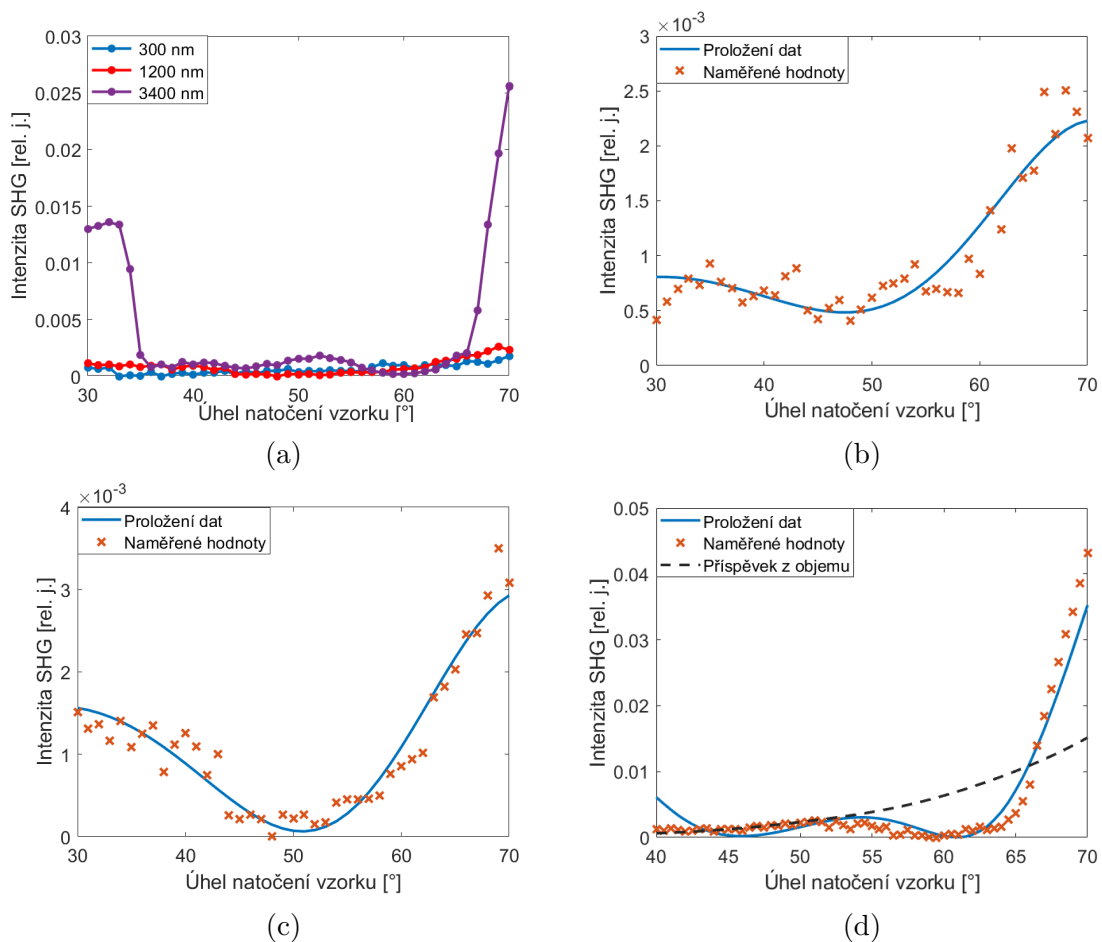
V tabulce 7.5 jsou vypsané hodnoty jednotlivých komponent tenzorů zjištěné proložení naměřených dat. V grafech 7.5b - 7.5d jsou pak pro jednotlivé vzorky ukázány naměřená data proložena křivkou celkového příspěvku SHG.

Na grafu 7.5b jsou vidět experimentální data pro vzorek 300 nm proložena křivkou odpovídající zjištěným tenzorům susceptibility pro daný vzorek. V tomto případě se jedná pouze o příspěvky z rozhraní, neboť se dle předpokladu ukázalo, že příspěvek z objemu je zanedbatelný. Z tabulky 7.5 pak vyplývá, že hlavní příspěvek k SHG pochází z rozhraní mezi vrstvou a substrátem (rozhraní  $I$ ), což odpovídá dřívějším měřením, viz publikace [5].

Vzorek o tloušťce přibližně 1200 nm je zobrazen na grafu 7.5c. U tohoto vzorku bylo vyhodnocení poněkud sporné. Jako nejpřesnější se podle funkce 7.1 ukázalo

	$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxz}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxz}^S$	$\chi_{zzz}^B$	$\chi_{zxx}^B$	$\chi_{xxz}^B$
300 nm	0	1	0,4	0,02	0	0,09	0	0	0
1200 nm	0,001	1	0,5	0	0	0,001	0	0	0
3400 nm	0,9	0,5	1	0,04	0,6	0,4	0,001	0,1	0

Tabulka 7.5: Relativní hodnoty komponent tenzorů elektrických susceptibilit pro vzorky se scm 1 deponované na substrátu BK7 a různou tloušťkou vrstvy (300 nm, 1200 nm a 3400 nm)



Obrázek 7.5: (a) Naměřené hodnoty intenzity SHG pro jednotlivé vzorky o tloušťkách 300 nm, 1200 nm a 3400 nm v závislosti na natočení vzorku. Jedná se o vzorky  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se sccm 1. (b) Naměřené hodnoty SHG a jejich proložení křivkou (započítán pouze příspěvek z rozhraní) pro vzorek o tloušťce 300 nm (c) Naměřené hodnoty SHG a jejich proložení křivkou (započítán pouze příspěvek z rozhraní) pro vzorek o tloušťce 1200 nm (d) Naměřené hodnoty SHG a jejich proložení křivkou (započítán příspěvek z rozhraní i z objemu) pro vzorek o tloušťce 3400 nm. Černá přerušovaná křivka v tomto grafu reprezentuje samotný příspěvek z objemu vrstvy.

započítání jak rozhraní, tak i objemu, nicméně relativní hodnoty komponent tenzoru objemu se pohybovaly řádově v hodnotách  $10^{-4}$  a byly tedy prohlášeny za zanedbatelné a dále se pracovalo pouze s příspěvkem z rozhraní. Výsledné relativní komponenty tenzorů elektrických susceptibilit jsou opět uvedeny v tabulce.

Posledním vzorkem byl vzorek o tloušťce přibližně 3400 nm. Jak již bylo zmíněno výše, u tohoto vzorku se projevil námi do té doby nepozorovaný průběh intenzity SHG (prudké navýšení intenzity okolo  $30^\circ$  a  $70^\circ$  natočení vzorku). Z tohoto důvodu neprobíhalo vyhodnocení na celém rozsahu natočení vzorku (tedy od  $30^\circ$  do  $70^\circ$ ), ale pouze na rozsahu  $40^\circ$  až  $70^\circ$ , což je vidět na grafu 7.5d. U tohoto vzorku se jako nejpřesnější ukázalo započítat jak rozhraní, tak objem vrstvy. Na grafu jsou vidět naměřené hodnoty SHG, které jsou proloženy modrou křivkou, jež stejně jako u předešlých grafů reprezentuje celkovou SHG. Černá přerušovaná křivka pak znázorňuje příspěvek k SHG pouze z objemu vrstvy. Výsledné relativní hodnoty komponent susceptibilit je opět možné vidět v tabulce 7.5.

Z naměřených dat a z tenzorů susceptibilit je poměrně dobře patrné, že vzorky s tloušťkou 300 nm a 1200 nm jsou si velmi podobné, což je dáno tím, že pokud má vrstva nulový (respektive zanedbatelný) příspěvek SHG z objemu, samotná tloušťka vrstvy v ideálním případě bude mít vliv pouze na interferenční změnu intenzit na rozhraních díky změně optické dráhy. Jiná situace je však u vzorku 3400 nm, kde má na výslednou intenzitu zásadní vliv i objem vrstvy a poměry mezi jednotlivými hodnotami susceptibilit se oproti předešlým dvěma vzorkům zásadně liší.

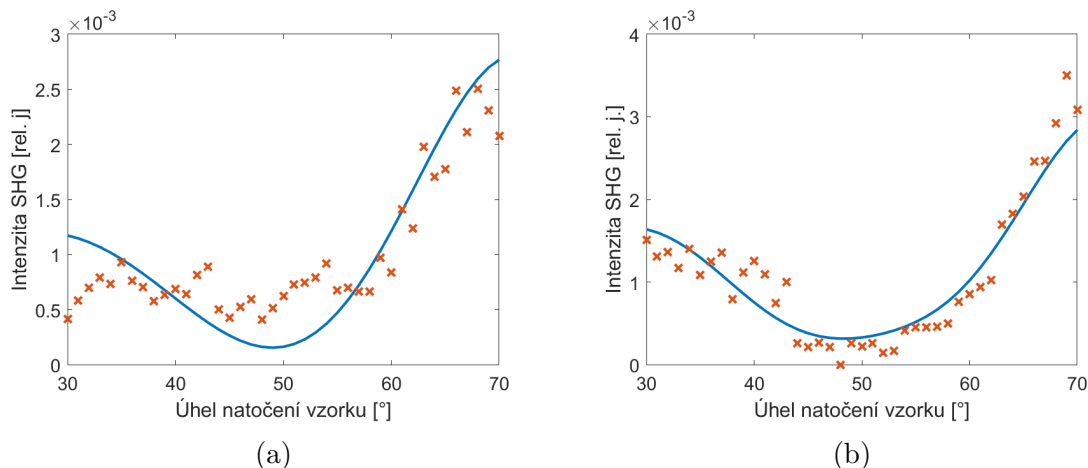
### 7.3.1 Vyhodnocení více vzorků současně

Jedním ze způsobů, jak zpřesnit vyhodnocení dat je zpracování několika vzorků o stejné sccm současně. Díky použití většího množství dat z různých vzorků dochází k omezení rozptylu jednotlivých hledaných parametrů (komponent tenzorů elektrických susceptibilit), neboť prokládaná křivka má více podmínek, které musí splňovat. Tento přístup byl testován mimo jiné i na dříve zmíněných vzorcích o sccm 1 a s tloušťkami 300 nm, 1200 nm a 3400 nm. V tomto případě se však ukázalo, že průběh intenzity u vzorku 3400 nm je natolik odlišný od předešlých dvou, že je není možné proložit podobným průběhem a celkové výsledky byly mnohem horší než při vyhodnocování každého vzorku zvlášť. Z tohoto důvodu byly nakonec společně vyhodnocovány pouze dva tenčí vzorky.

V tabulce 7.6 je možné vidět výsledné relativní susceptibility. Opět se jedná pouze o susceptibility z rozhraní, neboť příspěvek z objemu je zde zanedbatelný. Jejich hodnoty se blíží hodnotám zjištěným při vyhodnocování každého vzorku zvlášť (tabulka 7.5 v předešlé sekci). Na grafech 7.6a a 7.6b je pak možné vidět naměřená data pro oba vzorky, která jsou proložena křivkou, jež má pro oba vzorky stejné parametry dané relativními susceptibilitami. Při porovnání s grafy z předešlé sekce (grafy 7.5b a 7.5c) je možné si povšimnout, že proložená křivka při tomto vyhodnocení prokládá data hůře než při vyhodnocení vzorků samostatně. Tento fakt je opět dán tím, že prokládaná křivka musí splňovat více podmínek a je tedy více omezená. I přes to, že tedy v tomto případě dává meritní funkce horší výsledky, celkově je výsledek fyzikálně věrohodnější.

	$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxz}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxz}^S$
300 nm a 1200 nm	0,01	1	0,5	0,009	0,03	0,04

Tabulka 7.6: Relativní komponenty tenzorů elektrických susceptibilit při vyhodnocení dvou vzorků  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se scm 1 a o tloušťkách 300 nm a 1200 nm současně.



Obrázek 7.6: Naměřená data (oranžové body) a jejich proložení křivkou odpovídající zjištěným koeficientům elektrické susceptibility (modrá křivka). Vyhodnocení bylo prováděno na dvou vzorcích zároveň a susceptibility jsou tedy pro obě křivky stejné. Graf (a) reprezentuje vzorek 300 nm, graf (b) reprezentuje vzorek 1200 nm.

### 7.3.2 Vzorek $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 3400 nm

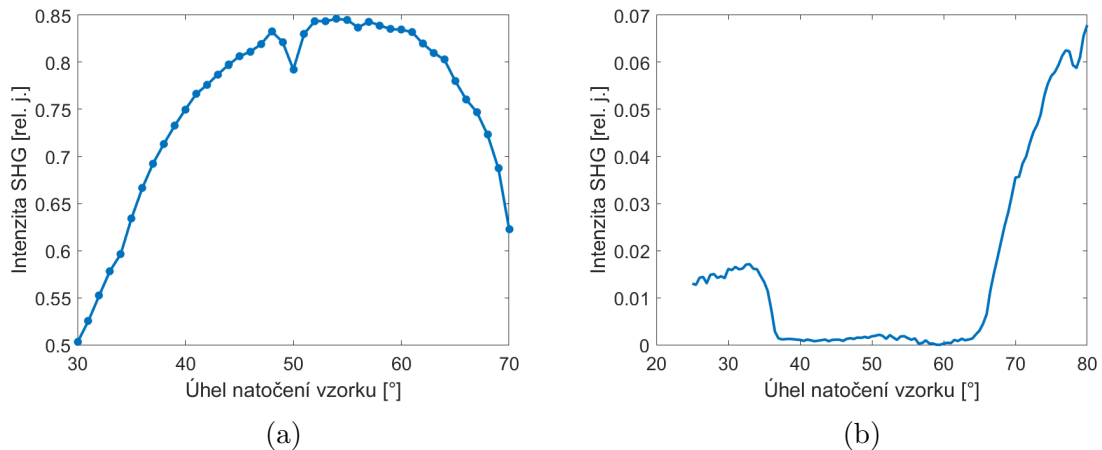
Jak již bylo zmíněno v předešlých sekcích, u vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se scm 1 a tloušťkou 3400 nm byl pozorován neobvyklý průběh intenzity SHG v závislosti na natočení vzorku (viz obrázek v předešlé sekci 7.5a). Později byl obdobný průběh intenzity pozorován i na dalších vzorcích s rozdílnými scm a tloušťkou více jak 1000 nm.

Zprvu se předpokládalo, že se jedná o nechtěný signál z náhodných odrazů, či špatné odstínění infračerveného paprsku, který by mohl teoreticky být zachycen detektorem, který zaznamenává SHG. Kvůli tomuto předpokladu byla provedena sada měření popsaných v sekci 5.4 „Šum pozadí“, avšak tato měření ukázala, že se s největší pravděpodobností jedná o signál pocházející z vrstvy.

Dalším měřením, které mělo potvrdit, zdali se jedná o skutečný signál z vrstvy nebo o nechtěný signál například z odrazu od okolních předmětů, bylo měření pomocí transmisního módu. V tomto módu probíhá měření téměř identicky jako v módu reflexním, avšak detektor namísto odraženého světla zaznamenává světlo prošlé skrze vzorek. Jak je vidět z grafu 7.7a, okolo natočení vzorku 30° a 70° je patrný výrazný pokles naměřené intenzity SHG.

Pro oblast okolo 70° je tento pokles možné vysvětlit díky Brewsterovu úhlu pro  $p$  polarizaci, který je zde přibližně 60°. Okolo tohoto úhlu je odrazivost téměř nulová a SHG se tedy projevuje převážně v transmisním módu měření, avšak nad tímto úhlem bude odrazivost velmi rychle růst a SHG se naopak bude znatelně více projevovat





Obrázek 7.7: Měření vzorku  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o sccm 1 a tloušťce 3400 nm (a) pomocí transmisního módu (b) pomocí reflexního módu na větším rozsahu natočení vzorku

v reflexním módu.

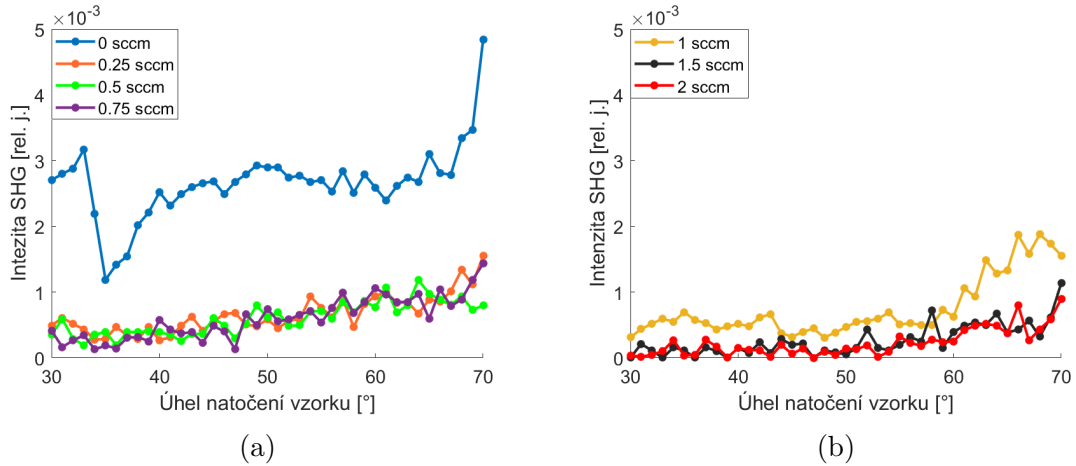
Pokles intenzity SHG v oblasti okolo  $35^\circ$  při transmisním měření (a zvýšení intenzity SHG na stejné oblasti při reflexním měření) ještě není zcela objasněn a to především z důvodu, že tato měření byla prováděna těsně před sepsáním této práce. V budoucnu však bude tento jev podroben detailnějšímu zkoumání.

Posledním měřením, které bylo na tomto vzorku provedeno, bylo opět měření v reflexním módu, avšak oproti předešlým měřením bylo provedeno v rozsahu úhlů natočení vzorku  $25^\circ$  až  $80^\circ$  a s krokem  $0,5^\circ$ . Toto měření mělo za cíl zjistit, jestli se intenzita při nižších a vyšších úhlech natočení nadále zvyšuje, případně jestli průběh vypadá „reálně“ (tzn. pokud by zde byl například jeden ostrý vrchol, dalo by se předpokládat, že zaznamenáváme signál odjinud). Jak je vidět na grafu 7.7b, nejsou zde ostré vrcholy, či jiné úkazy, které by naznačovaly chybné měření. S přihlédnutím k předešlým měřením a k tomu, že byl podobný průběh pozorován i u jiných vzorků, lze tedy prohlásit, že se skutečně jedná o signál z vrstvy.

## 7.4 Závislost susceptibility na sccm vzorků

Jedno z měření mělo za cíl na souboru vzorků přibližně o stejné tloušťce zjistit závislost elektrické susceptibility na sccm. Všechny vzorky měly tloušťku přibližně 300 nm a jejich sccm se pohybovalo v rozsahu od 0 (tedy vzorek  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) až do 2. Měření probíhalo opět úhlovým scanem, neboť jak bylo ukázáno dříve, vzorky o malé tloušťce mají typicky příspěvky z rozhraní a polarizační scan by proto byl pro jejich měření a vyhodnocení nevhodný.

Na grafech 7.8a a 7.8b jsou vidět naměřená data intenzity SHG pro jednotlivé vzorky (rozděleno do dvou grafů pouze kvůli větší přehlednosti). Jak je možné si povšimnout, většina vzorků má velmi podobný průběh intenzity SHG. Výrazný rozdíl je pozorovatelný pouze u vzorku  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Důvodů tohoto rozdílu může být velké množství například větší mechanické napětí, které vzniká při depozici ve vrstvách



Obrázek 7.8: Intenzita SHG v závislosti na úhlu natočení vzorku pro vzorky  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce přibližně 300 nm s rozdílným sccm (sccm 0 reprezentuje vzorek  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Rozdělení na dva grafy je pouze z důvodu přehlednosti.

	$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxx}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxx}^S$
0 sccm	0	1	0,5	0,003	0,002	0,005
0,25 sccm	0,001	1	0,5	0,001	0,003	0,004
0,5 sccm	0,01	1	0,5	0,002	0,3	0,1
0,75 sccm	0,02	1	0	0,08	0,1	0,6
1 sccm	0	1	0,4	0,02	0	0,09
1,5 sccm	0	1	0,5	0	0,003	0,005
2 sccm	0	1	0,3	0,02	0,004	0,2

Tabulka 7.7: Relativní elektrické susceptibility pro vzorky  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  o tloušťce přibližně 300 nm a různém sccm. Příspěvek z objemu byl pro všechny vypsány vzorky zanedbatelný.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  nebo absence kyslíku při depozici. Jak již bylo zmíněno dříve, samotná SHG je závislá na velkém množství parametrů a interpretace výsledků je tedy komplexní záležitostí, při které je nutné využít i další metody k charakterizaci vrstvy, případně využít modelů pro jednotlivé typy vrstev. Tyto modely však prozatím nemáme, neboť jsme neměli k dispozici větší množství vzorků od každého typu vrstvy, na kterých by mohla být provedena měření a následně vytvořen model pro danou vrstvu. Z tohoto důvodu jsou tato měření spíše demonstrační a validace výsledků bude muset být provedena na větším množství vzorků.

Výsledné relativní komponenty tenzorů susceptibilit je možné vidět v tabulce 7.7. Největší příspěvek je u všech vzorků z rozhraní mezi  $I$ , tedy rozhraní mezi substrátem a vrstvou. Tento výsledek byl předpokládán, neboť na tomto rozhraní dochází k největším defektům a k porušením symetrie, což zapříčiňuje generaci druhé harmonické. U vzorků 0,5 sccm, 0,75 sccm a 2 sccm je pak i zanedbatelný příspěvek z rozhraní  $S$ , tedy rozhraní mezi vrstvou a vzduchem. Opět se může jednat o defekty na povrchu či jiné jevy, avšak k přesnějšímu vyhodnocení by bylo nutné proměřit

více vzorků a případně využít i další metody charakterizace.

## 7.5 Porovnání vzorků na substrátu Si a BK7

Jak již bylo zmíněno dříve, vzorky, které jsme měli k dispozici, byly deponovány na křemíkových a skleněných substrátech. Většina měření provedených v souvislosti s touto prací se zabývala vzorky se skleněným substrátem, neboť jak bylo uvedeno v kapitole 6, na těchto vzorcích nedocházelo k postupnému zesílení SHG signálu v rámci několika po sobě jdoucích měření, což zajišťovalo opakovatelnost měření a potlačovalo chybu, která by zesílením vznikala.

Pro porovnání bylo provedeno i několik měření na vzorcích s křemíkovým substrátem, avšak intenzita infračerveného paprsku byla nastavena přibližně na  $94 \text{ J/m}^2$ , kde se zesílení téměř neprojevovalo a zároveň bylo provedeno několik měření stejného místa, aby se vyloučilo, že dochází k výraznému zesílení signálu.

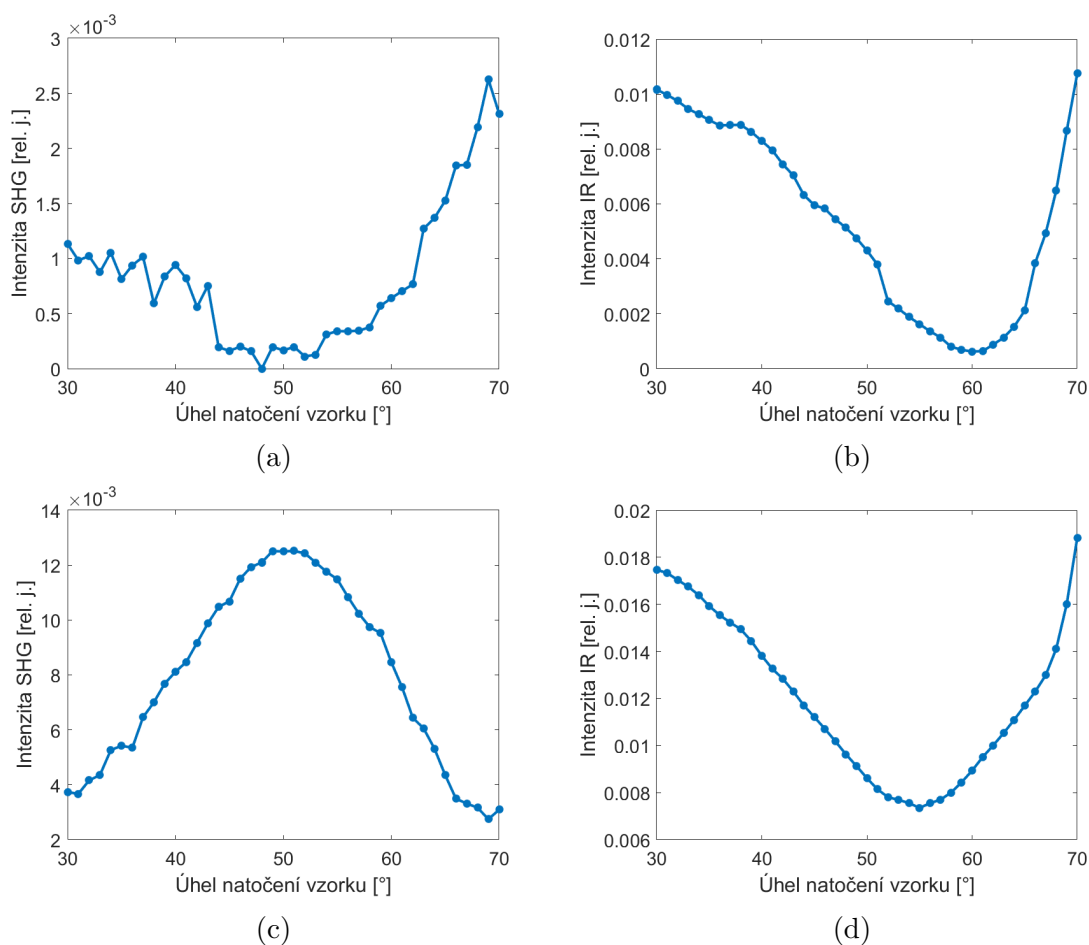
Měření bylo prováděno na vzorku se sccm 1 a tloušťce přibližně 1200 nm. Depozice vzorku na křemíkovém i na skleněném substrátu probíhala najednou v jedné „várci“ a obě vrstvy by tedy měly mít velmi podobné vlastnosti (například díky rozdílnému nabíjení substrátu během depozice se může mírně lišit tloušťka vrstvy).

Na grafech 7.9a a 7.9b je možné vidět průběh intenzity SHG a intenzity odraženého infračerveného světla v závislosti na natočení vzorku pro vrstvu deponovanou na substrátu BK7. Obdobně je na grafech 7.9c a 7.9d možné vidět stejné průběhy pro vzorek deponovaný na křemíkovém substrátu.

Z grafů jsou patrné zásadní rozdíly v průběhu intenzit SHG a celkově vyšší maximální intenzita SHG u vzorku deponovaného na křemíkovém substrátu. Pro infračervené světlo tyto rozdíly nejsou již tak velké, hlavním rozdílem je zde především posunutí minima intenzity a průměrně vyšší intenzita odraženého světla.

Vyhodnocení bylo prováděno zvláště pro oba vzorky a výsledné relativní hodnoty komponent tenzorů elektrických susceptibilit je možné vidět v tabulce 7.8. Jak je možné si z tabulky povšimnout, hlavním rozdílem mezi jednotlivými výsledky je především komponenta  $\chi_{xxz}^I$ , která je pro vzorek na křemíkovém substrátu výrazně vyšší. Tento rozdíl může být dán kupříkladu vrstvičkou  $\text{SiO}_2$ , která má tendenci se vytvářet na křemíkových substrátech a díky tomu, že depozice probíhá za přidání kyslíku do komory, může se tato vrstvička nacházet i na rozhraní mezi Si a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  a ovlivňovat zde SHG.

Dále byla při tomto fitu předpokládána absence objemové generace SHG. Z předchozích publikací (viz například [6]), je ale zřejmé, že tato generace může být přítomna - například kvůli reziduálnímu mechanickému napětí ve vrstvě. Vzhledem k tomu, že mechanické napětí ve vrstvě bude do značné míry závislé na substrátu, bude toto napětí rozdílné u vrstev deponovaných na amorfním skle BK7 a na krystalickém křemíku.



Obrázek 7.9: Porovnání dvou vzorků deponovaných na skleněném a křemíkovém substrátu. Oba vzorky mají tloušťku přibližně 1200 nm a scm 1. (a) Intenzita SHG detekovaná u vzorku se substrátem BK7 (b) Intenzita odraženého infračerveného světla detekovaná u vzorku se substrátem BK7 (c) Intenzita SHG detekovaná u vzorku se substrátem Si (d) Intenzita odraženého infračerveného světla detekovaná u vzorku se substrátem Si

	$\chi_{zzz}^I$	$\chi_{zxx}^I$	$\chi_{xxz}^I$	$\chi_{zzz}^S$	$\chi_{zxx}^S$	$\chi_{xxz}^S$
substrát BK7	0,001	1	0,5	0	0	0,001
substrát Si	0,01	1	0,8	0,02	0	0,002

Tabulka 7.8: Výsledné relativní komponenty tenzorů elektrických susceptibilit pro vzorky o tloušťce přibližně 1200 nm se scm 1 deponované na BK7 a Si.

## 8 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala zkoumáním a měřením generace druhé harmonické na optických tenkých vrstvách. Předmětem zkoumání zde byly primárně vzorky s deponovanými vrstvami  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Teoretická část se zabývala popisem nelineárního optického jevu generace druhé harmonické a problematikou optických tenkých vrstev. Hlavním přínosem teoretické části však byla rešerše světlem indukovaných změn v materiálu, konkrétněji pak popis fotogalvanického efektu a provázání teoretických poznatků o tomto jevu s pozorováními při experimentech.

Experimentální část práce se věnovala měřením na optické sestavě nacházející se v laboratoři v turnovském výzkumném centru TOPTEC. Tato sestava slouží pro záznam generace druhé harmonické na vzorcích s deponovanou tenkou vrstvou. Hlavním cílem práce pak bylo provést řadu měření na vzorcích  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (vzorky s různým poměrem kyslíku a dusíku) a zjistit závislost účinnosti generace druhé harmonické na různých parametrech tenké vrstvy (tloušťka, poměr mezi kyslíkem a dusíkem, atd.).

Na těchto měřeních se projevil hlavní nedostatek této metody charakterizace a to velmi složitá interpretace naměřených dat. Ukázalo se, že bez experimentálně ověřených modelů pro dané vrstvy, které by sloužily pro porovnání s výsledky z měření, není možné u jednotlivých vzorků spolehlivě určovat jejich vlastnosti. Tento fakt nastínil jeden z dalších směrů, kterými se bude práce na této metodě ubírat, a to měření většího souboru vzorků, ze kterých se následně vytvoří modely pro jednotlivé vrstvy.

Jedním z podstatných výsledků těchto měření bylo zjištění poměrně malého příspěvku k SHG z objemu vrstev u vzorků  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  deponovaných na substrátu N-BK7, oproti dříve pozorovanému objemovému příspěvku k SHG u vrstev  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deponovaných na křemíkových substrátech. Toto zjištění by v budoucnu mohlo napomoci při identifikaci způsobu, jakým ve vrstvách  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vzniká objemový příspěvek k SHG, který je zde poměrně výrazný, avšak dle teorie by zde měl být zanedbatelný. Jako možný zdroj se dle pozorování jeví například mechanické napětí indukované ve vrstvě.

Dle původního zadání diplomové práce měla být poslední částí úprava softwaru pro vyhodnocování naměřených dat takovým způsobem, aby bylo možné zpracovávat data z vícevrstvých vzorků (do této doby byly měřeny pouze vzorky s jednou vrstvou). Od tohoto úkolu se však prozatím dočasně upustilo a to především z důvodu pozorovaného zesílení SHG na vzorku po předcházejících měřeních. Zkoumání tohoto jevu tedy dostalo přednost, neboť se jednalo o pro nás zatím neznámý jev, který potenciálně mohl značně ovlivňovat výsledky měření a vnášet do naměřených

dat výraznou chybu. Pro objasnění tohoto jevu bylo provedeno velké množství měření, která přinesla řadu informací vedoucí k lepšímu pochopení tohoto efektu.

Z měření vyplývalo, že zesílení SHG pozorované na vzorku odpovídá přibližně šesté mocnině intenzity paprsku, který byl použit při předešlém měření. Dále se ukázalo, že toto zesílení je dlouhodobým efektem a i po několika dnech má na výsledky druhého měření stejný vliv. Z dalších měření vyplynulo, že při měření jedné oblasti několikrát po sobě se zesílení kumuluje až do jisté míry saturace. Jedním z nejdůležitějších zjištění pak bylo, že se toto zesílení projevuje pouze u vzorků deponovaných na křemíkovém substrátu a na vzorcích se substrátem BK7 k zesílení nedochází (respektive nedochází k žádnému detekovatelnému zesílení). Všechna tato pozorování nakonec vedla k identifikaci koherentního fotogalvanického jevu jakožto příčině tohoto zesilování. Následně bylo provedeno i několik pokusů o zpětné vyrušení tohoto zesílení, avšak ani jeden nedopadl úspěšně. Zkoumání tohoto jevu a případně jeho další využití je v poslední době velmi živým a diskutovaným tématem, což dokazuje celá řada publikací, které vyšly v nedávné době například v Nature Photonics (viz [46, 47, 48]).

Výsledky této práce by do budoucna měly sloužit jako pomyslný odrazový můstek při další snaze o zprovoznění a zlepšení této měřicí metody. Hlavním (a zatím značně idealistickým) cílem do budoucna je propojit tuto metodu s ostatními metodami charakterizace tenkých vrstev používaných v laboratořích TOPTECu a vytvořit tak proces, při kterém bude možné o dané vrstvě zjistit v krátkém čase velké množství informací. Je zřejmé, že základním předpokladem pro uskutečnění tohoto cíle bude pochopit a matematicky popsat mechanismy vzniku SHG v tenkých vrstvách, což bylo právě cílem této práce.

## Zdroje

- [1] Y.V.G.S. Murti a C. Vijayan. *Essential of Nonlinear Optics*. 1. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2014. ISBN: 978-1-118-90106-9.
- [2] J.J.H. Gielis. “Interface studies by second-harmonic generation during silicon-based materials processing”. English. Dis. pr. Applied Physics, 2008. ISBN: 978-90-386-1286-7. DOI: [10.6100/IR635199](https://doi.org/10.6100/IR635199).
- [3] M. Bass, P. A. Franken a J. F. Ward. “Optical Rectification”. In: *Phys. Rev.* 138 (2A dub. 1965), A534–A542. DOI: [10.1103/PhysRev.138.A534](https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A534). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.138.A534>.
- [4] Veikko Lindroos. *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies*. Second Edition. Oxford: William Andrew, 2015. ISBN: 978-0-8155-1594-4.
- [5] N. Das a V. Kanclír a P. Mokřý a K. Žídek. “Bulk and interface second harmonic generation in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films deposited via ion beam sputtering”. In: *Journal of Optics* 23 (2021).
- [6] Kalle Koskinen. *Novel Aspects of Second-harmonic Generation from Thin Films and Surfaces*. English. Tampere University of Technology. Publication. Tampere University of Technology, řij. 2018. ISBN: 978-952-15-4209-1.
- [7] M. Ams, D.J. Little a M.J. Withford. “10 - Femtosecond-laser-induced refractive index modifications for photonic device processing”. In: *Laser Growth and Processing of Photonic Devices*. Ed. Nikolaos A. Vainos. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2012, s. 305–332. ISBN: 978-1-84569-936-9. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096227.3.305>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699369500109>.
- [8] Mohsen Razavy. *Quantum theory of tunneling*. 2nd Revised ed. River Edge, N.J.: World Scientific, 2013. ISBN: 98-123-8018-3.
- [9] N.B. Delone. *Basics of Interaction of Laser Radiation with Matter*. 1. Paris: Atlantica Séguier Frontières, 1993. ISBN: 9782863321270.
- [10] P Pacák. “Molar refractivity and interactions in solutions I. Molar refractivity of some monovalent ions in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions”. In: *Chem. Pap* 43.4 (1989), s. 289–500.
- [11] Douglas J Little et al. “Mechanism of femtosecond-laser induced refractive index change in phosphate glass under a low repetition-rate regime”. In: *Journal of Applied Physics* 108.3 (2010), s. 033110.

- [12] Evgenii M Dianov a D S Starodubov. “Photoinduced generation of the second harmonic in centrosymmetric media”. In: *Quantum Electronics* 25.5 (1995-05-31), s. 395–407. ISSN: 1063-7818. DOI: [10.1070/QE1995v025n05ABEH000371](https://doi.org/10.1070/QE1995v025n05ABEH000371). URL: <http://stacks.iop.org/1063-7818/25/i=5/a=R01?key=crossref.5689ce88664df8717825950ce3d3a653>.
- [13] Ozan Yakar et al. “Coherent Photogalvanic Effect for Second-Order Nonlinear Photonics”. In: (břez. 2022). DOI: [10.48550/ARXIV.2203.06980](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2203.06980).
- [14] A. Perot a Charles Fabry. “On the Application of Interference Phenomena to the Solution of Various Problems of Spectroscopy and Metrology”. In: *The Astrophysical Journal* 9 (1899), s. 87.
- [15] Y.R. Shen. *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*. 1st edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. ISBN: 978-1-107-09884-8.
- [16] “Overview of thin film deposition techniques”. English. In: *AIMS Materials Science* 6.2 (břez. 2019), s. 174–199. ISSN: 2372-0484. DOI: [10.3934/MATERSCI.2019.2.174](https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2019.2.174).
- [17] Krishna Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Second Edition. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001. ISBN: 978-0-8155-1442-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-081551442-8.50005-5>.
- [18] Phuong V. Pham. *Atmosphere Pressure Chemical Vapor Deposition of Graphene*. Zář. 2018. ISBN: 978-953-51-6309-1. DOI: [10.5772/intechopen.81293](https://doi.org/10.5772/intechopen.81293).
- [19] David Lishan a Kenneth Mackenzie. “Comparison - LPCVD, PECVD, HDP-CVD whitepaper - Lishan, Mackenzie”. In: (lis. 2020).
- [20] Yu-Min Houng. “Chemical beam epitaxy”. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17.4 (1992), s. 277–306. DOI: [10.1080/10408439208242192](https://doi.org/10.1080/10408439208242192). URL: <https://doi.org/10.1080/10408439208242192>.
- [21] Donald M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Second Edition. Boston: William Andrew Publishing, 2010. ISBN: 978-0-8155-2037-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00001-0>.
- [22] Syed Naeem Ahmed. *Physics and Engineering of Radiation Detection*. Second Edition. Elsevier, 2015. ISBN: 978-0-12-801363-2. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801363-2.00001-2>.
- [23] P. D. Davidse a L. I. Maissel. “Dielectric Thin Films through rf Sputtering”. In: *Journal of Applied Physics* 37.2 (1966), s. 574–579. DOI: [10.1063/1.1708218](https://doi.org/10.1063/1.1708218). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1708218>.
- [24] Dida Georgiana Constantin et al. “Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications”. In: *7th International Conference on Materials Science and Engineering*. Sv. 12. Citeseer. 2011, s. 29–33.
- [25] Chr. Weissmantel et al. “Ion beam sputtering and its application for the deposition of semiconducting films”. In: *Thin Solid Films* 13.2 (1972), s. 359–366. ISSN: 0040-6090. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(72\)90306-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90306-9).



- [26] K. Žídek et al. “Analysis of sub-bandgap losses in TiO<sub>2</sub> coating deposited via single and dual ion beam deposition”. In: *Thin Solid Films* 626 (2017), s. 60–65. ISSN: 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.036>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609017301256>.
- [27] J. R. Blanco, P. J. McMarr a K. Vedam. “Roughness measurements by spectroscopic ellipsometry”. In: *Appl. Opt.* 24.22 (lis. 1985), s. 3773–3779. DOI: [10.1364/AO.24.003773](https://doi.org/10.1364/AO.24.003773). URL: <http://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-24-22-3773>.
- [28] Venkanna Kanneboina, Ramakrishna Madaka a Pratima Agarwal. “Spectroscopic ellipsometry studies on microstructure evolution of a-Si:H to nc-Si:H films by H<sub>2</sub> plasma exposure”. In: *Materials Today Communications* 15 (ún. 2018). DOI: [10.1016/j.mtcomm.2018.02.023](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.02.023).
- [29] Hyeon Seob So et al. “Optical properties of amorphous and crystalline Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films studied with spectroscopic ellipsometry: Optical gap energy and effective mass”. In: *Journal of Applied Physics* 118.8 (2015), s. 085303. DOI: [10.1063/1.4929487](https://doi.org/10.1063/1.4929487).
- [30] John A. Woollam, William A. McGahan a Blaine D. Johs. “Ellipsometric measurement of the optical properties and electrical conductivity of indium tin oxide thin films”. In: *Optical Interference Coatings*. Ed. Florin Abeles. Sv. 2253. International Society for Optics a Photonics. SPIE, 1994, s. 962–968. DOI: [10.1117/12.192175](https://doi.org/10.1117/12.192175).
- [31] Débora Gonçalves a E. Irene. “Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry”. In: *Química Nova* 25 (lis. 2002). DOI: [10.1590/S0100-40422002000500015](https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500015).
- [32] Monjoy Sreemany a Suchitra Sen. “A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films”. In: *Materials Chemistry and Physics* 83.1 (2004), s. 169–177. ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.030>.
- [33] J. I. Dadap et al. “Randomly oriented Angstrom-scale microroughness at the Si(100)/SiO<sub>2</sub> interface probed by optical second harmonic generation”. In: *Applied Physics Letters* 64.16 (1994), s. 2139–2141. DOI: [10.1063/1.111711](https://doi.org/10.1063/1.111711).
- [34] J. I. Dadap et al. “Second-harmonic spectroscopy of a Si(001) surface during calibrated variations in temperature and hydrogen coverage”. In: *Phys. Rev. B* 56 (20 lis. 1997), s. 13367–13379. DOI: [10.1103/PhysRevB.56.13367](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13367).
- [35] O. A. Aktsipetrov et al. “dc-electric-field-induced second-harmonic generation in Si(111)-SiO<sub>2</sub>-Cr metal-oxide-semiconductor structures”. In: *Phys. Rev. B* 54 (3 čvc. 1996), s. 1825–1832. DOI: [10.1103/PhysRevB.54.1825](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1825).
- [36] J. Bloch, J. G. Mihaychuk a H. M. van Driel. “Electron Photoinjection from Silicon to Ultrathin SiO<sub>2</sub> Films via Ambient Oxygen”. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (5 čvc. 1996), s. 920–923. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.920](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.920).

- [37] Lukas Mennel, Matthias Paur a Thomas Mueller. “Second harmonic generation in strained transition metal dichalcogenide monolayers: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>”. In: *APL Photonics* 4.3 (2019), s. 034404. DOI: [10.1063/1.5051965](https://doi.org/10.1063/1.5051965).
- [38] S. Bergfeld, B. Braunschweig a W. Daum. “Nonlinear Optical Spectroscopy of Suboxides at Oxidized Si(111) Interfaces”. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (9 srp. 2004), s. 097402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.097402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097402).
- [39] T. F. Heinz, H. W. K. Tom a Y. R. Shen. “Determination of molecular orientation of monolayer adsorbates by optical second-harmonic generation”. In: *Phys. Rev. A* 28 (3 zář. 1983), s. 1883–1885. DOI: [10.1103/PhysRevA.28.1883](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.1883).
- [40] Vít Kanclíř. “Depozice a charakterizace gradientních tenkých vrstev pro optické pokrytí”. diplomová práce. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2020-09-23T10:00:49Z. URL: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/157767> (cit. 19. 04. 2022).
- [41] Tingyin Ning et al. “Strong second-harmonic generation in silicon nitride films”. In: *Applied Physics Letters* 100.16 (2012), s. 161902. DOI: [10.1063/1.4704159](https://doi.org/10.1063/1.4704159).
- [42] Akihiro Kitao et al. “An investigation into second harmonic generation by Si-rich SiN<sub>x</sub> thin films deposited by RF sputtering over a wide range of Si concentrations”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.21 (květ. 2014), s. 215101. DOI: [10.1088/0022-3727/47/21/215101](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/21/215101). URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/21/215101>.
- [43] Emanuele Francesco Pecora et al. “Generation of second harmonic radiation from sub-stoichiometric silicon nitride thin films”. In: *Applied Physics Letters* 102.14 (2013), s. 141114. DOI: [10.1063/1.4801873](https://doi.org/10.1063/1.4801873).
- [44] V. Kanclíř, J. Václavík a K. Žídek. “Precision of Silicon Oxynitride Refractive-Index Profile Retrieval Using Optical Characterization”. In: *Acta Physica Polonica A* 140.3 (zář. 2021), s. 215–221. ISSN: 0587-4246. DOI: [10.12693/aphyspola.140.215](https://doi.org/10.12693/aphyspola.140.215). URL: <http://dx.doi.org/10.12693/APHysPolA.140.215>.
- [45] François Ouellette, Kenneth O. Hill a Derwyn C. Johnson. “Light-induced erasure of self-organized  $\chi(2)$  gratings in optical fibers”. In: *Opt. Lett.* 13.6 (čvn. 1988), s. 515–517. DOI: [10.1364/OL.13.000515](https://doi.org/10.1364/OL.13.000515).
- [46] Edgars Nitiss et al. “Optically reconfigurable quasi-phase-matching in silicon nitride microresonators”. In: *Nature Photonics* (2022), s. 1–8. DOI: [10.1038/s41566-021-00925-5](https://doi.org/10.1038/s41566-021-00925-5).
- [47] Xiyuan Lu et al. “Efficient photoinduced second-harmonic generation in silicon nitride photonics”. In: *Nature Photonics* 15.2 (2021), s. 131–136. DOI: [10.1038/s41566-020-00708-4](https://doi.org/10.1038/s41566-020-00708-4).
- [48] Daniel D Hickstein et al. “Self-organized nonlinear gratings for ultrafast nanophotonics”. In: *Nature Photonics* 13.7 (2019), s. 494–499. DOI: [10.1038/s41566-019-0449-8](https://doi.org/10.1038/s41566-019-0449-8).