



Diplomová práce

Femtosekundový sonar pro studium tenkých vrstev

Studijní program:

N3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor:

Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce:

Bc. Martina Tauchmanová

Vedoucí práce:

RNDr. Karel Žídek, Ph.D.

Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Femtosekundový sonar pro studium tenkých vrstev

<i>Jméno a příjmení:</i>	Bc. Martina Tauchmanová
<i>Osobní číslo:</i>	M20000199
<i>Studijní program:</i>	N3901 Aplikované vědy v inženýrství
<i>Studijní obor:</i>	Aplikované vědy v inženýrství
<i>Zadávací katedra:</i>	Ústav nových technologií a aplikované informatiky
<i>Akademický rok:</i>	2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Seznámení se s problematikou ultrarychlé spektroskopie, experimentu excitace a sondování a tzv. femtosekundového (fs) sonaru.
2. Sestavení experimentu pro citlivé měření časově proměnlivé odrazivosti vzorků metodou excitace a sondování.
3. Měření vybraných vzorků, analýza odezvy akustické vlny (Brillouinovy oscilace, echo), rychlosti zvuku v materiálech. Zkoumání vlivu intenzity excitace.
4. Analýza vrstev SiO_xN_y na Si substrátu z hlediska vzniku přechodové SiO_2 vrstvy na rozhraní.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] Devos, Arnaud. „Colored ultrafast acoustics: From fundamentals to applications.“ *Ultrasonics* 56 (2015): 90-97.
- [2] Rulliere, Claude. *Femtosecond laser pulses*. Springer Science+ Business Media, Incorporated, 2005.
- [3] Nagakubo, A., et al. „Zero temperature coefficient of sound velocity in vitreous silicon oxynitride thin films.“ *Applied Physics Letters* 114.25 (2019): 251905.

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

Datum zadání práce: 12. října 2021
Předpokládaný termín odevzdání: 22. května 2023

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 vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

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

9. 1. 2023

Bc. Martina Tauchmanová

Femtosekundový sonar pro studium tenkých vrstev

Abstrakt

Tenké vrstvy jsou nedílnou součástí optického průmyslu a vědeckých aplikací. Jejich hlavní funkcí je zajistit požadované optické, mechanické a chemické vlastnosti. Zejména ty optické vlastnosti jsou úzce spjaty s tloušťkou samotných vrstev, jejich kvalitou a způsobem a kvalitou nanesení. Proto je věnována značná pozornost následné kontrole a charakterizaci.

Existuje řada charakterizačních metod pro měření optických vlastností vrstev, avšak zkoumání jednotlivých rozhraní vrstev je obtížné. Obvykle se totiž jedná o několik nanometrů tenké přechodové vrstvy skryté různě hluboko pod povrchem. Jednou z možností, jak tato rozhraní zkoumat, je použití nástroje ultrarychlé spektroskopie tzv. *femtosekundového (fs) sonaru*, který je předmětem zkoumání této práce.

S využitím fs sonaru, pracujícím na principu excitace a sondování (tzv. pump-probe), bylo provedeno zkoumání tenkých homogenních vrstev oxynitridu křemíku. Analyzované vzorky měly dvouvrstvou strukturu na substrátu křemíku: $Ti/SiO_xN_y/Si$ a jednotlivé zkoumané vzorky obsahovaly různý poměr kyslíku a dusíku. Byl snímán časový vývoj změny odrazivosti vzorku v závislosti na pozici akustické vlny vyvolané excitačním pulzem o vlnové délce 1028 nm. Sondování bylo realizováno jednak kvazimonochromatickými pulzy s vlnovou délkou 514 nm, tak širokopásmovým superkontinuem s rozsahem přibližně 450–750 nm. V rámci provedených experimentů byl zkoumán vliv vlnové délky sondovacího pulzu na podobu signálu, vliv optického výkonu excitace a ověření generace akustické vlny v Ti vrstvě. Bylo provedeno i poziční měření. Analýza zahrnovala prokládání signálu navrženou funkcí, z čehož mohly být odečteny parametry signálu včetně akustické rychlosti v daném materiálu.

Tyto výsledky jsou základním kamenem pro hlubší porozumění šíření akustické vlny tenkými vrstvami a jsou počátkem dalších bádání v této oblasti.

Klíčová slova: ultrarychlá spektroskopie, excitace a sondování, fs sonar, vrstvy oxynitridu křemíku, ultrarychlá akustika

Femtosecond sonar for thin-film studies

Abstract

Thin layers are an essential part of the optical industry and science applications. Their main goal is to provide the required optical, mechanical and chemical characteristics. The optical characteristics are significantly influenced by the thickness and quality of the layer as well as the quality of the deposition process. Therefore great attention is given to the characterization of deposited layers.

A broad variety of characterization methods is used to measure overall optical performance. However, measuring interfaces between singular layers is extremely difficult. These interfaces are usually only a few nanometers thick and deep below the surface of the sample. One possible way to study these interfaces is the use of ultrafast spectroscopy, namely the femtosecond (fs) sonar, which is the subject of this thesis.

The fs sonar employs the pump-probe principle has been used to study homogeneous thin layers of silicon oxynitride. Analyzed samples have a two-layer structure on silicon substrate: Ti/SiO_xN_y/Si and individual samples had different oxygen-nitrogen ratios. The dynamics of the reflectivity of the sample was studied concerning the position of the acoustic wave created by the pump pulse at the wavelength of 1028 nm. Probing was done by either quazi-monochromatic pulses at 514 nm wavelength or broadband supercontinuum with the wavelength range of 450-750 nm. The effect of the probe pulse wavelength and excitation power on the signal has been studied. Acoustic wave generation in the Ti layer has been verified and position scanning has been carried out. The analysis included signal fitting, which allowed for parameter extraction, for example, the acoustic speed in the sample.

These results provide a cornerstone for further understanding of acoustic wave propagation through thin layers and set the starting point for further studies in the field.

Keywords: ultrafast spectroscopy, Pump-Probe, fs sonar, silicon oxynitride films, ultrafast acoustics

Poděkování

Mé obrovské upřímné patřičné „díky” bych chtěla věnovat všem, kteří mi pomohli nejen v psaní mé diplomové práce, ale i během mého dosavadního studia a během volných chvil, kdy studium se dělo smutně v koutě. Byli jste mi velkou oporou z různých hledisek, za což jsem někdy nahlas někdy tiše upřímně děkovala. Nyní mám tu možnost vyjádřit poděkování veřejně a přesto celkem důvěrně, protože tuto část textu publikací si čtou převážně ti, kterým byla věnována (přitom je to možná škoda, vždyť v ní bývá napsáno tolik pěkných věcí).

Zároveň mě, výše oslovení, prosím omluvte, že Vás tu zde všechny do „puntíku” jmenovitě nevypíši, ačkoliv byste si to věru zasloužili. Mám totiž takový pocit, že by mi na to celá stránka nestačila. Určitě poznáš sám, že píši právě i o Tobě.

Však nedá mi konkrétně nepoděkovat mé parádní rodině a Tomovi Hlubučkovi. Mám Vás nade všechno ráda nejen za to, co pro mě už tolik let děláte a jaký svět kolem mě tvoříte.

Veliké díky patří mé konzultantce Petře Veselé, které nikdy úsměv na tváři nezamrzá. K některým lidem zkrátka příjmení naprosto sedí.

Z badatelského a z „pisatelského” hlediska nejhlubší poděkování patří Karlu Žídkovi, který oplývá snad všemi kladnými vlastnostmi, které může školitel, vedoucí týmu a vědec mít. A proto vzkazuji prostřednictvím tohoto odstavce do širého světa: Hledáte-li nejlepšího školitele své vysokoškolské práce, o jednom bych věděla.

Obsah

Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	11
Seznam zkratk	12
Úvod	13
1 Ultrarychlá spektroskopie	15
1.1 Metoda excitace a sondování	16
1.1.1 Obecné uspořádání metody	17
1.1.2 Časové rozlišení metody	18
1.2 Femtosekundový sonar	19
1.2.1 Princip fungování optického sonaru	20
1.2.2 Vznik optického signálu fs sonaru	21
1.2.3 Echo a Brillouinovy oscilace	22
1.2.4 Homodynní směšování a interference světla	24
2 Experimentální část	27
2.1 Druhy konfigurace experimentu	27
2.1.1 $\lambda - NOPA$	28
2.1.2 $\lambda - SHG$	29
2.1.3 $\lambda - SC$	29
2.2 Použitá aparatura	31
2.2.1 Zdroj světla	31
2.2.2 Prvky zajišťující optickou konverzi sondovacího svazku	32
2.2.3 Zpoždovací dráha	33
2.2.4 Přerušovač světla	34
2.2.5 Vyvážené fotodiody	35
2.2.6 Spektrograf	36
2.2.7 Měřicí karta	38
2.3 Analyzované vzorky	39
2.3.1 Materiálové složení	39
2.3.2 Depozice vrstev	40
2.3.3 Výpočet poměru kyslíku a dusíku ve vrstvě	41
2.4 Způsob měření a vyhodnocení	43
3 Popis výsledků	45

3.1	Počáteční úpravy $\Delta R/R$ signálu	45
3.1.1	Ukázka naměřeného signálu a provedených úprav	46
3.2	Sonar s monochromatickými sondovacími pulzy	48
3.2.1	Vliv vlnové délky sondovacích svazků	48
3.2.2	Poziční měření	50
3.2.3	Vliv výkonu excitace	51
3.2.4	Vliv Ti vrstvy	52
3.2.5	Analýza SiO_xN_y vrstev s různým poměrem O a N	53
3.3	Sonar s vícebarevnými sondovacími pulzy	56
3.3.1	Charakter $\Delta R/R$ signálu ze spektrografu	57
3.3.2	Analýza SiO_xN_y vrstev s různým poměrem O a N	58
3.4	Prokládání dat funkcí předpokládaného průběhu	59
3.4.1	Odhad parametrů	62
3.4.2	Průběh a výsledky fitování	63
3.4.3	Nafitované parametry	65
3.4.4	Akustická rychlost v SiO_xN_y vrstvách	66
4	Závěr	68
	Příloha	74

Seznam obrázků

1.1	Schéma pump-probe metody	17
1.2	Vliv délky sondovacího pulzu na výsledný signál	18
1.3	Interference sondovacího svazku na tenké vrstvě	22
1.4	Obvyklý tvar signálu proměnlivé reflektance	23
2.1	Schéma experimentu: jednobarevné sondování s NOPA systémem	28
2.2	Schéma experimentu: jednobarevné sondování s SHG	30
2.3	Schéma experimentu: mnohobarevné sondování pomocí SC	30
2.4	Správné naladění zpožďovací dráhy	34
2.5	Ladění zpožďovací dráhy CCS	35
2.6	Analýza zašumění signálu	36
2.7	Emisní spektrum z datového listu kalibrační lampy	37
2.8	Spektrum kalibrační lampy změřené spektrografem	38
2.9	Regrese polynomem přiřazených emisních čar kalibrační lampy	38
2.10	Průřez vzorku na SEM	40
2.11	Graf hodnot indexu lomu	42
2.12	Závislost poměru kyslíku a dusíku na průtoku kyslíku komorou	43
3.1	Naměřený signál $\Delta R/R$ a jeho úprava	47
3.2	Časový průběh změny reflektance s NOPA systémem	49
3.3	Časový průběh změny reflektance na různých pozicích vzorku	50
3.4	Časový průběh změny reflektance při různém výkonu excitace	51
3.5	Vliv kovové vrstvy na změnu odrazivosti	52
3.6	Analýza SiO_xN_y vrstev s tloušťkou do 350 nm	54
3.7	Určení frekvence oscilací pomocí FFT	54
3.8	Analýza SiO_xN_y vrstev s tloušťkou do 1,3 μm	55
3.9	Signál vrstev do 1,3 μm s odhadem frekvence oscilací	56
3.10	Popis signálu $\Delta R/R$ z SC sondování	57
3.11	SC sondování vrstev do 350 nm	58
3.12	SC sondování vrstev nad 500 nm	59
3.13	Útlum v Si	63
3.14	Fitování naměřených dat – vrstvy do 350 nm	64
3.15	Fitování naměřených dat – vrstvy nad 500 nm	65
3.16	Odchylky naměřených a fitovaných dat	65
3.17	Výsledné parametry fitování předdefinovanou funkcí	66
3.18	Akustická rychlost v SiO_xN_y vrstvách	67

Seznam tabulek

2.1	Tabulka Konfigurací experimentu	27
2.2	Parametry svazků λ – NOPA konfigurace	29
2.3	Parametry svazků λ – $-SHG$ konfigurace	29
2.4	Parametry svazků λ – SC konfigurace	31
2.5	Tabulka analyzovaných vzorků	39
3.1	Tabulka parametrů modelu	60

Seznam zkratek

BBO	β -barium borát (β -BaB ₂ O ₄), krystal hojně využívaný v nelineární optice pro generaci druhé harmonické frekvence
CCD	typ optického snímače (z anglického <i>Charge-Coupled Device</i>)
CMOS	typ optického snímače (z anglického <i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i>)
FEM	metoda konečných prvků (z anglického <i>Finite element method</i>)
FT	Fourierova transformace (z anglického <i>Fast Fourier Transformation</i>)
FFT	rychlá Fourierova transformace (z anglického <i>Fast Fourier Transformation</i>)
ND	šedý filtr (z anglického <i>Neutral Density</i>)
NOPA	nekolineární optický parametrický zesilovač (z anglického <i>Non-Collinear Optical Parametric Amplifier</i>)
OPA	optické parametrické zesílení (z anglického <i>Optical Parametric Amplification</i>)
SC	superkontinuum
sccm	standardní kubické centimetry za minutu, jednotka průtoku
SHG	generace druhé harmonické (z anglického <i>Second Harmonic Generation</i>)
SNR	odstup signálu od šumu (z anglického <i>Signal to Noise Ratio</i>)
VIS	viditelná oblast světla
YAG	yttrito-hlinitý granát (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)

Úvod

Optické prvky jsou nepostradatelnými komponenty v mnoha vědeckých, technických i spotřebitelských odvětvích. Kromě běžných aplikací jako je využití čoček v dioptrických brýlích, objektivách fotoaparátů či mikroskopech, zaujaly optické komponenty hlavní místo v telekomunikačním průmyslu v podobě optických vláken. Jsou nepostradatelnou součástí laserových systémů využívaných jak v běžném životě (CD a DVD přehrávače, tiskárny, projektory, radary, atd.), v technickém průmyslu (optické snímače, nástroj ke svařování a řezání, atd.), tak v medicíně (oční operace, plastické operace,...) a na poli vědy ke zkoumání fyzikálních principů světa.

Ruku v ruce s optickými prvky jdou tenké vrstvy. Jedná se o povrchovou úpravu optických elementů založenou na nanesení několika desítek až stovek nanometrů materiálu, která pomůže optickému komponentu dosáhnout požadovaných vlastností. Požadavkem může být například konkrétní propustnost, odrazivost a absorpce pro určitou spektrální oblast nebo mechanická odolnost, popřípadě elektrické vodivosti. Pokud jsou vrstvy správně navrženy z hlediska použitých materiálů, počtu a tloušťky jednotlivých vrstev a jsou správně nanesené, lze tím docílit extrémní přesnosti v požadovaných vlastnostech (např. reflektance 99,99% vstupní intenzity). Navržení optických vlastností vrstev se realizuje nejčastěji pomocí numerických výpočtů založených na optických principech odrazu, lomu a absorpce. Na výsledných vlastnostech se samozřejmě podílí samotný způsob a jednotlivé parametry depozice vrstev.

Velmi důležitým faktorem je správnost nanesení vrstev. Nedostatečná příprava vzorku před depozicí – např. nevymytí popř. neodprašení na vzduchu zoxidované vrstvy, může vést k nehomogennímu povrstvení a ke změně výsledných vlastností vrstev jak mechanických (např. malá adheze, menší odolnost a životnost), tak i optických, případně elektrických a tepelných.

Správné depozici lze napomoci, avšak ne vždy ji lze zaručit. Z toho důvodu se po depozičním procesu obvykle testuje správnost výsledného nanesení vrstev. Existuje mnoho metod testování. Nejsnadnější metodou je vzorek zkontrolovat nejprve okem a poté optickým (popř. i elektronovým) mikroskopem, zda na vzorku nejsou patrné nehomogenity. Další testy mohou být založeny na zkoumání mechanické a chemické odolnosti. Ty však vedou ke znehodnocení vrstvy a často i samotného optického prvku, což není žádoucí. Obecně je tedy nejvhodnější zvolit nějakou účinnou metodu, která by byla bezkontaktní. Nabízí se ke kontrole využít světlo.

Ve výzkumném centru speciální optiky a optoelektronických systémů TOPTEC, které se mimo jiné zabývá výrobou speciálních optických elementů a následně jejich povrstvením, se nyní rozvíjí několik směrů kontroly tenkých vrstev pomocí pulzních laserů. Jeden směr je založen na zkoumání generace druhé harmonické v tenkých

vrstvách, jiný analyzuje fotoluminiscenci vrstev. Přístup, který bude přiblížen v této práci, je založen na metodě excitace a sondování pomocí ultrakrátkých pulzů a je nazýván *femtosekundový sonar*.

Diplomová práce se zaměřuje na zkoumání homogenních vrstev oxynitridu křemíku. Cílem práce bylo prvotní testování metody na široké škále relativně jednoduchých vzorků. Na dvojici tenkých vrstev (zkoumaná vrstva a tenká vrstva kovu) měla být proveden měření jednotlivých typů optoakustického signálu. Úkolem bylo dále vytvořit velmi jednoduchý empirický model měření.

První kapitola (1) nazvaná *Ultrarychlá spektroskopie* je zaměřena na obecné informace o metodách využívajících lasery s ultrakrátkými pulzy. Pozornost je věnována využívané metodě excitace–sondování (1.1) a samotnému femtosekundovému sonaru (1.2).

Druhá kapitola (2) popisuje samotný experiment včetně použité aparatury (2.2) a konfigurací uspořádání komponent (2.1). Dále je zde (2.3) věnován prostor samotným vzorkům, které byly předmětem zkoumání, a způsobu měření (2.4), který pak pokračuje v příloze popisem důležitých úkonů, které je třeba provést před samotným měřením.

Třetí kapitola (3) shrnuje provedené analýzy a v grafech vyobrazené výsledky za použití sondování laserovými pulzy o „jedné“ vlnové délce (3.2) a při sondování širokospektrálními pulzy (3.3).

Všechny výsledky práce jsou pak stručně shrnuty v poslední kapitole 4.

1 Ultrarychlá spektroskopie

Pod pojmem *ultrarychlá spektroskopie* (anglicky též *ultrafast time-resolved spectroscopy*) se skrývají účinné spektroskopické metody, díky nimž lze zachytit extrémně rychlé procesy, které jsou konvenčními metodami pro svou krátkou dobu trvání nezachytitelné a tudíž i neanalyzovatelné. Typicky jde o procesy kratší než 1 ns (10^{-9} s).

Základní stavební kámen lze nalézt už v roce 1878 ve vysokorychlostním fotoografování běhu koně [1]. Eadweard Muybridge pro svůj cíl zachytit průběh cválání využil několik fotoaparátů s rychlými závěrkami, které jednotlivě zachytily fáze koňského běhu. Expoziční časy se zde pohybovaly kolem tisícín sekundy (10^{-3} s). Pro představu lidské oko dokáže zachytit děje delší než 0,05 s, čili děje padesátkrát delší [2].

Postupem času vzrostly požadavky na zaznamenání kratších a kratších dějů, na což již mechanické ani elektrické závěrky nestačily. Problém s dosažením kratších expozičních časů pomocí závěrek vedl k uchopení principu snímání z opačného směru. Pokud nebylo možné propouštěním a následným zacloněním vstupujícího světla závěrkou zachytit scénu v dostatečně krátkém čase a vyvarovat se tak rozmazání obrazu, bylo možné ostrosti docílit dostatečně krátkým a intenzivním osvětlením scény při otevřené závěrce. Tohoto principu využil ve své práci například Ernst Mach [3]. Soustředil se na analýzu průletu střel. K osvitu zde použil světlo z jiskry a docílil tak časového rozlišení $\approx 10^{-9}$ s. Pro zachycení celého průletu střely bylo nutné získat sadu fotografií, přičemž každá musela být vytvořena v přesně daný čas. Bylo nutné synchronizovat expozici s pohybem zkoumaného objektu. Pro načasování osvitu střely, byla využita střela samotná. Nejprve prolétla prvním jiskřištěm - místem, kde byl díky ní propojen elektrický obvod s vysokým napětím. Sepnutí obvodu vyvolalo jiskru ve druhém jiskřišti, ta pak sloužila jako osvětlení scény. Důležitá byla délka vedení mezi prvním a druhým jiskřištěm, která přímo souvisela s časem osvětlení, tedy časem pořízení fotografie.[3]

V nynější době, kdy se napříč téměř všemi odvětvími vědy i průmyslu běžně setkáme se sofistikovanými laserovými systémy, se jiskry již k osvitu scény spíše nepoužívají. Nahradily je laserové pulsy s délkou několika desítek femtosekund (řád 10^{-15} s) popřípadě až attosekund (řád 10^{-18} s), což umožnilo prozkoumat dynamiku rychlých dějů v mnoha odvětvích a otevřít tak nový pohled na danou problematiku. Zároveň se laserové pulzy již nepoužívají pro pouhé osvětlení scény nýbrž jako analyzující prvek. Nejčastěji pulz slouží k vyvolání děje v materiálu a zároveň k jeho analýze.

Metod ultrarychlé spektroskopie je hojně využíváno ke zkoumání dynamických dějů mikrosvěta jako jsou průběh chemických reakcí, vibrace molekulových mřížek, pohyby atomů v rámci molekul či dokonce dynamika elektronů. Tyto děje jsou přímo časově závislé a jejich dynamika se pohybuje ve škále pikosekund až femtosekund [2]. Pomocí ultrarychlé spektroskopie se však běžně sledují i veličiny časově neměnné např. vlastnosti materiálů, jako je struktura, tloušťka, kvalita, akustická absorpce aj. [4].

Ultrarychlá spektroskopie prochází neustále inovativním vývojem. Objevují se nové způsoby a ty dosavadní jsou vylepšovány, čímž se posouvá hranice možnosti zachycení krátkých dějů. V roce 1998 se pohybovala hodnota časového rozlišení kolem $\approx 10^{-14}$ s [3] v současné době se díky generaci attosekundových pulsů rozlišení dostává pod $\approx 10^{-17}$ s [2].

Mezi metody ultrarychlé spektroskopie patří například *ultrarychlé luminiscenční měření* neboli *metoda up-konverze* – umožňuje měřit fotoluminiscenci s rychlým dohasínáním, *metoda přechodné mřížky* – pomocí dvou excitačních svazků je vytvořena optická difrakční mřížka, třetí pulz pak sonduje její dohasínání. Dále *Cavity Ring-down* spektroskopie – zkoumá absorpci plynů pomocí pulzu obíhajícího v optickém oscilátoru.[2][4]

V této práci však bude věnována pozornost nejrozšířenější metodě ultrarychlé spektroskopie *pump-probe* měření, neboli v českém překladu nazvanou *metodu excitace a sondování* (více v kapitole 1.1).

Postihnout všechny důležité aspekty ultrarychlé spektroskopie je v rámci DP prakticky nemožné. Proto se v následujícím textu budeme věnovat čistě tématům vázaných na tuto práci. Pro širší uchopení problematiky, například z hlediska generace ultrakrátkých pulsů a jejich spektrálních vlastností, je možné nalézt detaily v řadě knih o ultrarychlé spektroskopii např. [5], [6], [7] a [8].

1.1 Metoda excitace a sondování

Metoda *excitace–sondování*, v anglické literatuře nazývané *pump–probe*, je základní metodou ultrarychlé spektroskopie. Její princip je založen na interakci zkoumané látky s jedním laserovým pulzem, jež je nazýván excitační (anglicky *pump*), a následně na zkoumání vyvolaných změn v látce pomocí druhého pulzu, ten nese název sondovací (anglicky *probe*).

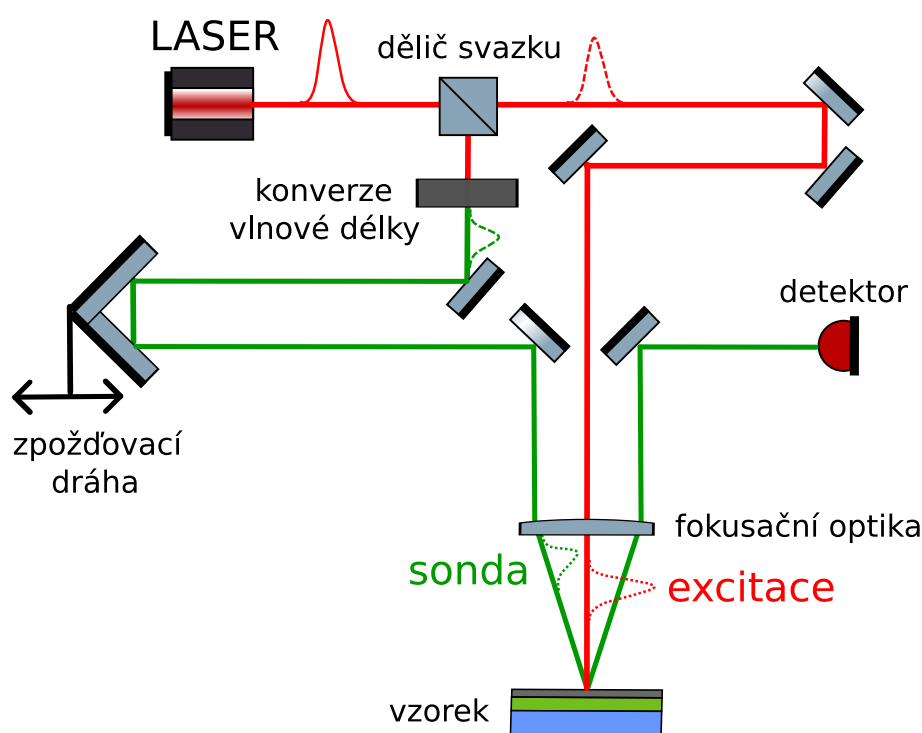
Tuto metodu představili Abraham a Lemoine již v roce 1899 [9]. Ve 20. století se pak *pump-probe* metoda těšila velkého rozmachu a to především díky generaci laserových pulsů, které postupem času zkracovaly svou délku, až do nynějška, kdy jsou dobře známé principy generování attosekundových pulsů.

Excitace látky *pump* pulzem a následné sondování *probe* pulzem dává informaci o změně vlastností (např. reflektance) materiálu v jediném čase t_x . Čas t_x je dán rozdílem optických drah pulsů. Doba, kdy excitační i sondovací pulz dopadají na povrch vzorku přesně ve stejnou chvíli, je obvykle považována za počátek, kde se uvažuje $t = 0$. Pro zajištění časového překrytí excitačního a sondovacího pulzu se využívá rozdělení jediného vlnového balíku (pulzu) vycházejícího z laserové pupily,

přičemž každá jeho část putuje rozdílnou drahou. Délka dráhy v jedné větvi je pak měněna například posuvným koutovým odražečem, čímž je měněn časový rozdíl dopadu sondovacího svazku vůči svazku excitačnímu. „Proskenováním”, sondováním s postupnou změnou délky optické dráhy jednoho z pulzů, lze zachytit časovou změnu stavu látky a s ním spojené její mechanické i optické vlastnosti [3]. K proskenování se tedy použije několik desítek popř. stovek tisíc pulzů a zároveň se vyvolá stejný počet akustických vln, přičemž je vždy jedním sondovacím pulzem sledován jiný časový úsek jejího vývoje.

1.1.1 Obecné uspořádání metody

Obecné schéma metody excitace–sondování s detekcí na odraz je znázorněno na obrázku 1.1. Pulz vycházející z laseru je rozdělen pomocí děliče svazku na dva – ex-

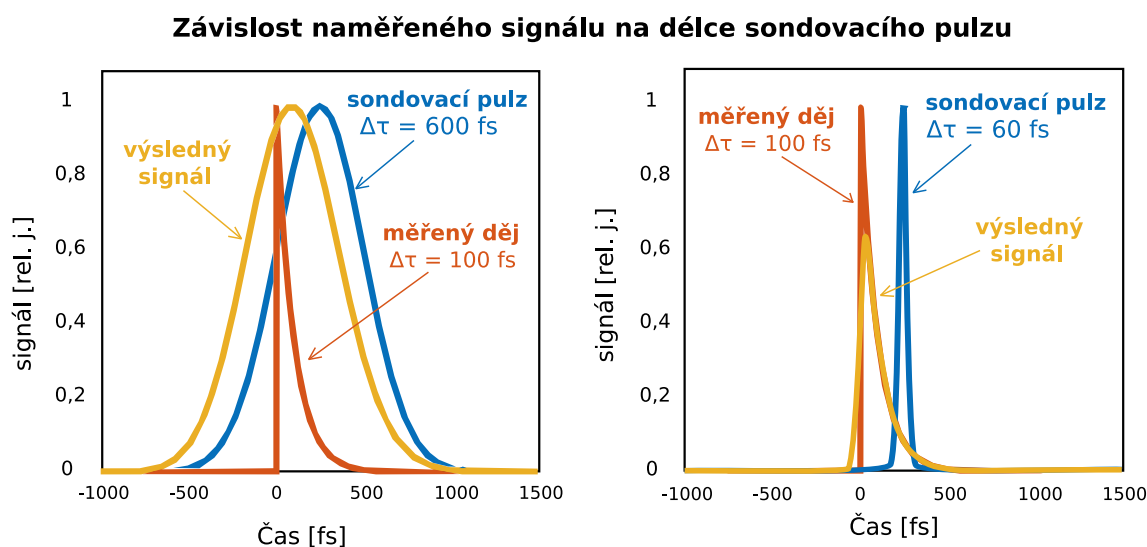


Obrázek 1.1: Schéma pump-probe metody s detekcí na odraz

citační (obvykle několikrát intenzivnější) a sondovací. Excitační pulz po průchodu optickou aparaturou zajišťující dráhu svazku, je následně fokusován na vzorek. Zde dochází k absorpci v případě fs sonaru také ke generaci rázové vlny. Sondovací pulz po průchodu děličem mění svou původní vlnovou délku za pomoci vloženého nelineárního prvku – může se jednat o krystal, kde dochází ke generaci druhé (popř. vyšší) harmonické nebo k širokospektrálnímu rozšíření (generaci superkontinua). Následně sondovací pulz prochází zpožďovací dráhou (lze vložit i do větve excitačního pulzu), která zajistí definovaný odstup sondovacího pulzu od excitačního. Dále je též fokusován na vzorek, od něhož se částečně odrazí a dopadá na detektor.

1.1.2 Časové rozlišení metody

Neochvějnou výhodou metody excitace a sondování je možnost použít k detekci „pomalý“ detektor (např. křemíkovou fotodiodu). Časové rozlišení signálu totiž převážně závisí na časové délce excitačních a sondovacích pulzů, nikoliv na frekvenci snímání. Situaci si lze představit na fotografickém blesku – pokud je doba osvětlení příliš dlouhá, scéna je rozmazaná a informace je tím často znehodnocena. V metodě excitace a sondování je princip podobný. Pokud je sondovací pulz v časovém pojetí příliš dlouhý vzhledem ke zkoumanému ději, výsledný signál nestačí sledovat rychlé změny ve zkoumaném ději. Tento problém přehledně ukazuje obrázek 1.2, kde jsou vyobrazeny dvě situace – vlevo je sondovací pulz příliš dlouhý, vpravo dostatečně krátký na to, aby přinesl kýženou informaci o zkoumaném ději.



Obrázek 1.2: Vliv délky sondovacího pulzu na správnost výsledného naměřeného signálu.

S délkou pulzu je však úzce spojena jeho spektrální šířka. Z Fourierovy transformace časového průběhu gaussovského pulzu plyne následující podmínka

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq 0,441. \quad (1.1)$$

Čím je kratší časová délka pulzu $\Delta\tau$, tím musí mít pulz větší spektrální šířku $\Delta\nu$. V případě 200 fs pulzu s centrální vlnovou délkou $\lambda_0 = 1028$ nm (takovéto pulzy byly využity jako zdroj světla v experimentech uskutečněných v rámci této práce) je jeho spektrální šířka nejméně $\Delta\nu \geq 2,205 \cdot 10^{12}$ Hz. Z rovnosti poměrů $\Delta\nu/\nu_0 = \Delta\lambda/\lambda_0$ a ze vztahu $\nu_0 = c/\lambda_0$, kde $c \approx 3 \cdot 10^8$ m/s je rychlost světla ve vakuu, je šířka spektra ve vlnových délkách určena na 7,77 nm.¹

Dalším faktorem ovlivňujícím časové rozlišení metody je odstup mezi excitačním a sondovacím pulzem, který je limitován nejmenším krokem opto-mechanického

¹Pro další používané pulzy v této práci vychází šířka spektra:

pro $\Delta\tau \approx 200$ fs, $\lambda_0 = 514$ nm vychází $\Delta\lambda \approx 2$ nm
 pro $\Delta\tau \approx 20$ fs, $\lambda_0 = 555$ nm vychází $\Delta\lambda \approx 23$ nm
 pro $\Delta\tau \approx 20$ fs, $\lambda_0 = 640$ nm vychází $\Delta\lambda \approx 30$ nm.

prvku zajišťující tento odstup. Pro docílení rozlišení 1 fs (při uvažované kratší délce sondovacího pulzu) je nutné zajistit, aby nejmenší krok změny optické dráhy jednoho z pulzů byl nanejvýš $\approx 0,15 \mu\text{m}$.

1.2 Femtosekundový sonar

Sonar je měřicí systém, využívající k detekci a lokalizaci objektů akustické (zvukové) vlny. Svůj název SONAR získal zkratkou anglických slov *SOund Navigation And Ranging*, v překladu zvuková navigace a zaměřování. Tento systém je principem velice podobný systému RADAR (*RA*dio *DE*tectio*N* *AN*d *RA*nging), který místo zvukových vln používá světelné vlny, nejčastěji rádiové.

Sonarové systémy jsou nezanedbatelným pomocníkem při zkoumání objektů pod vodou². Slouží k analýze reliéfu mořského dna, hledání vraků lodí a letadel i ke kontrole podvodního potrubí [10].

Mezi sonarové systémy lze zahrnout ultrazvukovou detekci a analýzu seismické aktivity. Ultrazvuková detekce, používající akustických vln nad prahem slyšitelnosti, se řadí mezi základní vyšetření v lékařství. Seismografy naopak zaznamenávají především akustické vlny pod dolním prahem slyšitelnosti. Takové typy akustických vln se tvoří při zemětřesení [10].

V neposlední řadě se principy sonaru aplikují právě v ultrarychlé spektroskopii. Hlavním rozdílem ultrarychlého sonaru oproti jiným sonarovým systémům je způsob tvorby akustických vln. Je totiž založen na konverzi světelných pulzů na akustické rázové vlny. Uspořádání ultrarychlého sonaru je tedy čistě optické, přičemž akustické děje se odehrávají jen ve zkoumaném prostředí. Systém generace akustických rázových vln a systém jejich vyhodnocování je pak založen pouze na optice [11]. V této práci je pozornost věnována *femtosekundovému* sonaru, tj. optickým zdrojem generace rázových vlny jsou ultrakrátké laserové pulzy s délkou v řádu femtosekund (10^{-15} s).

Femtosekundový (fs) sonar lze v anglické literatuře najít také pod názvem *pico-second ultrasonics* či *ultrafast acoustic*. Fs sonaru je využíváno pro detekci podpovrchových vad (i u neprůhledných materiálů), oblastí nehomogenit a pro analýzu materiálových rozhraní [12]. V nedávné době se našlo pro femtosekundový sonar také využití v analýze vytvořených nanostruktur a k detekci kvantových teček [12][11]. Významným využitím je analýza tenkých vrstev, které se věnuje tato práce. Tenkými vrstvami se označují slabé vrstvy materiálu o tloušťce pod $100 \mu\text{m}$, obvykle v řádu desítek nm. Hojně jich je využíváno v optickém průmyslu, kde jsou základem např. barevných filtrů, antireflexních úprav optiky nebo vysokoodrazných zrcadel. Díky femtosekundovému sonaru lze odhalit nerovnosti a vady vrstev popřípadě jejich nesprávné nanesení. [12]

Funkčnost femtosekundového sonaru stojí na dvou hlavních pilířích - nezbytnosti mít zdroj ultrakrátkých pulzů a nutnosti citlivé detekce signálu, který je velmi

²Ve vodě je k detekci vhodnější použít akustické vlny oproti vlnám světelným, protože voda světlo významně absorbuje, což znemožňuje v hloubkách několika kilometrů radar použít.

slabý. O prvním pilíři se zmiňovala podkapitola 1.1.2, druhý pilíř bude rozveden v následujících sekcích této podkapitoly.

1.2.1 Princip fungování optického sonaru

Metoda excitace a sondování se využívá k analýze tenkých vrstev pomocí fs sonaru následujícím způsobem. Excitační pulz je pohlcen na krátké vzdálenosti od povrchu zkoumaného vzorku. Pro zajištění účinné konverze optického výkonu do akustické vlny často slouží tenká vrstva kovu (např. Ti či Al s tloušťkou v řádu jednotek nm) nanesená na povrch zkoumaných vrstev³. Dopad excitačního pulzu vyvolá vznik rázové napěťové (akustické) vlny⁴, která se začne šířit od místa excitace dále hlouběji do materiálu. V excitované oblasti dochází ke změnám ve vlastnostech materiálu. Konkrétně se uvažuje, že v materiálu vyvolané mechanické napětí η se propisuje přes fotoelastický koeficient p_e do lokální změny indexu lomu Δn v místě průchodu akustické vlny [15]. Zmíněné naznačuje následující vzorec:

$$\Delta n = p_e \eta, \quad (1.2)$$

V definovaném zpoždění od dopadu excitačního pulzu, který vyvolá rázovou vlnu, dopadá do excitované oblasti materiálu sondovací pulz. V souvislosti s lokální změnou indexu lomu Δn dochází ke změně reflektance, transmitance a absorpance látky. Vývoj změny reflektance sondovacího pulzu od vzorku je využíváno k analýze fs sonarem .

Lokální změnu reflektance lze se značným zjednodušením odhadnout s využitím Fresnelových vztahů z paprskové optiky [16]. Reflektanční koeficienty r_{\parallel} pro paralelní a r_{\perp} pro kolmou orientaci dopadajícího elektromagnetického pole k rovině dopadu jsou vyjádřeny následovně:

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_t)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)}, \quad (1.3)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_t \cos(\theta_t) - n_i \cos(\theta_i)}{n_t \cos(\theta_t) + n_i \cos(\theta_i)}, \quad (1.4)$$

kde n_i je index lomu aktuálního prostředí a n_t je index lomu druhého prostředí, od jehož rozhraní se má světlo odrazit. Úhel θ_i (resp. θ_t) je úhel dopadu (resp. lomu) svazku.

Pro malé úhly dopadu θ_i sondovacího svazku je $\theta_i \approx \theta_t$, čili $\cos(\theta_i) \approx \cos(\theta_t) \approx 1$. Za tohoto předpokladu jsou r_{\parallel} a r_{\perp} shodné. Reflektance je pak dána vztahem

$$R = r_{\parallel}^2 = r_{\perp}^2 = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 \quad (1.5)$$

³Někdy není vrstva kovu umístěna na povrchu, ale vložena mezi zkoumanou vrstvu a substrát, jak je tomu např. v práci [13]

⁴Princip konverze laserového pulzu v napěťový pulz je detailně popsán v pracích [14] a [12]. Popis principu je nad rámec této diplomové práce.

Lokální reflektance od napětového pulzu, který vyvolal změnu indexu lomu Δn , je pak vyjádřen vztahem 1.6. Druhé prostředí je reprezentováno samotným napětovým pulzem, v jehož místě se index lomu liší o Δn a tedy $n_t = n_i + \Delta n$.

$$\delta R = \left(\frac{(n_i + \Delta n) - n_i}{(n_i + \Delta n) + n_i} \right)^2 = \left(\frac{\Delta n}{2n_i + \Delta n} \right)^2 \quad (1.6)$$

Detailní popis vzniku napětového pulzu a vyvolání změn materiálových a optických vlastností je obsahem prací [12] a [14], zde se jednalo pouze o silné zjednodušení.

Díky lokální změně indexu lomu v místě akustické vlny se mění celková odrazivost sondovacího pulsu od měřeného vzorku, což je také signál, který je měřen a vyhodnocován. Detekčním zařízením je zachycena intenzita odrazu sondovacího svazku od zkoumané látky a je porovnávána s reflektancí vzorku v rovnovážném termodynamickém stavu, tedy v době kdy nebyla ve vzorku vyvolána žádná rázová vlna. Vyhodnocována je pak normovaná diferenční reflektance⁵,

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \frac{R_{exc}(t) - R_0}{R_0}, \quad (1.7)$$

kde R_0 je reflektance vzorku v rovnovážném stavu, R_{exc} je reflektance excitovaného vzorku (tj. s vyvolanou rázovou vlnou uvnitř) a ΔR je jejich rozdíl. Všimněme si, že reflektance excitovaného vzorku je závislá na čase, resp. na místě, kde se akustická vlna nachází, a na velikosti její amplitudy.

1.2.2 Vznik optického signálu fs sonaru

Měřená reflektance je výsledkem interference odrazů od materiálových rozhraní tenkých vrstev včetně povrchu s odrazem od rázové vlny. Reflektance od postupující rázové vlny způsobí podle místa, kde se rázová vlna právě vyskytuje, buď konstruktivní, nebo destruktivní interferenci, popř. jejich kombinaci, s čímž souvisí míra celkově odraženého záření.

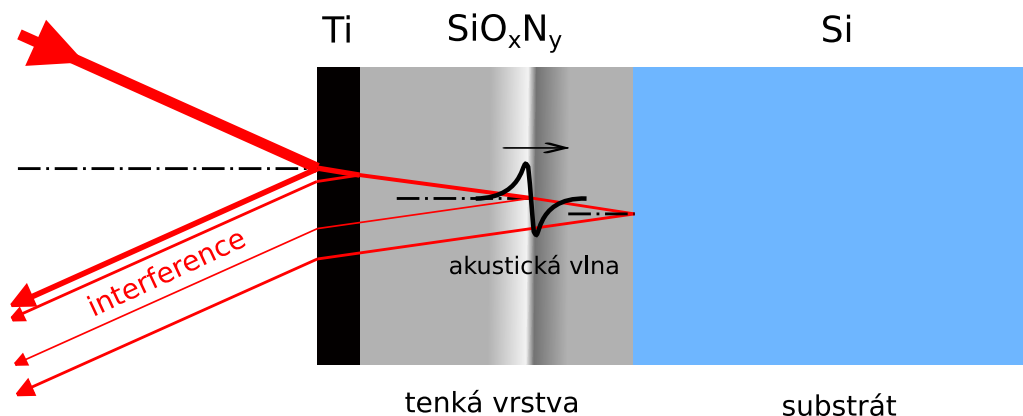
Pro lepší přehlednost textu budou principy fs sonaru popisovány na systému, který byl zkoumán přímo v této práci, tj. na soustavě tenkých vrstev Ti-SiO_xN_y na Si substrátu. Popsané principy je ale možné přenést na jakýkoli vzorek typu kov-dielektrické vrstvy-substrát.

K odražení světla dochází v místech, kde se mění index lomu. Nejčastěji tomu tak bývá na rozhraní dvou materiálů, v našem případě na povrchu (rozhraní vzduch-Ti), na rozhraní vrstev (Ti-SiO_xN_y) a nakonec na rozhraní vrstvy se substrátem (SiO_xN_y-Si). Odrazy mohou také nastávat v místech nečistot materiálu a vad jako například prasklin, bublin atd. Zde se vlastně také jedná o odrazu na rozhraní dvou materiálů materiál-materiál nečistoty (popř. materiál-vzduch). Dalším místem, které vede na reflektanci světla, je oblast, kde dochází ke změnám některých fyzikálních vlastností daného materiálu (např. hustoty). Akustická vlna je v principu prostorové šíření oblastí s větší hustotou materiálu - dochází ke zhuštění (zmenšení

⁵V případě pump-probe měření konfigurované na průchod sondovacího svazku vzorkem je pak obdobně vyhodnocována změna transmise, jako podíl $\Delta T(t)/T_0 = (T_{exc}(t) - T_0)/T_0$ [17]

vzdálenosti) molekul, nebo naopak s nižší hustotou materiálu - spojeno s řidnutím (zvětšením vzdálenosti) molekul. Na rozhraní, kde se šíří akustická vlna v materiálu, dochází k oběma jevům zároveň a vzniká nejvýraznější gradient hustoty látky. Napěťový pulz má v časové doméně charakter prudkého přechodu [12], jeho tvar je naznačený uprostřed obrázku 1.3.

Signál reflektanční odezvy vzorků je tedy výsledkem interference světla odraženého od jednotlivých rozhraní a světla, které se odrazilo od akustické vlny putující materiálem (znázorněno na obrázku 1.3).



Obrázek 1.3: Odraz sondovacího pulzu na rozhraních (vzduch - SiO_xN_y a SiO_xN_y - Si) a šířící se akustické vlně vyvolané excitačním pulzem. Tloušťky materiálů jsou pouze přibližné.

1.2.3 Echo a Brillouinovy oscilace

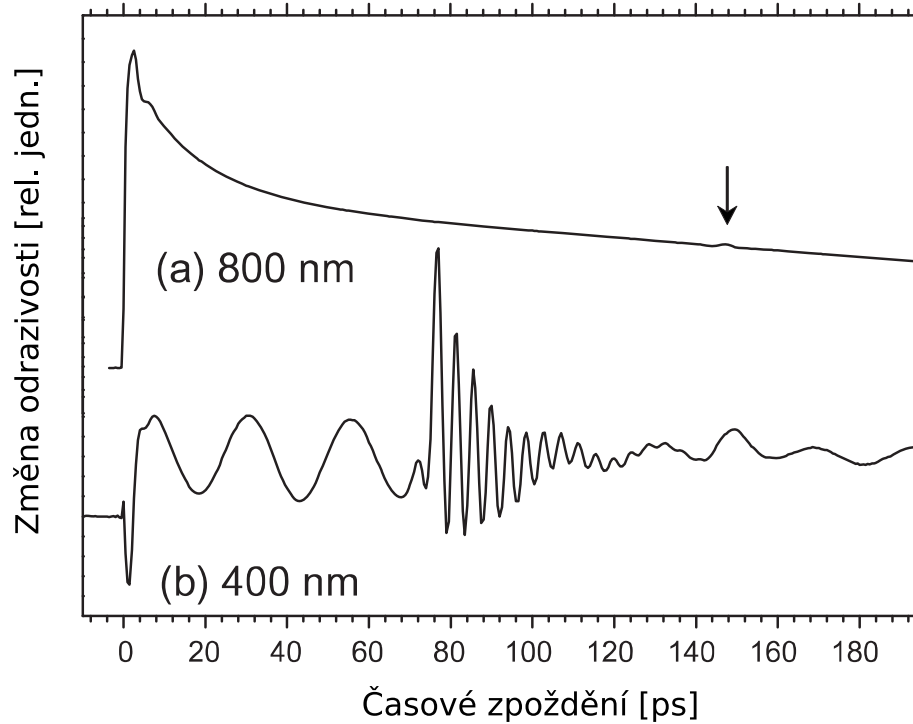
Signál $\Delta R/R$ může zaujímat různorodé tvary, jak je zachyceno na obrázku 1.4. Kromě charakteru samotných měřených vrstev (tloušťka, index lomu, kvalita náparu) určuje tvar signálu jak excitační, tak převážně sondovací pulz svou časovou délkou, ale i svou barvou.

V měření, z práce A. Devose [11], zachyceném v grafu 1.4, které probíhalo se stejnými parametry (vzorek Al-SiO₂-Si, excitace 800 nm, shodný výkon), byl zkoumán vliv vlnové délky sondovacích pulzů na charakter měřeného signálu. Vlnová délka sondovacího svazku byla zvolena pokaždé z jiného okraje viditelného spektra - 800 nm (nahore) a 400 nm (dole). Jak je z obrázku patrné, signál je na vlnové délce sondování silně závislý.

Skok v čase $t = 0$ ps je způsoben excitačním pulzem právě vyvolanými akustickými, tepelnými a elektronickými efekty v materiálu. Míra jejich přispívání do měřené změny odrazivosti (signálu $\Delta R/R$) je svázaná s vlnovou délkou sondovacího pulzu. Rozdílný charakter signálu je určen průnikem sondovacího svazku.

Pokud je vlnová délka sondovacího pulzu blízká vlnové délce excitace (jako v případě a) na obr. 1.4), jež je svou energií nastavena na dovolené přechody v materiálu, je sondovací pulz pohlcen v krátké vzdálenosti od povrchu. Tím je ztracena informace o pozici akustické vlny v materiálu a k signálu $\Delta R/R$ přispívá pouze změna povrchové odrazivosti. Exponenciální průběh souvisí s tepelným efektem. Při absorpci excitačního pulzu je světelná energie přeměněna z velké části na tepelnou.

Vliv vlnové délky sondy v pump-probe měření



Obrázek 1.4: Obvyklý tvar signálu proměnlivé reflektance $\Delta R/R$ měřený pump-probe metodou s parametry – vzorek Al-SiO₂-Si, excitační pulzy s délkou 800 nm a sondovací pulzy na a) 800 nm a b) 400 nm. Šipkou je vyznačen efekt echa. Převzato z [11] (upraveno).

Teplota povrchu určuje jeho odrazivost. Následné rozptýlení tepla do okolí a zchlazení povrchu je pomalé, což se vyznačuje dlouhodobým exponenciálním poklesem v signálu. V čase vyznačeném šipkou se akustická vlna odražená od rozhraní vrstva-substrát navrátila k povrchu, čímž ho rozvibrovala a pozměnila tak hodnotu odrazivosti. V podstatě se jedná o ozvěnu, proto se v literatuře označuje vrchol signálu v čase $2t_{subs}$ jako efekt „echa“.

V případě druhém (b) 1.4) byl materiál pro sondování s vyšší energií⁶ (400 nm) propustný. Výsledný signál tedy vychází ze sledování průchodu akustické vlny a v signálu se objevily tzv. Brillouinovy oscilace. Ty jsou způsobeny právě výše popsanou interferencí části sondovacího pulzu odražené od akustické vlny s částmi sondovacího pulzu, které se odrazily na rozhraní a na povrchu. Perioda těchto oscilací T vychází z rovnic interference a je popsána vztahem

$$T = \frac{\lambda_{probe}}{2nv \cos(\theta)} \quad (1.8)$$

Význam proměnných – λ_{probe} je vlnová délka sondovacího pulzu, n je index lomu daného materiálu pro tuto vlnovou délku, v je podélná rychlost zvuku v daném materiálu, a θ je úhel, který spolu svírá excitační a sondovací dráha v místě dopadu

⁶Frekvence ν , resp. vlnová délka λ , souvisí s energií fotonu E_p následovně $E_p = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda}$, kde c_0 je rychlost světla ve vakuu.

na vzorek⁷. Obvykle jsou parametry λ_{probe} , n , θ známé a perioda T je získána z naměřeného signálu. Rychlost zvuku v se vypočte jednoduchou úpravou vztahu 1.8 a z ní se pak s využitím základního vztahu rychlosti $v = s/t$ určí tloušťka d zkoumaných vrstev $d = v \cdot t_{vrstva}$, přičemž t_{vrstva} je doba průchodu akustické vlny danou vrstvou.

Dobu průchodu vrstvou lze v jednovrstvých (popř. jen několikavrstvých) materiálech odhadnout poměrně snadno. Lze k tomu použít jak čas příchodu echa, kde platí $t_{echo} = 2t_{vrstva}$, tak i změnu tvaru signálu - periody popřípadě i amplitudy oscilací. Ta je spojena s časem, kdy napěťový pulz vchází do jiného materiálu. U signálu b) 1.4 k této situaci dochází v čase ≈ 75 ps, kdy akustický pulz přechází z vrstvy SiO₂ do substrátu Si. Ze záznamu můžeme pouhým okem odhadnout přibližnou rychlost zvuku v SiO₂: $t_{vrstva} \approx 75$ ps, v signálu do této doby proběhnou přibližně tři úplné oscilace, tudíž $T = t_{vrstva}/3 = 25$ ps. Index lomu oxidu pro $\lambda = 400$ nm je $n = 1.4701$ [18], při zajištění malého úhlu mezi svazky excitace a sondování lze uvažovat $\cos(\theta) = 1$. Rychlost zvuku je tedy při těchto parametrech

$$v_{SiO_2} = \frac{\lambda_{probe}}{2nT \cdot \cos(\theta)} \approx \frac{400 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 1.4701 \cdot 25 \cdot 10^{-12} \cdot 1} \approx 5441,8 \text{ m s}^{-1} \approx 5,4 \text{ nm ps}^{-1} \quad (1.9)$$

V práci A. Devose, z níž pochází graf 1.4, byla uvedena rychlost $v_{SiO_2} = 5.97$ nm/ps, což přibližně odpovídá zde provedenému hrubému odhadu v rovnici 1.9.

Brillouinovy oscilace lze vysvětlit pomocí tzv. *homodynního směšování*. Přiblížení homodynního směšování je zachyceno v části 1.2.4.

1.2.4 Homodynní směšování a interference světla

Pokud je nutné detekovat velice slabý signál, je výhodné využít homodynní detekci. Interferuje-li totiž tento signál se signálem velice silným, projeví se díky principu interference změny slabého signálu výrazněji, než kdyby byl tento signál detekovaný přímo. Homodynní detekce je založena na směšování dvou signálů o shodné frekvenci kmitání⁸. [19]

Mějme dvě elektromagnetické vlny, které mají vhodné parametry k tomu, aby spolu mohly interferovat:

- překrývají se prostorově i časově,
- mají shodnou vlnovou délku,
- nemají vzájemnou plně ortogonální polarizaci
- a jsou vysoce časově koherentní.

⁷Obvykle je Θ roven úhlu dopadu sondovacího svazku, protože excitační svazek obvykle dopadá kolmo na zkoumaný vzorek.

⁸Obdobou je heterodynní detekce, kdy však spolu interferují signály s různou frekvencí. Pokud je rozdíl fází signálů konstantní, výsledný signál z nelineárního detektoru (např. fotodiody) osciluje na rozdílové frekvenci.

Takovéto požadavky snadno splňuje laserové záření, v případě pump-probe metody světelná pole \mathbf{E}_C a \mathbf{E}_A . Pole \mathbf{E}_C reprezentuje rovinnou elektromagnetickou vlnu, která vznikla interferencí všech vln odražených od povrchu a rozhraní materiálů zkoumaného vzorku, a \mathbf{E}_A je odražená elektromagnetická vlna od akustického pulzu šířícího se materiálem.

$$\mathbf{E}_C = A_C \cos(2\pi ft) \quad (1.10)$$

$$\mathbf{E}_A = A_A \cos(2\pi ft + \phi) \quad (1.11)$$

A_C a A_A jsou amplitudy vln, f je fázová frekvence vlnění a ϕ je fázový rozdíl mezi vlnami. Člen $-kx$, který se v rovnici vlnění obvykle vyskytuje a vyjadřuje šíření rovinné vlny, je zde vynechán, protože situace je vyšetřována pouze v jednom bodě, kde bylo pro jednoduchost zavedeno $x = 0$.

Zavedeme pomocí Eulerova vztahu $\exp(ix) = \cos(x) + i\sin(x)$ komplexní formalismus⁹:

$$\tilde{\mathbf{E}}_C = A_C \exp(i2\pi ft) \quad (1.12)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_A = A_A \exp(i(2\pi ft + \phi)) \quad (1.13)$$

Detektor (např. fotodioda, CCD, lidské oko) nezaznamenává přímo elektrické pole \mathbf{E} , ale světelnou intenzitu. Ta je úměrná kvadrátu intenzity elektrického pole $I \propto \mathbf{E}^2$. Přesný výpočet intenzity světla pracuje s tzv. *konjugovaným párem*, tedy polí komplexně sdruženými navzájem, intenzita I jednoho elektrického pole \mathbf{E} je pak rovna násobku pole $\tilde{\mathbf{E}}$ s jeho komplexně sdruženým polem $\tilde{\mathbf{E}}^*$, tedy

$$I \propto \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}^* = A \exp(i2\pi ft) \cdot A \exp(-i2\pi ft) = A^2. \quad (1.14)$$

Intenzita jediného pole \mathbf{E} je tedy úměrná kvadrátu jeho amplitudy $I \propto A^2$.

V případě více polí však obvykle neplatí, že světelná intenzita pole je rovna součtu světelných intenzit jednotlivých polí $I \neq \sum_n^i I_i$. Při výpočtu intenzity se postupuje jako v případě předešlém 1.14, jen polem $\tilde{\mathbf{E}}$ se rozumí součet jednotlivých elektrických polí $\tilde{\mathbf{E}} = \sum_n^i \tilde{\mathbf{E}}_i$

Připomeňme, že elektrické pole \mathbf{E}_A je velice slabé a v porovnání s elektrickým polem \mathbf{E}_C je prakticky zanedbatelné. Intenzita odraženého světla od akustické vlny $I_A \approx \mathbf{E}_A^2$ je přibližně stejná (nebo dokonce nižší) jako intenzita celkového šumu¹⁰. Za této situace je neproveditelná jak samotná detekce, tak i správné vyhodnocení reflektance od akustické vlny (intenzity I_A).

⁹Hlavním důvodem, proč je tento exponenciální komplexní formalismus běžně pro optické výpočty používán, je významně snadnější provádění základních matematických operací jako je např. sčítání a odčítání.

¹⁰Analýzou šumu fs sonarového signálu $\Delta R/R$ v předchozích experimentech se ve své práci zabýval J. Kendík [20]

Pokud však málo intenzivní pole \mathbf{E}_A , interferuje s mnohonásobně silnějším polem \mathbf{E}_C , vznikne poměrně kontrastní interference. Výsledná intenzita světla součtu obou polí vychází z následujícího vztahu.

$$I \propto (\tilde{\mathbf{E}}_C + \tilde{\mathbf{E}}_A)(\tilde{\mathbf{E}}_C^* + \tilde{\mathbf{E}}_A^*) \quad (1.15)$$

$$I \propto (A_C \exp(i2\pi ft) + A_A \exp(i(2\pi ft + \phi)))(A_C \exp(-i2\pi ft) + A_A \exp(-i(2\pi ft + \phi))) \quad (1.16)$$

$$I \propto A_C^2 + A_A^2 + A_A A_C \exp(-i\phi) + A_C A_A \exp(i\phi) \quad (1.17)$$

Vraťme se zpátky z komplexního formalismu do reálného zápisu, přičemž z Eulerova vztahu a z vlastností sinové a cosinové funkce plyne $\exp(-i\phi) = \cos(-\phi) + i\sin(-\phi) = \cos(\phi) - i\sin(\phi)$. Po dosazení do vztahu 1.17 a jeho úpravě získáváme

$$I \propto A_C^2 + A_A^2 + A_A A_C (\cos(\phi) - \sin(\phi) + \cos(\phi) + \sin(\phi)), \quad (1.18)$$

$$I \propto I_C + I_A + 2A_A A_C \cos(\phi), \quad (1.19)$$

$$I \propto I_C + I_A + 2\sqrt{I_A I_C} \cos(\phi). \quad (1.20)$$

Poslední vztah 1.20 je základní rovnicí interference dvou polí.

Jak již bylo řečeno výše, odražené světlo od akustické vlny je velice slabé. Člen I_A je téměř nulový a má zanedbatelný vliv na celkovou hodnotu intenzity I , lze ho tedy z rovnice vypustit, aniž by se tím znehodnotil výsledek. Avšak zanedbatelný je člen $2A_A A_C \cos(\phi)$, kde dochází k násobení malé hodnoty A_A s hodnotou o mnoho řádů větší A_C . Tento člen pak způsobí, že interference polí je zaznamenatelná, přičemž její kontrast K je roven

$$K = \frac{I_C + 2\sqrt{I_A I_C}}{I_C - 2\sqrt{I_A I_C}}, \quad (1.21)$$

Na základě této rovnice je také možné uvažovat o ideální tloušťce kovové vrstvy z hlediska měřeného signálu femtosekundového sonaru. Příliš tenká vrstva kovu má velmi nízkou odrazivost a snižuje hodnotu $A_C = \sqrt{I_A}$. Příliš tlustá vrstva kovu nepropustí sondovací puls do materiálu a snižuje amplitudu $A_A = \sqrt{I_A}$.

2 Experimentální část

Experimenty prezentované v této práci byly realizovány za účelem nedestruktivní optické analýzy tenkých vrstev SiO_xN_y deponovaných na křemíkovém či skelném substrátu. Optická analýza byla prováděna metodou excitace a sondování s konfigurací na odraz od vzorku. Signál reflektance sondovacího svazku byl zachycován na fotodiodu (popř. CCD čip spektrografu) a spolu se signálem přerušovače svazku byl vyhodnocován softwarově na bázi synchronní detekce (lock-in zesilovače).

V následujících kapitolách budou postupně popsány typy uspořádání experimentu (kapitola 2.1), dále pak použitá aparatura včetně krátkého nastínění principu fungování a popř. způsobu nastavení (viz 2.2) a popis zkoumaných vzorků včetně popisu přípravy a výpočtu chemického složení takových vrstev (podkapitola 2.3). V poslední části kapitoly (2.4) bude pozornost zaměřena na princip měření včetně důležitých kroků, které bylo třeba podniknout před samotným měřením, aby bylo docíleno správných výsledků.

2.1 Druhy konfigurace experimentu

Analýza odezvy vzorků metodou excitace a sondování byla uskutečněna ve třech konfiguracích (viz tabulka 2.1).

Tabulka 2.1: Tabulka konfigurací experimentů.

konfigurace	pump	probe	snímací zařízení
$\lambda - \text{NOPA}$	1028 nm	laditelný (555 nm a 614 nm)	vyvážené fotodiody
$\lambda - \text{SHG}$	1028 nm	514 nm	vyvážené fotodiody
$\lambda - \text{SC}$	1028 nm	superkontinuum škála od ≈ 480 nm	spektrograf

V prvních dvou konfiguracích bylo k sondování použito záření o jedné vlnové délce získané pomocí nekolineárního optického zesilovače (NOPA)¹ nebo generací druhé harmonické (SHG). Detekci zde zajišťovaly vyvážené fotodiody. Třetí konfigurace byla založena na sondování superkontinuem (SC), širokospektrálním laserovým zářením, a pro detekci byl využit spektrograf. Parametry těchto konfigurací jsou shrnuty v tabulce 2.1.

¹Při použití ultrakrátkých pulsů NOPA není označení "jedné vlnové délky" zcela korektní, viz sekce 1.1.2. Avšak signál fs sonaru závisí pouze slabě na vlnové délce a v rámci použitých spektrálních šířek pulsů lze uvažovat, že sondování probíhalo za použití jedné vlnové délky.

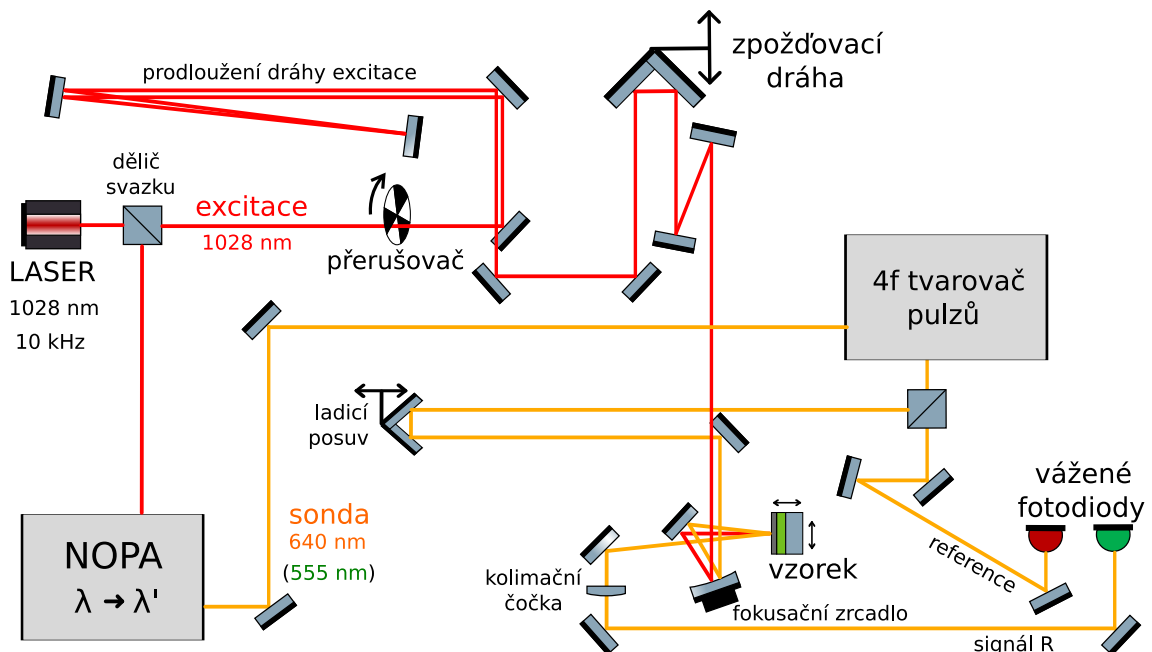
Ve všech uspořádáních dopadal excitační svazek přibližně kolmo na zkoumaný vzorek a excitovaná oblast na vzorku měřila ve FWHM několik stovek mikrometrů.² Sondovací svazek svíral s excitačním svazkem (a jednalo se tedy také o úhel dopadu) úhel $\theta = 2, 4^\circ$.

V následujících sekcích budou představena uspořádání optických a mechanických prvků jednotlivých konfigurací, přičemž detaily použité aparatury budou shrnuty v podkapitole 2.2.

2.1.1 $\lambda - NOPA$

Tato konfigurace zahrnovala konverzi vlnové délky sondovacích pulzů NOPA systémem. Ve větvi pro sondování se dále nacházel 4f tvarovač pulzů³ umožňující frekvenční a časovou modulaci světla. Je však nutno zdůraznit, že ve všech experimentech popsanych v této práci tvar pulzů nebyl měněn a svazek v tomto uspořádání tvarovačem pulzů pouze procházel. Tvarovač pulzů je plánováno zakomponovat do budoucích experimentů, což by mohlo napomoci k detailnější analýze rozhraní mezi vrstvou a substrátem.

Uspořádání zde popisovaného experimentu se nachází ve schématu 2.1.



Obrázek 2.1: Uspořádání $\lambda - NOPA$: excitace na 1028 nm, sondování laditelné (NOPA), detekce vyváženými fotodiody.

²Obecně užívaný pojem FWHM vychází z anglického *Full Width at Half Maximum* a udává šířku v polovině maximální hodnoty. Tento údaj se běžně používá pro popis časové popř. frekvenční šířky laserových pulzů.

³4f tvarovač pulzů má specifické uspořádání využívající dvě difrakční mřížky (na okrajích), dvě spojné čočky s ohniskovou vzdáleností f a modulačního prvku (uprostřed). Jednotlivé komponenty od sebe dělí vzdálenost f , což v součtu dává vzdálenost krajních mřížek $4f$, což nalezneme v samotném názvu tvarovače.[21]

Ve větvi excitace se nacházel přerušovač svazku zakomponovaný kvůli synchronní detekci. Následně zpoždovací dráha zajišťující konkrétní časový odstup excitačního a sondovacího pulzu. V sondovací větvi se kromě NOPA a tvarovače pulzů nacházel také koutový odražeč na mikrometrickém posuvu. Tím bylo možné snadno naladit požadovanou délku optické dráhy pro sondovací pulzy. Oba svazky, excitační i sondovací, byly pomocí sférického zrcadla soustředěny na vzorek.

Pro detekci odrazu sondovacích pulzů byly využity vyvážené fotodiody. Jedna snímala referenční sondovací svazek, odvedený pomocí hranolového děliče svazku z cesty po výstupu z tvarovače pulzů, a druhá zachycovala odražený signál od vzorku.

Časová délka excitačních pulzů o vlnové délce 1028 nm byla dána použitým laserovým zdrojem a dosahovala ≈ 200 fs, sondovací pulzy byly po zesílení v NOPA komprimovány a na výstupu dosahovaly ≈ 20 fs. Opakovací frekvence pulzů byla vzhledem k možné degeneraci nelineárních krystalů uvnitř NOPA při frekvencích vyšších zvolena na 10 kHz. Parametry excitačních a sondovacích pulzů shrnuje tabulka 2.2.

Tabulka 2.2: Parametry excitačního a sondovacího svazku v uspořádání $\lambda - \text{NOPA}$

konfigurace	excitace			sondování		
	λ_{pump}	t_{pulse}	f_{rep}	λ_{probe}	t_{pulse}	f_{rep}
$\lambda - \text{NOPA}$	1028 nm	200 fs	10 kHz	555 nm a 640 nm	20 fs	10 kHz

2.1.2 $\lambda - \text{SHG}$

V dalších experimentech bylo provedeno přeskupení následujícím způsobem. Ve větvi pro sondování byl NOPA systém nahrazen BBO krystalem o tloušťce 1 mm, ve kterém probíhala generace druhé harmonické frekvence (SHG). Dále byl odebrán průchod tvarovačem pulzů. Trasa excitačního svazku byla pouze zkrácena na shodnou optickou délku sondovací větve.

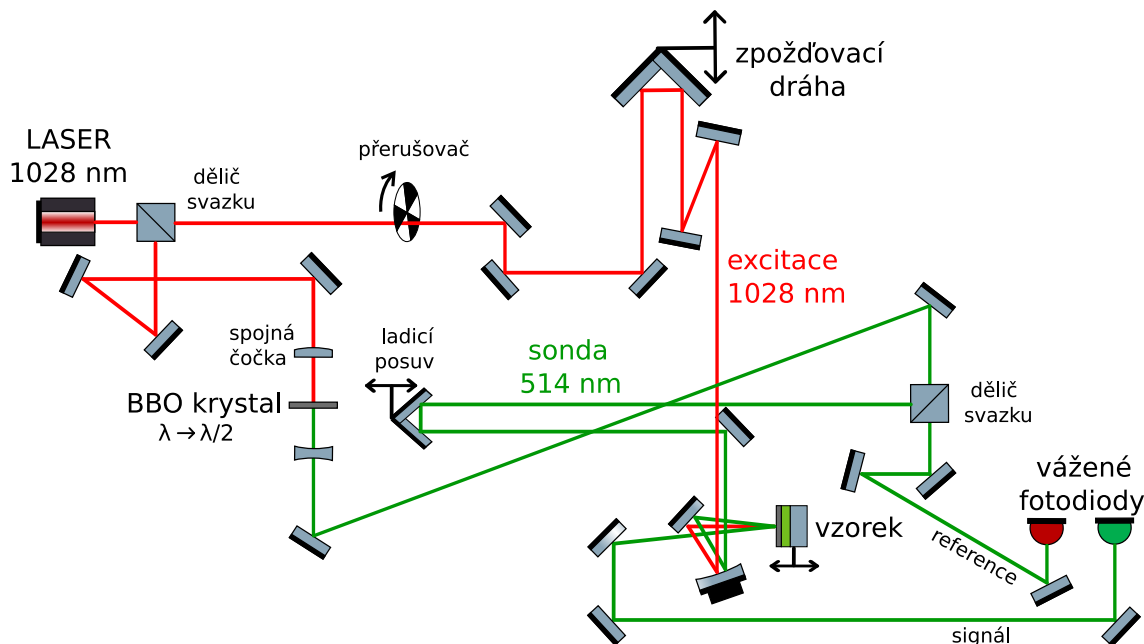
Vzhledem k tomu, že se v této konfiguraci již nenacházel NOPA, opakovací frekvence již mohla být zvýšena na 100 kHz. Vlnová délka sondovacího svazku byla kvůli SHG zmenšena na 514 nm. Parametry pulzů jsou shrnuty v tabulce 2.3.

Tabulka 2.3: Parametry excitačního a sondovacího svazku v uspořádání $\lambda - \text{SHG}$

konfigurace	excitace			sondování		
	λ_{pump}	t_{pulse}	f_{rep}	λ_{probe}	t_{pulse}	f_{rep}
$\lambda - \text{SHG}$	1028 nm	200 fs	100 kHz	514 nm	200 fs	100 kHz

2.1.3 $\lambda - \text{SC}$

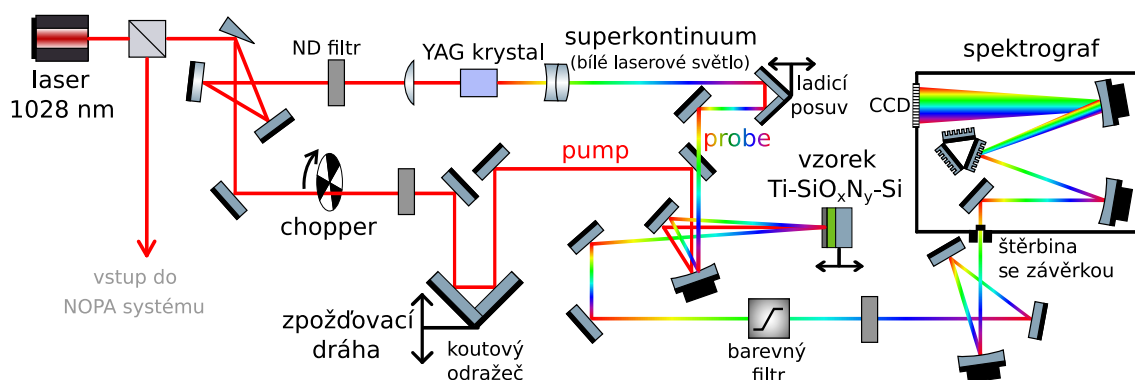
Poslední přestavba zahrnovala výměnu detekčního systému pro možnost snímání intenzity v jednotlivých vlnových délkách světla – vyvážené fotodiody byly nahrazeny spektrografem. Výměnou BBO krystalu za krystal YAG bylo zajištěno spektrální rozšíření záření pro sondování – generace superkontinua (SC). Excitační větev



Obrázek 2.2: Uspořádání $\lambda - SHG$: excitace na 1028 nm, sondování na 514 nm (SHG pomocí BBO), detekce vyváženými fotodiody.

zůstala, až na malé drobnosti v přeskupení, shodná jako v obou výše uvedených konfiguracích.

Schéma uspořádání experimentu je zachyceno na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Uspořádání $\lambda - SC$: excitace na 1028 nm, sondování na 480–750 nm (SC v YAG), detekce spektroskopem.

Oblast širokospektrálního rozšiřování svazku obsahovala kromě samotného YAG krystalu, několik dalších prvků korigujících generaci superkontinua. Na vstupu do oblasti se nacházely dvě irisové clonky zajišťující správné navedení svazku. Druhá irisová clona navíc sloužila k ladění velikosti vstupního svazku. Za clonkou se nacházel šedý ND filtr s optickou hustotou 0,2, který tlumil vstupní záření na 63% původní intenzity⁴. Následná spojná plankonvexní čočka soustředila svazek do krystalu (k zadnímu kraji kvůli lepší stabilitě SC), čímž zajišťovala energetické překonání prahu

⁴Optická hustota OD neutrálních filtrů se na hodnotu transmise T převádí podle vztahu $T = 10^{-OD}$. Vynásobením stem pak získáme procenta propustnosti.

generace SC. Spolu s ní se na míře soustředění svazku a tudíž i na samotné generaci SC podílela druhá ze dvou clonek na vstupu, která sloužila k ladění velikosti dopadajícího svazku na čočku⁵ Posledním prvkem oblasti spektrální konverze záření pro sondování byl optický dublet⁶, který za krystalem laserový svazek opět kolimoval.

V oblasti detekce signálu reflektance bylo odražené světlo po průchodu barevným filtrem zabráňující propuštění excitační vlnové délky navedeno systémem zrcadel do vstupu spektrometru. Poslední zrcadlo díky svému parabolickému tvaru zajišťovalo soustředění světla do štěrbinu na vstupu detektoru. Mezi barevný filtr a naváděcí zrcadla byl umístěn ND filtr s gradientním útlumem. Dala se jím korigovat intenzita světla vstupujícího do spektrografu a předcházet tak saturaci čipu.

Opakovací frekvence zdroje byla ponechána na 100 kHz. Sondovací svazek díky spektrálnímu rozšíření (generaci SC) obsahoval škálu vlnových délek od ≈ 480 nm výše. Parametry shrnuje tabulka 2.4.

Tabulka 2.4: Parametry excitačního a sondovacího svazku v uspořádání $\lambda - SC$

konfigurace	excitace			sondování		
	λ_{pump}	t_{pulse}	f_{rep}	λ_{probe}	t_{pulse}	f_{rep}
$\lambda - SC$	1028 nm	200 fs	100 kHz	škála od ≈ 480 nm	200 fs	100 kHz

2.2 Použitá aparatura

2.2.1 Zdroj světla

Základním zdrojem světla pro metodu sondování excitace a sondování tenkých vrstev byl *pulsní laser* PHAROS značky Light Conversion. Tento laser vyzařuje v infračervené oblasti na vlnové délce 1028 nm a má dva výstupy - postranní s nezesilovanými pulzy vycházejícími přímo z rezonátoru a hlavní se zesílenými pulzy, přičemž je zde umožněno ladit opakovací frekvenci (1 kHz až 100 kHz), délku pulzu (200 fs - 10 ps) a tedy i výkon záření. Při plném výkonu a opakovací frekvenci je výkon 10 W (100 μ J/pulz) [23].

Hlavního výstupu z laseru (zesilovaných pulzů) bylo využito pro všechny zde popsané experimenty. Více než polovina výkonu záření putovala do optického uspořádání jiných experimentů. Na experiment popisovaný v této práci bylo využito přibližně 150 mW optického výkonu. Laserový svazek byl dále rozdělen do dvou částí. První část byla využita jako excitační pulzy (*pump*), které sloužily ke generaci akustických vln v tenkých vrstvách zkoumaných vzorků. Druhá část (*probe*) byla určena pro sondování takto vyvolaných dynamických změn. Maximální optický výkon v místě vzorku činil 140 mW v excitačním a 2 mW v sondovacím svazku.

⁵Souvislost mezi pozicí a mírou fokusace s použitou čočkou a s velikostí a konvergencí na ni dopadajícího svazku lze najít na odkazu [22], který slouží pro nejrůznější optické výpočty.

⁶Spojení dvou čoček, kterým se zpravidla kompenzují barevné vady, které vznikají při použití pouze jedné sférické čočky.

Excitační pulzy měly pro všechny zde uvedené experimenty vlnovou délku 1028 nm a délka pulzů se pohybovala kolem 200 fs. Opakovací frekvence byla nastavena na 100 kHz. Pouze u úvodních testů (uspořádání $\lambda - NOPA$) byla opakovací frekvence snížena na 10 kHz, kvůli zachování co možná nejdelší životnosti nelineárních krystalů uvnitř použitého NOPA systému.

Pro analýzu odrazivosti tenkých vrstev vzorků byl zvolen sondovací svazek s různou vlnovou délkou, přičemž byl otestován jak přístup s jednobarevnými, tak i s mnohobarevnými sondovacími pulzy. Změnu vlnové délky sondovacích pulzů zajišťovaly nelineární prvky popsané v následující sekci 2.2.2.

2.2.2 Prvky zajišťující optickou konverzi sondovacího svazku

Optickou konverzi chápeme jako přeměnu vlnové délky vstupního svazku. Obvykle se provádí využitím nelineárních optických jevů za pomoci vhodných krystalů. V této práci se využívaly tyto způsoby konverze: nekolineární optické parametrické zesílení (NOPA), generace druhé harmonické (SHG) a generace superkontinua (SC).

Důvodem, proč bylo nutné změnit vlnovou délku sondovacího pulzu, byla závislost fotoelastických koeficientů opto-mechanické konverze na barvě světla sondování, jak bylo detailně ukázáno ve studii E. Pontecorva [24]. V souvislosti s tím bylo nutné identifikovat vhodnou spektrální oblast pro měření.

NOPA systém

V počátečních pokusech byl sondovací svazek naveden do nekolineárního optického parametrického zesilovače (NOPA), čímž se vlnová délka sondovacího svazku dala libovolně v intervalu 490 až 700 nm měnit. Takovýto rozsah umožňoval použitý model Orpheus-N-3H od značky Light Conversion. Konverze vlnové délky byla zajištěna nelineární interakcí světla s krystaly uvnitř přístroje. Zároveň tento NOPA disponuje hranolovým kompresorem pulzů, čímž dokáže pulzy zkrátit typicky na 20 fs [25].

NOPA je systém založený na efektech z oblasti nelineární optiky. Využívá se zde optického parametrického zesílení (OPA), kdy do nelineárního média vchází dva vstupní svazky - tzv. pump a seed. Pump je excitační svazek, jehož fotony dodávají potřebnou energii málo intenzivnímu „seed“ svazku. Nekolineární uspořádání, kdy vstupní svazky mezi sebou svírají nenulový úhel, umožňuje zesílení poměrně širokého spektrálního pásma.

SHG v krystalu BBO

V konfiguraci $\lambda - SHG$ byla ke konverzi vlnové délky sondovacího svazku využita generace druhé harmonické (SHG) pomocí BBO krystalu (beta barium borát β -BaB₂O₄) s tloušťkou 1 mm. Díky SHG se část vstupního svazku o vlnové délce 1028 nm konvertoval na polovičních 514 nm.

SC generace v krystalu YAG

V poslední fázi experimentů (více v kap. 2.1) byla využita generace superkontinua (SC). Pomocí plankonvexní čočky byl svazek o vlnové délce 1028 nm soustředěn do *krystalu YAG* (yttrito-hlinitý granát, $Y_3Al_5O_{12}$) s tloušťkou 12,0 mm. Díky jevům způsobeným nelineární interakcí světla s krystalem – zejména *automodulace fáze* a *samofokusace* – se vstupní laserové záření spektrálně výrazně rozšíří. Vzniká tak *superkontinuum* – širokospektrální laserové záření, někdy též *bílý laser* [26]. Sondovací pulz tak v sobě nesl širokou škálu barev v rozsahu⁷ 480–730 nm a lze jím v jednom okamžiku prozkoumávat akustickou vlnu v rozsáhlém spektru vlnových délek.

Analýzou superkontinua pro tento experiment ultrarychlé spektroskopie se zabývala práce [27], kde byl zkoumána generace superkontinua v krystalu safíru a ve fotonickém vlákně. SC generováno fotonickým vláknem se vyznačovalo lepší stabilitou a menší závislostí na okolních faktorech, avšak spektrální rozšíření vstupního záření nebylo dostatečné. Generace nových vlnových délek se zastavila na hodnotě ≈ 750 nm, do viditelné oblasti tedy téměř nezasahovala. Tato generace SC byla navíc odladěna pouze pro dlouhé fotonické vlákno a pro pulzy oscilátoru laseru PHAROS bez zesílení (tj. pulzy z postranního výstupu laseru). K ultrarychlé spektroskopii bylo žádoucí využít superkontinuum v oblasti viditelného spektra, proto byl zvolen krystal safíru.

Po prvních testech však vlivem vysoké vstupní intenzity a vysoké opakovací frekvence došlo k „propálení“ krystalu safíru. V místě poškození stále probíhala generace SC, avšak superkontinuum bylo nestabilní, což vyvolávalo v měřeném signálu $\Delta R/R_0$ několikanásobný nárůst šumu. Z tohoto důvodu byl krystal safíru vyměněn za YAG, který je znám vyšší odolností [28].

2.2.3 Zpoždovací dráha

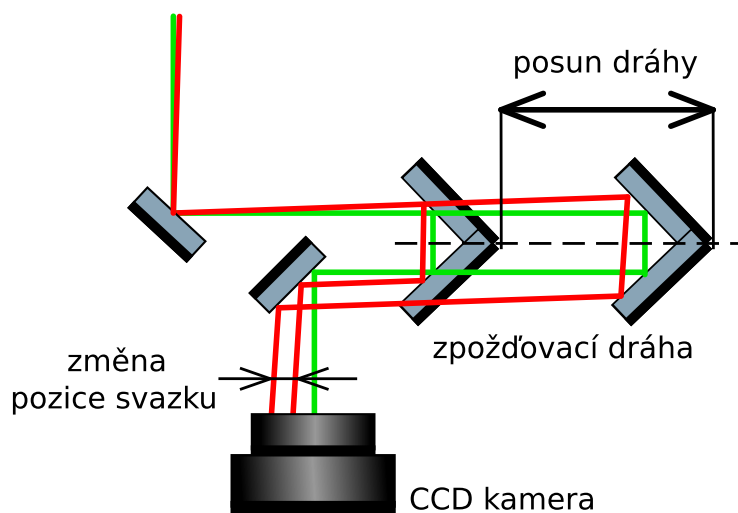
Zpoždovací dráha je jednou z nejdůležitějších komponent pump-probe uspořádání. Zajišťuje totiž přesně definované zpoždění sondovacího pulzu za pulzem excitačním. Většinou (i v případě této práce) se jedná o koutový odražeč – tři na sebe kolmá rovinná zrcadla, který je umístěn na lineárním motorizovaném posuvníku. Posunutím odražeče se zkrátí popř. prodlouží optická dráha jedné z větví svazku (zde excitačního), čímž dojde ke změně prodlevy mezi oběma pulzy.

Pro experiment byla využita zpoždovací dráha PI, LS-180 linear stage. Motorizovaná platforma s koutovým odražečem byla ovládána pomocí vývojové sady nástrojů přes Matlab. Velikost nejmenšího kroku posuvníku, která kromě délky sondovacího pulzu úzce souvisí s časovým rozlišením pump-probe metody, byla 100 nm, což při průchodu svazku tam a zpět činí 200 nm. V časové doméně to při přibližné rychlosti světla $3 \cdot 10^8$ m/s odpovídá změně zpoždění pulzu o $\approx 0,67$ fs femtosekund.

⁷Šířka spektra jistě zasahovala do NIR oblasti, minimálně do vlnové délky vstupního záření, tj. 1028 nm. IR oblast však nebyla změřena vzhledem k používané detekci ve viditelném pásmu.

Ladění dráhy

Stěžejní pro správné měření pump-probe metodou bylo přesné navedení excitačního svazku do zpoždovací dráhy.



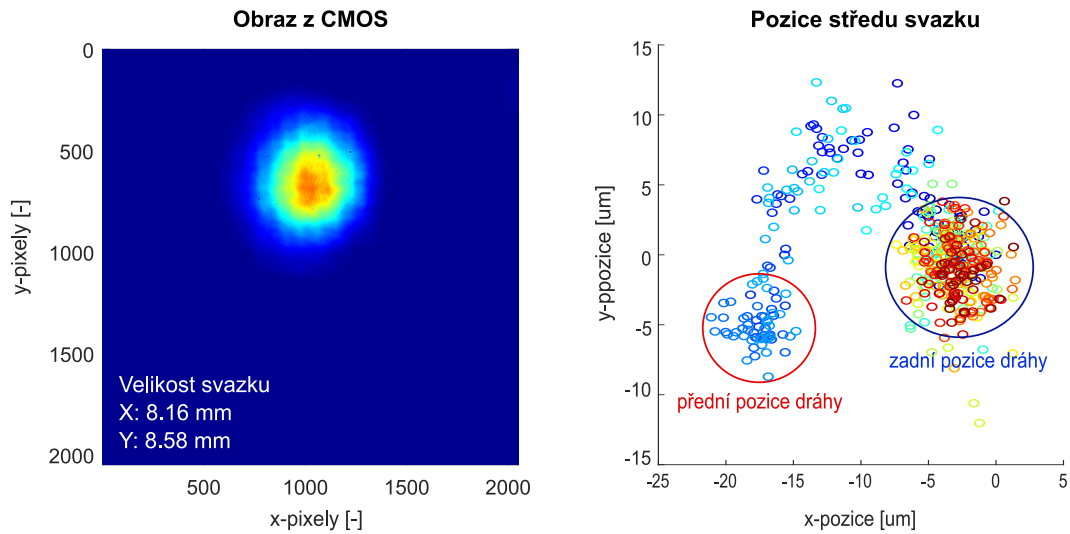
Obrázek 2.4: Správný směr vstupního svazku do zpoždovací dráhy (zelená linka). Při špatném nastavení (červená linka) dochází ke změně pozice svazku při posuvu dráhy.

Pokud by svazek nebyl ke směru posouvání dráhy přesně rovnoběžný, při posuvu dráhy by došlo ke změně pozice odrazu svazku. Vzhledem k dlouhé dráze ke vzorku by se tento, byť třeba nepatrný, posun projevil jako velká změna pozice excitované oblasti na vzorku. Tento posun by znamenal nežádoucí změnu podmínek během experimentu a byla by měřena spíše změna v generaci akustické vlny, než časový průběh jedné akustické vlny prostupující vzorkem. Naznačení správně naladěné dráhy (zeleně) je zachycen na obrázku 2.4.

Správného nastavení se docílilo pomocí střídavého justování metrických posuvu a justážních šroubů na zrcátku před zpoždovací dráhou (ve smyslu šíření svazku), přičemž byla pomocí CMOS kamery (IDS uEye) sledována pozice svazku odraženého koutovým odražečem zpoždovací dráhy. Justování zrcadel probíhalo, dokud se střed stopy svazku na CMOS čipu kamery při posuvu mezi krajními polohami dráhy neposunula více než o několik pixelů, tzn. o jednotky mikrometrů. Průběh ladění lze spatřit na obrázku 2.5.

2.2.4 Přerušovač světla

Optický přerušovač (anglicky *optical chopper*) je principiálně jednoduchý mechanický přístroj, jehož funkcí je předem definovanou frekvencí přerušovat laserový svazek. Skládá se z rotačního kovového disku s pravidelnými otvory určenými pro průchod laserového záření. Kombinací typu disku a rychlosti jeho otáčení lze docílit požadované frekvence přerušování, čili frekvenci propouštění záření. Optický přerušovač byl vložen do dráhy excitačního svazku. Optický přerušovač je nezbytným prvkem lock-in detekce, která byla vzhledem k velice nízkému odstupu signálu od šumu v tomto experimentu nezbytná.



Obrázek 2.5: Ladění dráhy na kameru. Vlevo snímek CMOS čipu. Vpravo změna středu stopy při změně pozice dráhy. Body ve vyznačených oblastech značí středy svazky v krajních pozicích dráhy.

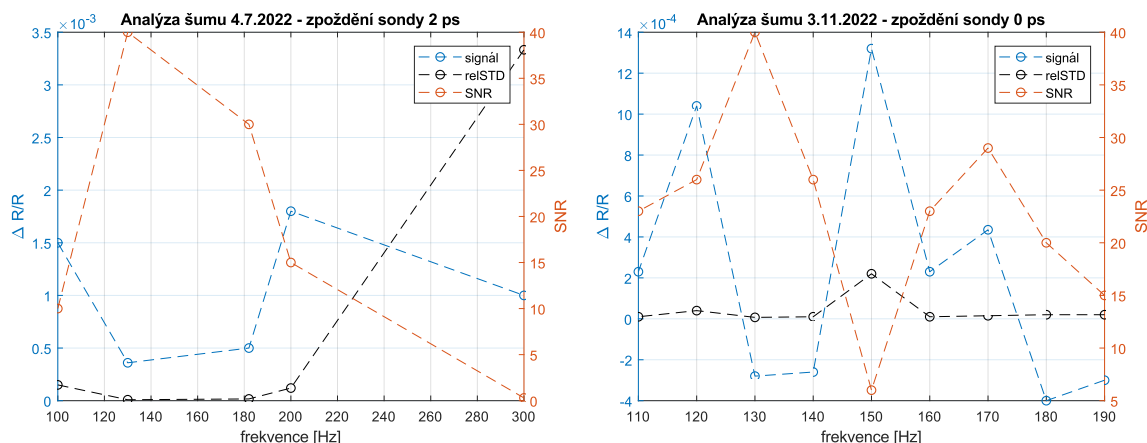
Frekvence přerušování

Frekvence přerušování záření hrála významnou roli v kvalitě měřeného signálu. Analýzou šumu a hledáním nejvhodnější frekvence pro tento konkrétní experiment se ve své bakalářské práci zabýval J. Kendík [20]. Na základě výsledků jeho pozorování byla zvolena frekvence otáčení 180 Hz, kdy se šum jevil nejnižší. Postupem času po přeskupení aparatury a přestavení experimentu na konfiguraci $\lambda - SC$, z důvodu použití jiného detektoru, byla znovu provedena analýza vlivu frekvence přerušování na šum signálu. A to vícekrát z důvodu velkého zašumění signálu vždy po opětovném justování optické aparatury v experimentu. Byl měřen signál $\Delta R/R$ a jeho standardní směrodatná odchylka, která byla počítána z 8 naměřených signálů za sebou. Z absolutní hodnoty průměrného signálu vydělenou hodnotou směrodatné odchylky byl získán odstup signálu od šumu SNR (z anglického z anglického *Signal to Noise Ratio*). Výsledky analýzy pokaždé ukázaly, že nejvhodnější frekvence přerušování je 130 Hz. Výsledky dvou analýz lze vidět na obrázku 2.6.

2.2.5 Vybážené fotodiody

Signál odrazu kvazimonochromatických pulzů byl detekován pomocí vybážených fotodiód Thorlabs PDB220A2/M [29]. Jedná se o detekční zařízení obsahující dvě Si fotodiody⁸, které snímají dva vstupní signály - obvykle zkoumaný a referenční. Jedna z fotodiód detekuje odražené světlo sondovacího pulzu, zatímco na druhou dopadá referenční část sondovacího svazku oddělená ještě před vzorkem. Tato refe-

⁸Fotodiodou se rozumí elektronický prvek, který s využitím vnitřního fotoefektu založeném na excitaci elektronů světelným zářením do vodivostního pásu, převádí světelnou intenzitu na elektrickou veličinu a tím umožňuje intenzitu záření měřit.



Obrázek 2.6: Sledování závislosti signálu a šumu na frekvenci přerušování. Analýzy byly uskutečněny pro různé zpoždění sondovacího svazku za excitačním - konkrétně 2 ps (vlevo) a bez zpoždění (vpravo).

renční část byla tlumena variabilním ND filtrem tak, aby výsledný průměrný signál byl co nejbližší nule. Výstupem je pak elektrické napětí, které je úměrné rozdílu proudů (úměrných intenzitě dopadajícího záření) na fotodiodách. Tímto způsobem je potlačeno zašumění, díky čemuž lze detekovat velice malé rozdíly v signálech.

2.2.6 Spektrograf

Pump-probe signál, kdy bylo k sondování použito vícebarevné laserové světlo (superkontinuum), byl potřebný detekovat pomocí snímače, který je schopen ve stejném okamžiku zaznamenat jednotlivé intenzity pro široký interval vlnových délek. Spektrograf SpectraPro HRS-300 značky Teledyne Princeton Instruments byl v tomto ohledu vhodnou volbou a byl využit v HRS-300-S Spektrograph konfiguraci (viz [30]), tzn. byla použita tzv. *blazovaná* mřížka⁹. s hustotou 300 vrypů/mm a blaze vlnovou délkou 500 nm, která umožňuje optimální spektrální rozsah 330 nm až 800 nm. Difrakční mřížka byla natočena tak, aby prostřednímu pixelu snímače CCD, který měří spektrum vstupujícího záření, připadala vlnová délka 600 nm.

Princip spektrografu

Spektrograf je principiálně založen na rozmítání vstupního světla pomocí difrakčního prvku - v tomto případě difrakční mřížky. Jde o tzv. Czerny-Turner konfiguraci spektrografu. Mřížka difraguje jednotlivé vlnové délky do různých směrů na CCD snímač, ten pak zaznamená pouze intenzitu dopadajícího záření¹⁰ Každému řádkovému elementu snímače tedy přísluší konkrétní vlnová délka.

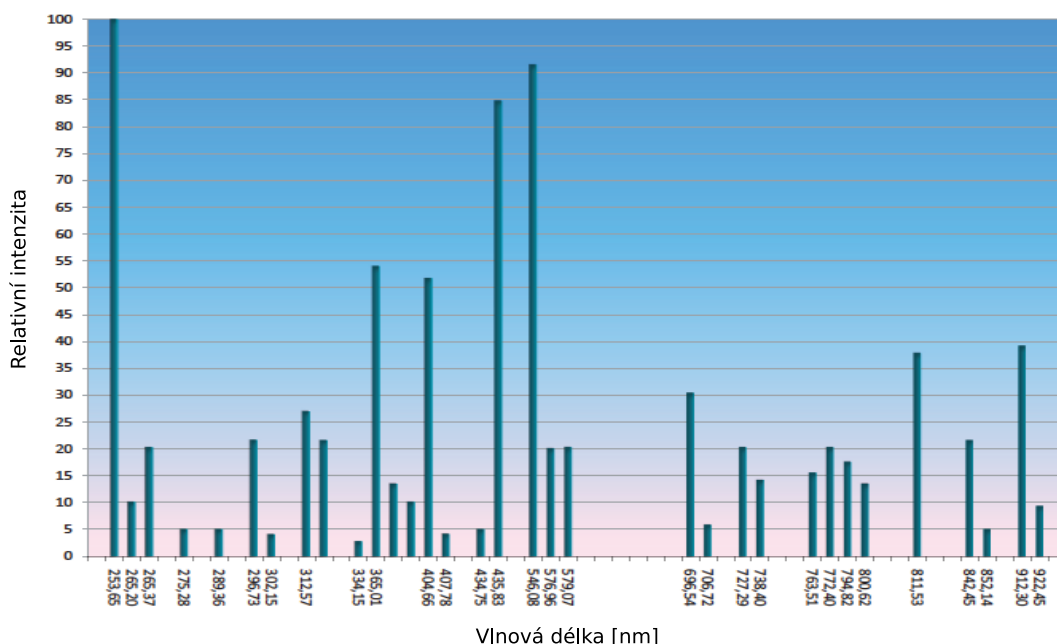
⁹Tzv. *blaze mřížka* je druh mřížky, kdy difrakční schopnosti nejsou docíleny klasickými vrypy, tedy střídáním nepropustných a propustných (popř. neodrazných a odrazných) míst, ale proužkami se shodně nakloněnými odraznými plochami. Průřez mřížky tak má pilovitý charakter. Blaze vlnová délka souvisí s náklonem odrazných ploch a určuje jaká vlnová délka se bude odrážet efektivněji [30].

¹⁰Jedná se o 2D snímač se 128 řádky, který snímá v módu tzv. full-binning, tj. intenzitu pixelů v jednotlivých sloupcích, kterým přísluší totožná vlnová délka, sčítá dohromady.

Na vstupu do spektrografu se nachází štěrbinu, jejíž velikost je laditelná a určuje jak intenzitu světla dopadajícího na CCD čip, tak zejména rozlišení detektoru spolu s velikostí pixelů CCD čipu. Čím větší štěrbinu, tím horší rozlišení - dochází k přezobrazení štěrbinu na CCD čip (jen jsou obrazy pro jednotlivé barvy posunuté), v případě velké štěrbinu její jeden obraz na konkrétní vlnové délce zaznamená více pixelů, což snižuje samotné spektrální rozlišení.

Kalibrace spektrografu

Aby bylo možné správně zjistit spektrum odezvy vzorku, bylo nutné CCD čip ve spektrografu zkalibrovat, respektive přiřadit každému pixelu správnou vlnovou délku pro dané nastavení přístroje. Kalibrace spočívala v navedení zdroje světla s předem



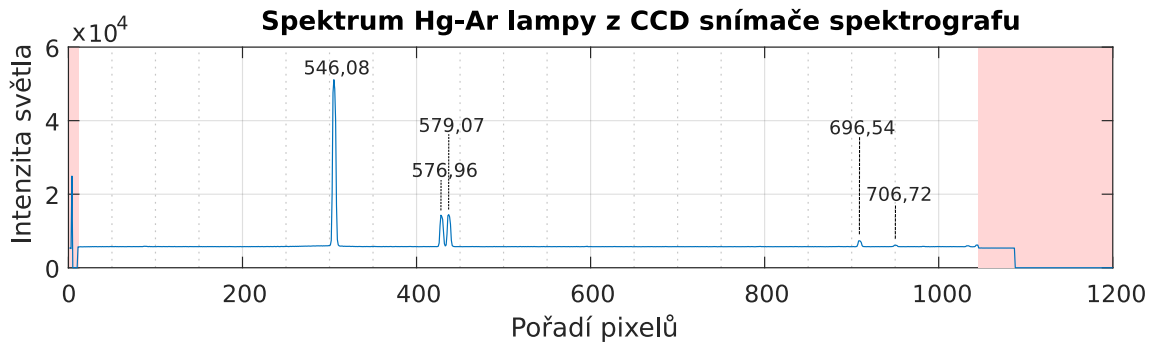
Obrázek 2.7: Emisní spektrum z datového listu kalibrační Hg-Ar lampy AVALIGHT-CAL-MINI [31].

známým tvarem frekvenčního spektra na vstupní štěrbinu a v následném naměření intenzity pomocí lineárního CCD snímače spektrografu. Naměřené spektrum intenzit z jednotlivých pixelů bylo následně porovnáno s reálným emisním spektrem kalibračního zdroje uvedeného v datovém listu. Na základě toho pak byla každému pixelu přiřazena konkrétní vlnová délka.

Za kalibrační zdroj byla zvolena rtuťová-argonová lampa AVALIGHT-CAL-MINI, která má ve zkoumané frekvenční oblasti několik spektrálních emisních čar, jak ukazuje sloupcový graf 2.7 z datového listu [31].

Spektrum Hg-Ar lampy zachyceno spektrografem a k němu přiřazené vlnové délky se nachází na obrázku 2.8.

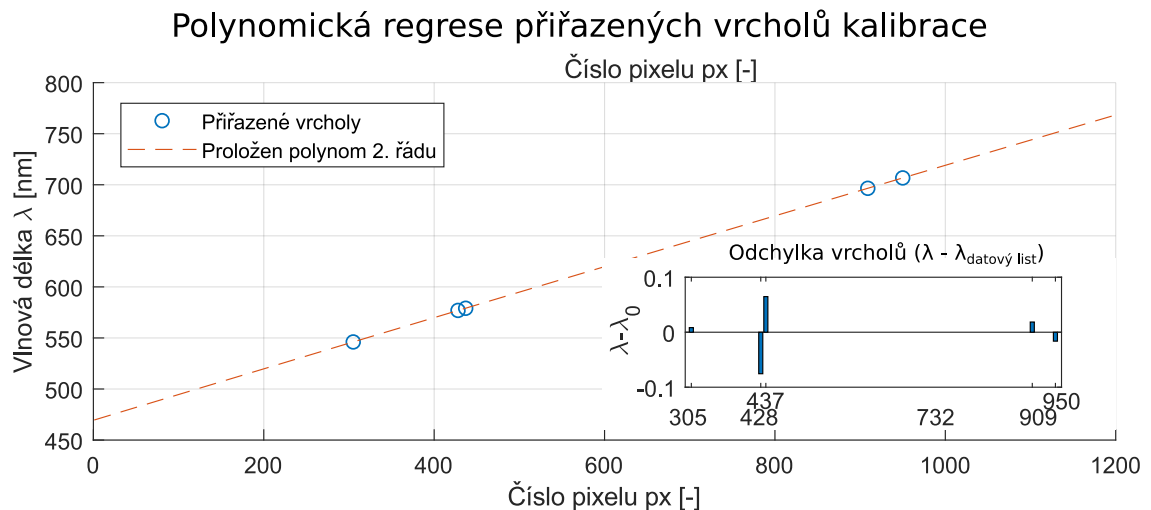
Jako kontrola správného přiřazení vlnové délky bylo využito již dříve zkalibrovaného spektrometru FLAME-T-XR1-ESFLAME s Si detektorem od Ocean Optics, Inc. Z přiřazených emisních čar příslušným pixelům CCD čipu byla následně



Obrázek 2.8: Spektrum kalibrační Hg-Ar lampy AVALIGHT-CAL-MINI změřené spektrografem. Zabarvené oblasti značí jinou funkci pixelů CCD (např. měření signálu pozadí), než je měření spektra vstupního svazku.

sestavena kvadratická rovnice, jež sloužila k určení vlnové délky zbylým pixelům čipu. Kvadratická rovnice byla získána regresí polynomem 2. stupně již určených bodů (viz. graf 2.9) a má tvar

$$\lambda = -2,6033 \cdot 10^{-6} k^2 + 0,2523k + 469,3842. \quad (2.1)$$



Obrázek 2.9: Proložení přiřazených pixelů CCD spektrografu polynomem 2. stupně. Vpravo dole rozdíl hodnot přiřazených hodnot s vypočtenými.

2.2.7 Měřicí karta

Měřicí karta sloužila ke shromažďování signálů používaných elektrických přístrojů a ke komunikaci s vyhodnocovacím zařízením (počítačem). K tomuto účelu byl zvolen čtyřkanálový modul NI-9234 od společnosti National Instruments [32]. Byly k němu připojeny tři vstupy - signál z optického přerušovače, informoval o frekvenci přerušování excitačního svazku, signál z detekčního zařízení (vyvážené fotodiody

nebo spektrograf), informoval o reflektanční odezvě vzorku a signál z detektoru. V konfiguraci s jednobarevným sondováním jde o intenzitu odraženého sondovacího svazku, ta se používá pro výpočet $\Delta R/R$. V konfiguraci $\lambda - SC$ poslední signál pochází ze závěrky spektrografu, který přesně ukazuje dobu začátku a konce měření série spekter.

2.3 Analyzované vzorky

Vzorky určené pro analýzu fs sonarem byly čtverhranné úlomky křemíkových waferů (tloušťka 1 mm, p-typ, orientace [1,0,0]), na něž byly naprašeny několiknanometrové vrstvy dalších materiálů. Jednalo se o tenké substráty s plošnou velikostí přibližně dvou cm^2 . Parametry jednotlivých vzorků shrnuje tabulka 2.5.

Tabulka 2.5: Tabulka analyzovaných vzorků. $Q(\text{O}_2)$ je průtok kyslíku v procesu naprašování vrstvy, Nr je rel. poměr zastoupení dusíku, přičemž $Nr = y/(x + y)$, d je tloušťka vrstvy (změřeno elipsometricky) a n je index lomu pro vlnovou délku 514 nm (změřeno elipsometricky).

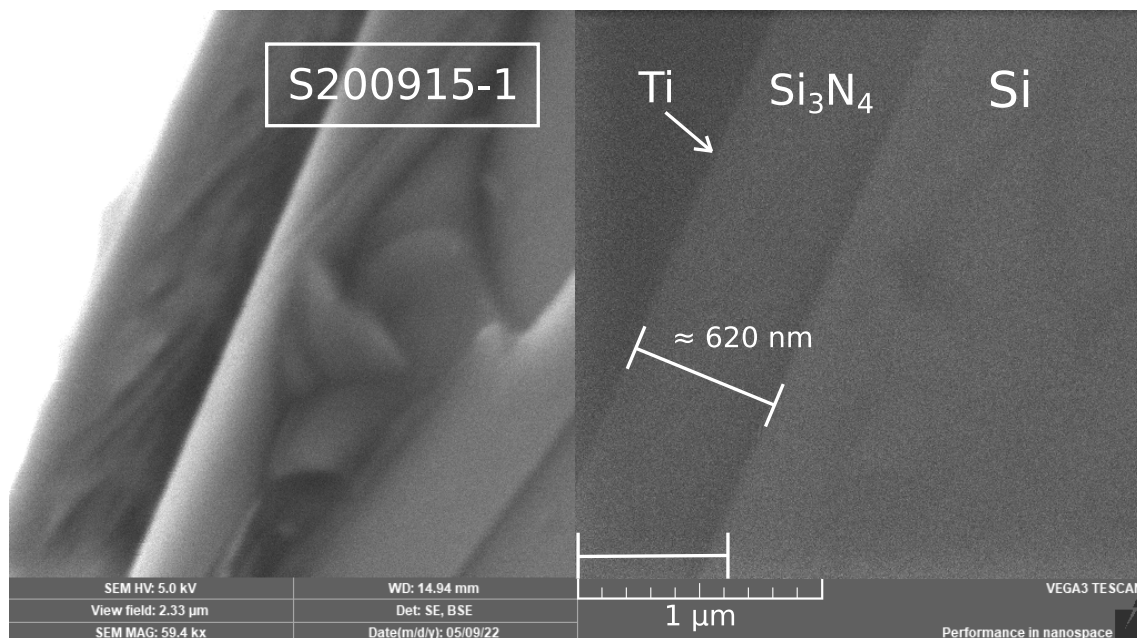
subs.	typ vrstvy	označení vrstvy	$Q(\text{O}_2)$ [sccm]	Nr [-]	d [nm]	n [-]
Si	Si_3N_4	S210204-1	0	1	370	2.00
Si	Si_3N_4	S210204-2	0	1	280	2.05
Si	$\text{SiO}_{0,23}\text{N}_{1,18}$	S210211-1	0.25	0,84	300	1.92
Si	$\text{SiO}_{0,45}\text{N}_{1,03}$	S210209-1	0.5	0,70	290	1.91
Si	$\text{SiO}_{0,65}\text{N}_{0,90}$	S210211-2	0.75	0,58	300	1.86
Si	$\text{SiO}_{0,83}\text{N}_{0,78}$	S210218-1	1	0,48	310	1.77
Si	$\text{SiO}_{1,15}\text{N}_{0,57}$	S210212-1	1.5	0,33	320	1.68
Si	$\text{SiO}_{1,41}\text{N}_{0,40}$	S210218-2	2	0,22	330	1.61
Si	$\text{SiO}_{1,60}\text{N}_{0,26}$	S210302-2	2.5	0,14	330	1.59
Si	$\text{SiO}_{1,74}\text{N}_{0,17}$	S210218-3	3	0,09	350	1.53
Si	Si_3N_4	S200915-1	0	1	620	1.97
Si	$\text{SiO}_{0,45}\text{N}_{1,03}$	S210908-3	0.5	0,70	1180	1.88
Si	$\text{SiO}_{0,83}\text{N}_{0,78}$	S210914-1	1	0,48	1220	1.74
Si	$\text{SiO}_{1,15}\text{N}_{0,57}$	S210917-1	1.5	0,33	1200	1.71

2.3.1 Materiálové složení

Na substrát – Si wafer – byla nadeponována homogenní vrstva SiO_xN_y s tloušťkou mezi 280 nm – 1500 nm. Přesnou tloušťku vrstev nebylo nutné znát předem, protože právě metoda fs sonaru umožňuje tloušťku vrstvy velice přesně zjistit. Jednotlivé vzorky se od sebe lišily různými poměry molekul kyslíku a dusíku, obsažených v této vrstvě. Poslední vrstvou nacházející se přímo na povrchu vzorků byla tenká vrstva titanu o tloušťce ≈ 10 nm až 15 nm.

Jeden ze vzorků (200915-1) byl pro účely měření vrstev rozlomen na dvě části a zkoumán skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Výsledek měření SEM s

popisy materiálového složení jednoho ze vzorků je znázorněn na obrázku 2.10. Snímek ukazuje příčný lom vzorku v detekci sekundárních elektronů (vlevo) a zpětně odražených elektronů (vpravo). V obou případech je zřetelně vidět vrstva Si_3N_4 , která je podle škály odhadnuta na ≈ 620 nm (což souhlasí s elipsometrickým měřením). Titanová vrstva o tloušťce ≈ 15 nm v tomto prostorovém rozlišení není na povrchu patrná.



Obrázek 2.10: Závislost indexu lomu (při vlnové délce 514 nm) na průtoku kyslíku komorou $Q(\text{O}_2)$ (při konstantním průtoku dusíku $Q(\text{N}) = 50$ sccm).

2.3.2 Depozice vrstev

Depozicí tenkých homogenních vrstev SiO_xN_y , které byly v rámci této práce analyzovány, se zabýval V. Kanclíř, který celý postup přípravy a depozice vzorků sepsal do své diplomové práce *Depozice a charakterizace gradientních tenkých vrstev pro optické pokrytí* [33].

Vrstva byla na substrát křemíku (tzv. *wafer*) nanášena fyzikálním procesem ve vakuové komoře za velmi nízkého tlaku. Jedním z mnoha druhů a způsobů fyzikální depozice je tzv. *naprašování iontovým paprskem*, pro nějž se běžně používá zkratka IBS z anglického *Ion-Beam Sputtering*. Právě tento typ depozice s využitím tzv. *iontové asistence* byl využit pro přípravu vzorků zkoumaných v této diplomové práci.

Jak již bylo uvedeno v podkapitole 2.3.1, byly analyzovány křemíkové substráty s naneseným dvouvrstevným tenkým povlakem – vzorky $\text{Ti-SiO}_x\text{N}_y\text{-Si}$. První vrstva se složením SiO_xN_y byla na předem očištěný substrát Si deponována následujícím způsobem. Do procesu depozice byla zapojena dvě iontová děla – *primární* a *asistenční*. Primární dělo, z něhož vylétaly argonové kationty Ar^+ , bylo namířeno na křemíkový terč. Ionty Ar^+ byly prostřednictvím stejnosměrného napětí (udržovaným mezi primárním dělem a terčem) urychleny a následně dopadly na Si terč. Částice

křemíku získaly od urychlených iontů kinetickou energii, čímž se odpoutaly od terče (tzn. byly odprášeny) a prostorem doputovaly až ke vzorkům, kde ulpěly. Druhé, asistenční, dělo vypouštělo definovaným průtokem v témže čase do komory plyny kyslíku a dusíku. O₂ a N₂ reagovaly s putujícími částicemi odprášeného křemíku, čímž se aktivně podílely na tvorbě vrstvy na substrátu. Průtok dusíku byl udržován na 50 sccm (standardních kubických centimetrů za minutu) pro všechny analyzované vzorky. Průtok kyslíku byl pro jednotlivé vzorky nastaven na danou hodnotu mezi 0 – 3 sccm, čímž se docílilo poměrově různého obsahu kyslíku a dusíku ve vrstvě SiO_xN_y čili různého poměru koeficientů $x : y$. Při uzavřeném průtoku kyslíku (tzn. $Q_{O_2} = 0$), se tvořila vrstva nitridu křemičitého Si₃N₄ a naopak při $Q_{O_2} = 3$ byl deponován materiál svým složením blízký oxidu křemičitému SiO₂.

2.3.3 Výpočet poměru kyslíku a dusíku ve vrstvě

Při přípravě vrstev byl zaznamenáván přítok plynů, kyslíku a dusíku, do komory. Z procesu depozice vrstev byla tedy získána informace o poměrech plynů vstupující do naprašovací komory, nikoliv však o poměru kyslíku a dusíku v samotné deponované vrstvě. Obecně je plyn O₂ výrazně reaktivnější než plyn N₂, tudíž se významněji podílí na tvorbě vrstvy. Např. při konstantním průtoku dusíku $Q(N_2) = 50$ sccm stačí malý průtok kyslíku (přibližně 3 sccm), aby molekuly kyslíku dokázaly vytěsnit dusík natolik, že bude deponována vrstva svým složením velmi blízká čistému oxidu SiO₂.

Po naprašování vrstev byl každý vzorek změřen na elipsometru, čímž byla zjištěna disperze vrstvy – závislost indexu lomu na vlnové délce světla. Změřené hodnoty indexu lomu jednotlivých vzorků při vlnové délce 514 nm a jimi proložená polynomická funkce třetího stupně jsou zobrazeny v grafu 2.11.

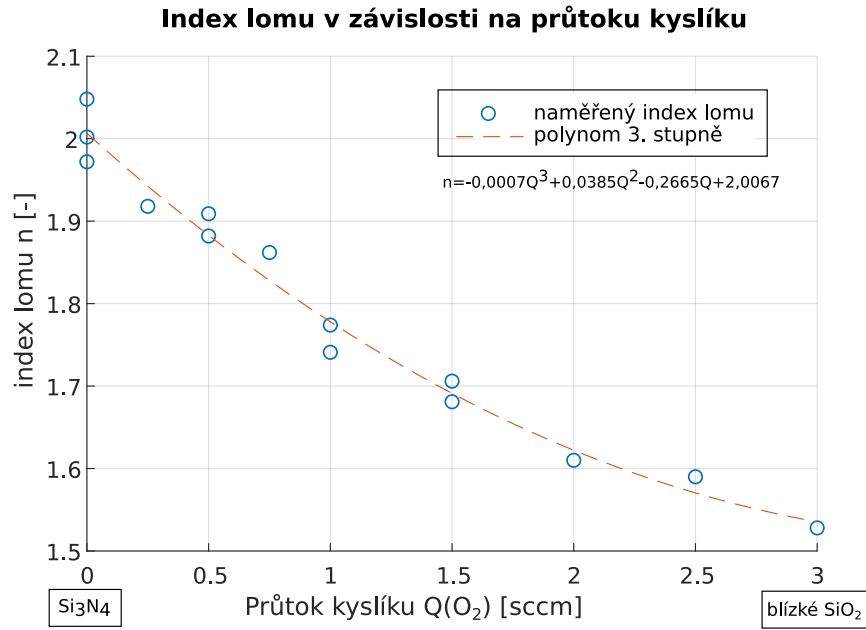
Ze získaných informací o průběhu indexu lomu a průtoků plynů O₂ a N₃ při depozici byl poměr kyslíku a dusíku v SiO_xN_y vrstvách aproximován pomocí Bruggemanova modelu EMA (z anglického *effective medium approximation*), podobně jako v práci [34]. Model je vhodný pro zjištění indexu lomu dvousložkové směsi v závislosti na poměru obsažených látek, přičemž index lomu oněch čistých látek je známý. V tomto případě byl model použit obráceným způsobem, ze známého (elipsometricky změřeného) indexu lomu n směsi SiO_xN_y bylo vypočteno zastoupení fází SiO₂ a Si₃N₄, z čehož byl odvozen poměr kyslíku x a dusíku y .

Model EMA je reprezentován následujícím vzorcem

$$c_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2} + c_{Si_3N_4} \frac{n_{Si_3N_4}^2 - n^2}{n_{Si_3N_4}^2 + 2n^2} = 0, \quad (2.2)$$

přičemž $n_{Si_3N_4} = 2,01 \pm 0,02$ je index lomu (pro 514 nm) nitridu (určeno elipsometricky), $n_{SiO_2} = 1,47$ je index lomu (pro 514 nm) čistého oxidu křemičitého (získáno z [18]) a n je index lomu zkoumané směsi, v našem případě popsané rovnicí $n = -6,711 \cdot 10^{-4}Q^3 + 3,848 \cdot 10^{-2}Q^2 + 0,2665Q + 2,0067$, kde Q je průtok kyslíku v sccm (viz 2.11). Proměnné c_{SiO_2} , $c_{Si_3N_4}$ jsou koeficienty poměru daných látek ve směsi a tudíž musí platit rovnice

$$c_{SiO_2} + c_{Si_3N_4} = 1. \quad (2.3)$$



Obrázek 2.11: Závislost indexu lomu (při vlnové délce 514 nm) na průtoku kyslíku komorou $Q(O_2)$ (při konstantním průtoku dusíku $Q(N) = 50$ sccm).

Poměr oxidu byl vyjádřen jako $c_{SiO_2} = 1 - c_{Si_3N_4}$ a vztah byl dosazen do vzorce 2.2. Po vyjádření poměru nitridu $c_{Si_3N_4}$ získáme

$$c_{Si_3N_4} = - \frac{\frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2}}{\frac{n_{Si_3N_4}^2 - n^2}{n_{Si_3N_4}^2 + 2n^2} - \frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2}}. \quad (2.4)$$

Po zjednodušení výsledný vztah vypadá takto:

$$c_{Si_3N_4} = \frac{(n^2 - n_{SiO_2}^2)(n_{Si_3N_4}^2 + 2n^2)}{3n^2(n_{Si_3N_4}^2 - n_{SiO_2}^2)}. \quad (2.5)$$

V tuto chvíli již jen dosadíme známé hodnoty indexů lomu (pro shodnou vlnovou délku světla) do pravé strany rovnice 2.5 a získáme poměr zastoupení nitridu ve zkoumané vrstvě SiO_xN_y s indexem lomu n .

Doplňkem vypočteného poměru nitridu $c_{Si_3N_4}$ ku jedné byl zjištěn poměr oxidu (viz 2.3).

Tímto byl zjištěn pouze poměr látek SiO_2 a Si_3N_4 , poměr kyslíku (koeficient x) a dusíku (koeficient z) byl zjištěn následujícími úvahami. Předpokládáme při tom, že Si_3N_4 lze napsat také jako $SiN_{4/3}$. Pro přehlednější zápis zavedme, že $a = c_{SiO_2}$ a $b = c_{Si_3N_4}$, tudíž ze vzorce 2.3 je $a + b = 1$. Vrstva je tvořena následujícím poměrem látek.

$$a \cdot SiO_2 + b \cdot SiN_{\frac{4}{3}} = SiO_xN_y \quad (2.6)$$

$$Si_{a+b}O_{2a}N_{\frac{4b}{3}} = SiO_xN_y \quad (2.7)$$

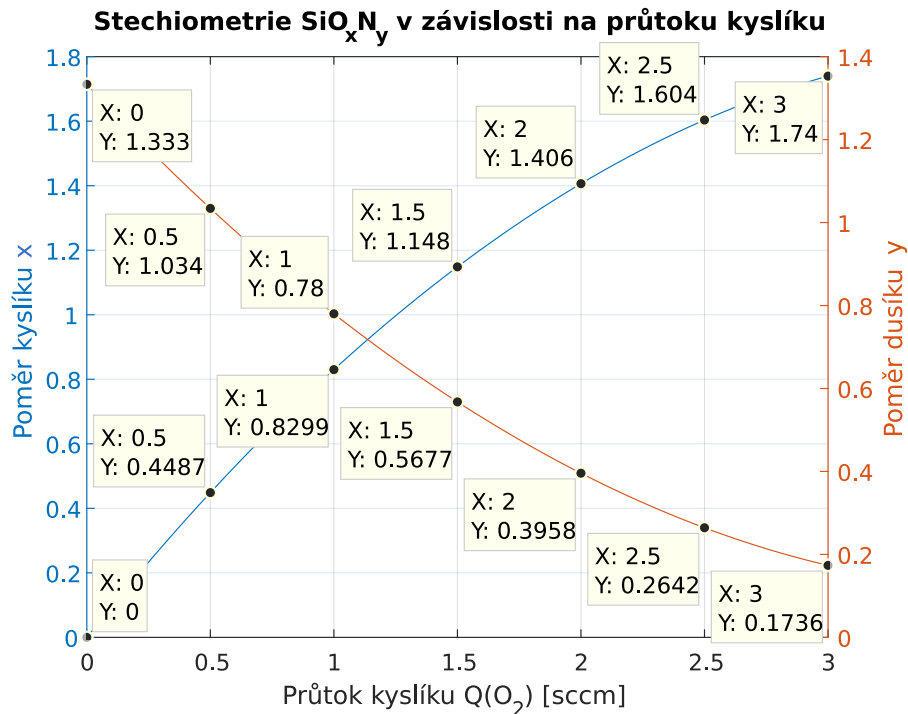
$$Si_1O_{2a}N_{\frac{4b}{3}} = SiO_xN_y \quad (2.8)$$

Pro poměry kyslíku x a dusíku y tedy vyplývá:

$$x = 2 \cdot c_{SiO_2} \quad (2.9)$$

$$y = \frac{4}{3} \cdot c_{Si_3N_4} \quad (2.10)$$

Výsledné závislosti poměru N a O na průtoku kyslíku jsou shrnuty v grafu 2.12. Výsledky jsou sepsané i v tabulce použitých vzorků v 2.5.



Obrázek 2.12: Závislost poměru kyslíku x a dusíku y ve SiO_xN_y vrstvě na průtoku kyslíku komorou Q_{O_2} v průběhu deponace.

2.4 Způsob měření a vyhodnocení

K analýze tenkých vrstev byla použita metoda excitace a sondování v konfiguraci na odraz, která byla nastíněna v kapitole 1.1 a jejíž detaily uspořádání a parametrů měření byly představeny v kapitole 2.1.

K ovládání některých optických a mechanických přístrojů (detekční systémy, motorizované posuvníky) sloužily jak originální softwary, tak zároveň již dříve vytvořené MATLAB skripty, zaštiťující komunikaci s aparaturou.

Před samotným měřením bylo zapotřebí provést několik důležitých kroků, které zajišťovaly správnost měření a přispívaly ke zvýšení SNR, tj. ke kvalitě vyhodnocovaného signálu. Popis těchto kroků je spíše doplňující informací, která může pomoci následovníkům tohoto konkrétního experimentu. Z těchto důvodů je celý popis kroků umístěn do přílohy na konci této diplomové práce.

Vyhodnocení probíhalo v prostředí MATLAB, kde byla k tomuto účelu v rámci této diplomové práce vytvořena sada skriptů a funkcí.

3 Popis výsledků

Studium tenkých SiO_xN_y vrstev bylo založeno na fs sonaru využívající metodu excitace a sondování ultrakrátkými laserovými pulzy, během níž byla měřena změna odrazivosti od zkoumaných vzorků.

Uskutečněné experimenty jsou rozděleny dle charakteru sondovacího pulzu do dvou podkapitol. O sonaru s kvazimonochromatickým sondovacím pulzem při detekci vyváženými fotodiodami pojednává podkapitola 3.2. Výsledky měření vícebarevnými pulzy, kdy byl k detekci použit spektrograf, shrnuje podkapitola 3.3.

Nejprve však bude první podkapitola (3.1) věnována samotné počáteční úpravě naměřených dat. Signál $\Delta R/R$ byl zpracováván pomocí MATLAB skriptů, které byly vytvořeny v rámci této diplomové práce. Cílem bylo vytvořit funkční soubor algoritmů, které zadaný soubor s naměřenými daty automaticky zpracují, vytvoří přehledné grafy a zobrazí v příkazovém okně výsledky analýzy.

Poslední kapitola (3.4) je pak věnována modelování dat respektive prokládáním dat funkcí předpokládaného průběhu a odhadování jejich parametrů.

3.1 Počáteční úpravy $\Delta R/R$ signálu

Korekce naměřených dat zahrnovala několik kroků, které vedly k potlačení zašumění, případně k úpravě dat pro snadnější vyhodnocení průběhu signálu $\Delta R/R$.

Vyhlazení naměřeného signálu

Změřený $\Delta R/R$ signál byl zatížen šumem, který snižoval jeho kvalitu. Pro částečné odstranění šumu bylo použito průměrování hodnot. Z tohoto důvodu byl průběh reflektance jedné oblasti na vzorku obvykle měřen několikrát. Zprůměrovaný signál byl poté podle potřeby ještě vyhlazen funkcí *smooth*, která průměruje přes zadaný počet okolních hodnot. Rozsah okolí byl zvolen tak, aby nenastalo zkreslení samotného signálu zejména tvaru oscilací. Obvykle se jednalo o 2 až 4, maximálně 6 hodnot z okolí.

Nalezení nulového času

Nulovým časem je označován okamžik, kdy excitační pulz vniká do povrchu vzorku, kde v krátkém čase proběhne díky opto-termo-akustickým dějům konverze světla v napěťový pulz (akustickou vlnu). V signálu je tento okamžik spojen s prudkou

změnou reflektance. Pro detekci takovýchto prudkých změn byla použita numerická dopředná derivace signálu, jejíž hodnota je přímo úměrná sklonu tečny funkce (resp. sečny mezi body $f(x)$ a $f(x + 1)$) v bodě $f(x)$. Osa časového zpoždění sondovacích pulzů, jejíž nula byla před samotným experimentem určena hledáním výkyvu v signálu (viz příloha), byla srovnána podle nalezeného místa počátku v signálu.

Výběr oblasti pro analýzu oscilací

Signál byl následně zkrácen o úsek ohraničený časem $t \approx 7$ ps. Odstraněná část zahrnovala oblast před „nulou“, kde sondovací pulz předbíhal excitační, dále prudký nástup signálu v „nule“ a následné oscilace z povrchové Ti vrstvy, která nebyla předmětem analýzy a sloužila ke generaci akustické vlny.

Odstranění exponenciální tendence

Poté byla zbývající část signálu proložena exponenciální funkcí druhého řádu s tvarem

$$f(t) = a_1 \exp(k_1 t) + a_2 \exp(k_2 t). \quad (3.1)$$

Funkce byla následně od signálu odečtena, čímž byl potlačen klesající termální efekt.

Rozdělení signálu na oblasti – vrstva, substrát

Přechod akustické vlny z vrstvy SiO_xN_y do substrátu Si je doprovázen náhlou změnou signálu v křemíkové oscilace, které mají mnohdy několikrát vyšší amplitudu než oscilace ve vrstvě. Tento přechod byl nalezen opět s využitím druhé derivace. V čase přechodu byl signál rozdělen na dvě části – signál z SiO_xN_y a signál (převážně) z Si.

Analýza Brillouinových oscilací

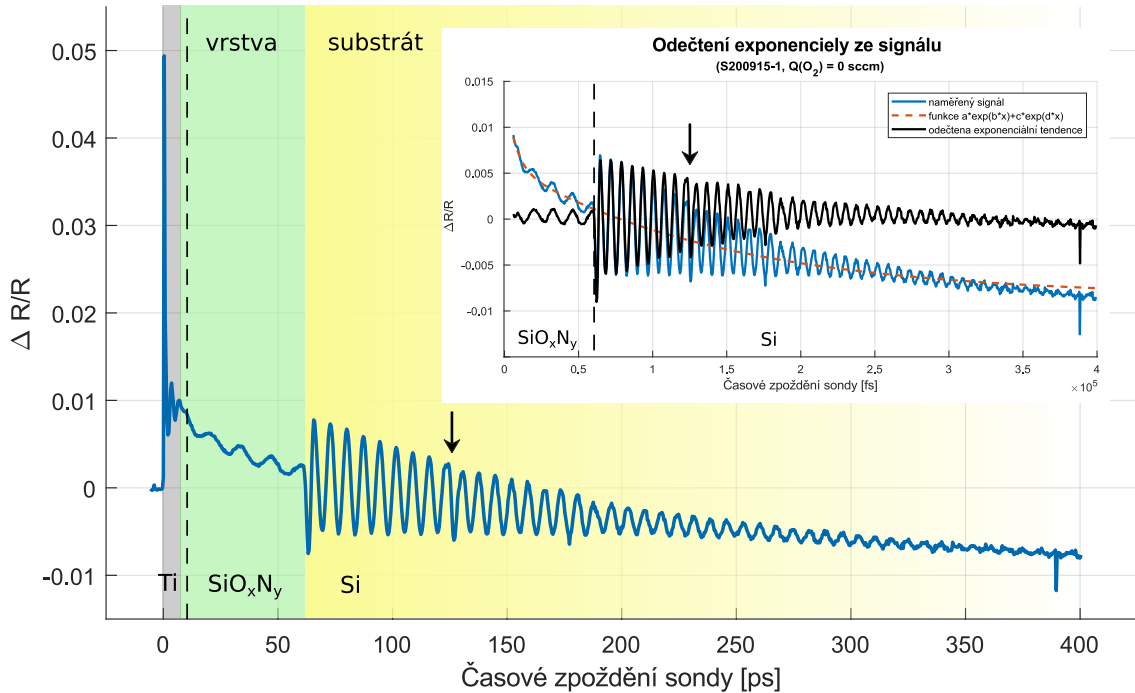
Na takto upravených částech signálu byla provedena analýza Brillouinových oscilací s využitím rychlé Fourierovy transformace (FFT). Signál byl pomocí FFT převeden z časové do frekvenční domény. Diskrétní hodnoty frekvenčního spektra byly následně proloženy v MATLAB předdefinovanou funkcí *interp*, která je založena na interpolační metodě a prokládá data vhodnou hladkou funkcí. Frekvence nejvyššího vrcholu této nafitované funkce byla odhadovaná frekvencí oscilací signálu.

3.1.1 Ukázka naměřeného signálu a provedených úprav

Na obrázku 3.1 je znázorněn naměřený signál s popisky jakému materiálu přísluší dané oscilace. V pravém horním rohu je pak naznačeno odečtení exponenciální tendence ze signálu.

Naměřený signál má velice podobný charakter jako spodní křivka na obrázku 1.4. V čase $t = 0$ excitační pulz vniká do slabé vrstvy titanu a díky tepelné roztažnosti a opto-elektronickým efektům se vytvoří rovnoměrné napětí, které pak v

Úprava naměřených dat



Obrázek 3.1: Příklad naměřené reflektanční odezvy. Barevně jsou odděleny materiály způsobující danou oscilaci. Čárkovaně je vyznačeno odříznutí signálu, v grafu vpravo nahoře pak odečtení proložené exponenciální funkce

podobě akustického pulzu putuje kolmo od povrchu hlouběji do materiálu. Tato opto-akustická přeměna je doprovázena prudkou změnou reflektance vzorku, tzn. prudkým skokem v signálu. Tento okamžik se obecně považuje za čas „nula“ $t = 0$, právě v tento moment je optická dráha excitačního pulzu přesně rovna dráze pulzu sondovacího. Postupné chladnutí excitací zahřátého povrchu je doprovázeno exponenciálním klesáním změn reflektance od exponované oblasti. Zákmity, které jsou v signálu patrné v prvních přibližně 10 ps, jsou kombinací Brillouinových oscilací vyvolaných v tenké Ti vrstvě a echa od rozhraní Ti-vrstva. V časech okolo 60 ps (čas t_{Si}) dosáhla vlna křemíkového substrátu. Část se odrazila od rozhraní a putuje k povrchu, její návrat se v signálu projeví echem od Si (na obrázku 3.1 předpokládané echo vyznačeno šipkou)¹. Druhá část proniká do substrátu a vyvolává Brillouinovy oscilace s periodou popsanou vztahem 1.8. Oscilace zde narozdíl od SiO_xN_y vrstvy rychle doznívají kvůli útlumu světla v křemíku.

¹Při vhodném naladění sondovacího svazku, malém zašumění signálu a dostatečně dlouhém snímání může být v signálu patrné vyšší echo. Např. druhé echo se bude nacházet v čase $t = 4t_{Si}$ a bude spojeno s druhým odrazem akustické vlny od substrátu.

3.2 Sonar s monochromatickými sondovacími pulzy

V začátcích experimentů s femtosekundovým sonarem v rámci laboratoří TOPTEC bylo sondování realizováno monochromatickým respektive kvazi-monochromatickým laserovým zářením². Tyto experimenty se vyznačovaly „jednodušším“ způsobem detekce, kdy nebylo nutné při detekování rozlišovat vlnovou délku dopadajícího světla a stačilo snímat pouze jeho optickou intenzitu. K tomu stačil pár vyvážených fotodiod, přičemž jedna fotodioda zaznamenávala dopad referenčního svazku – část sondovacího svazku, která byla děličem svazku oddělena dříve než dopadl na vzorek a druhá fotodioda snímala reflektanci sondovacího svazku od vzorku.

Nejprve bylo experimentálně navázáno na práci J. Kendíka [20], který pracoval na tomto konkrétním experimentu dříve v rámci své bakalářské práce. Bylo využito již sestavené uspořádání s NOPA systémem a bylo na něm provedeno úvodní otestování chování fs sonaru. Následně se přešlo ke zkoumání vlivu vlnové délky sondovacího svazku na signál $\Delta R/R$, které je shrnuto v kapitole 3.2.1. Později bylo experimentální uspořádání přestavěno do konfigurace $\lambda - SHG$ (viz 2.1.2) a bylo provedeno poziční měření jednoho vzorku (v sekci 3.2.2), testování vlivu intenzity sondování (v sekci 3.2.3) a zkoumání tvaru odezvy při sondování místa vzorku s chybějící titanovou vrstvou 3.2.4.

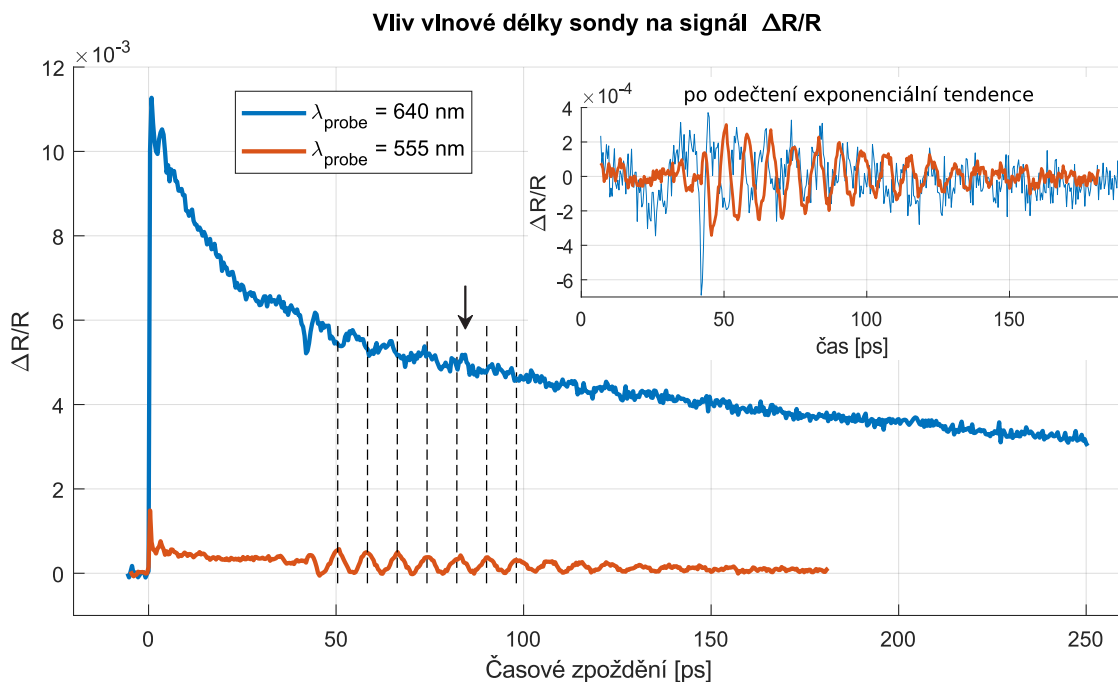
3.2.1 Vliv vlnové délky sondovacích svazků

Tyto úvodní experimenty probíhaly v konfiguraci $\lambda - NOPA$, všechny detaily uspořádání shrnuje podkapitola 2.1.1. Byly otestovány dvě vlnové délky sondovacích pulzů – $\lambda_{probe} = 555$ nm a $\lambda_{probe} = 640$ nm – a byl zkoumán rozdíl v reflektančních odezvách $\Delta R/R$. Testování probíhalo na vzorku s vrstvou $SiO_{1,32}N_{0,45}$ (označení S210212-1 v tabulce 2.5). Měření probíhala při shodných parametrech, lišila se pouze vlnová délka sondovacích pulzů. Průběhy změn reflektance jsou zachyceny v grafu 3.2 – $\lambda_{probe} = 555$ nm červeně a $\lambda_{probe} = 640$ nm modře.

Obecný charakter signálů je popsán výše (v podkapitole 3.1). Čas příchodu do substrátu je zde přibližně $t_{Si} \approx 40$ ps. Poznamenejme, že šíření akustické vlny vrstvou SiO_xN_y i zde vyvolává Brillouinovy oscilace v rozmezí časů $t \approx 10$ ps až t_{Si} (a dále kvůli zpětným odrazům). Vrstva je však příliš slabá (323 nm) vzhledem k dlouhé periodě oscilací. Do časové oblasti ≈ 10 až 40 ps se vtěsňuje zhruba jedna perioda, a ta je z důvodu malé kvality signálu a malé amplitudy těžko rozpoznatelná.

Signály $\Delta R/R$ při různých barvách sondovacích pulzů mají podobný charakter, avšak jsou zde patrné značné rozdíly. Zřejmý rozdíl je ve velikosti skoku v čase „nula“, to souvisí s mírou změny reflektance povrchu vzorku pro danou vlnovou délku svazku. Další rozdíl je patrný v Brillouinových oscilacích Si. Ze vztahu 1.8 vyplývá, že poměr period v křemíku (popř. ve vrstvě) T_{555nm}/T_{640nm} je přímo

²Kvazi-monochromatické, si lze představit jako relativně úzkopásmové záření s centrální vlnovou délkou λ_0 a spektrální šířkou $\Delta\lambda$ maximálně pár desítek nm. Používané ultrakrátké pulzy o délce 20 fs, mají šířku spektra $\Delta\lambda = 23$ nm pro $\lambda_0 = 555$ nm a $\Delta\lambda = 30$ nm pro $\lambda_0 = 640$ nm. Odkážme na část textu 1.1.2.



Obrázek 3.2: Výsledek analýzy vlivu barvy excitace fs sonarového měření na vzorku S210212-1 Ti/SiO_{1,15}N_{0,57}/Si – excitací pulzy dlouhé 200 fs s vlnovou délkou 1028 nm a sondovací 20 fs o 640 nm (resp. 555 nm). Graf vpravo nahoře ukazuje signál bez teplotního vlivu.

úměrný podílu vlnových délek sondovacích svazků $\lambda_{zelená}/\lambda_{cervena}$. Koeficient úměrnosti je pak roven převrácenému podílu indexů lomů materiálu pro dané délky n_{640nm}/n_{555nm} . Obdobným způsobem by se lišila i perioda oscilací SiO_xN_y vrstvy.

Pomocí rychlé Fourierovy transformace (FFT) byla stanovena frekvence oscilací substrátu Si na $f_{555nm} = 125$ GHz (rep. perioda $T_{555nm} = 8,00$ ps) a $f_{640nm} = 103$ GHz (rep. perioda $T_{640nm} = 9,70$ ps). Index lomu substrátu Si byl elipsometricky určen na $n_{555nm} = 4,06$ a $n_{640nm} = 3,86$.

Z těchto získaných parametrů byla dopočtena akustická rychlost v křemíku $v_{555nm} = 8\,558$ m/s a $v_{640nm} = 8\,555$ m/s, což průměrováním dá $v = 8\,557$ m/s.

Oscilace ve vrstvě SiO_xN_y jsou téměř nerozpoznatelné, přesto na nich byla provedena Fourierova analýza. Z frekvenčního spektra byly odečteny následující nejvyšší vrcholy: $f_{555nm} = 55,68$ GHz (rep. perioda $T_{555nm} = 17,96$ ps) a $f_{640nm} = 30,62$ GHz (rep. perioda $T_{640nm} = 32,65$ ps). S použitím vzorce 1.8 jsou získány akustické rychlosti $v_{555nm} = 5874$ m/s a $v_{640nm} = 9227$ m/s. Je zjevné, že alespoň jedna (pravděpodobněji obě) frekvence oscilací byly odečteny se značnou nepřesností, avšak, když se provede zprůměrování $v = 7551$ m/s, není to zcela odchylený výsledek v porovnání s literaturou [35], která uvádí pro materiál SiO_{1,24}N_{0,44} $v = 8342$ m/s (zde zkoumána vrstva SiO_{1,15}N_{0,57}). Přesnému určení doby oscilací se budeme věnovat v dalších podkapitolách – zde šlo pouze o ilustraci obtíží při zpracování dat reflektance tenkých vrstev s tloušťkou okolo 300 nm.

Je patrné, že vlnová délka sondovacích pulzů významně ovlivňuje charakter signálu. Na změnu reflektance se podepisuje kombinace elektronických, tepelných a

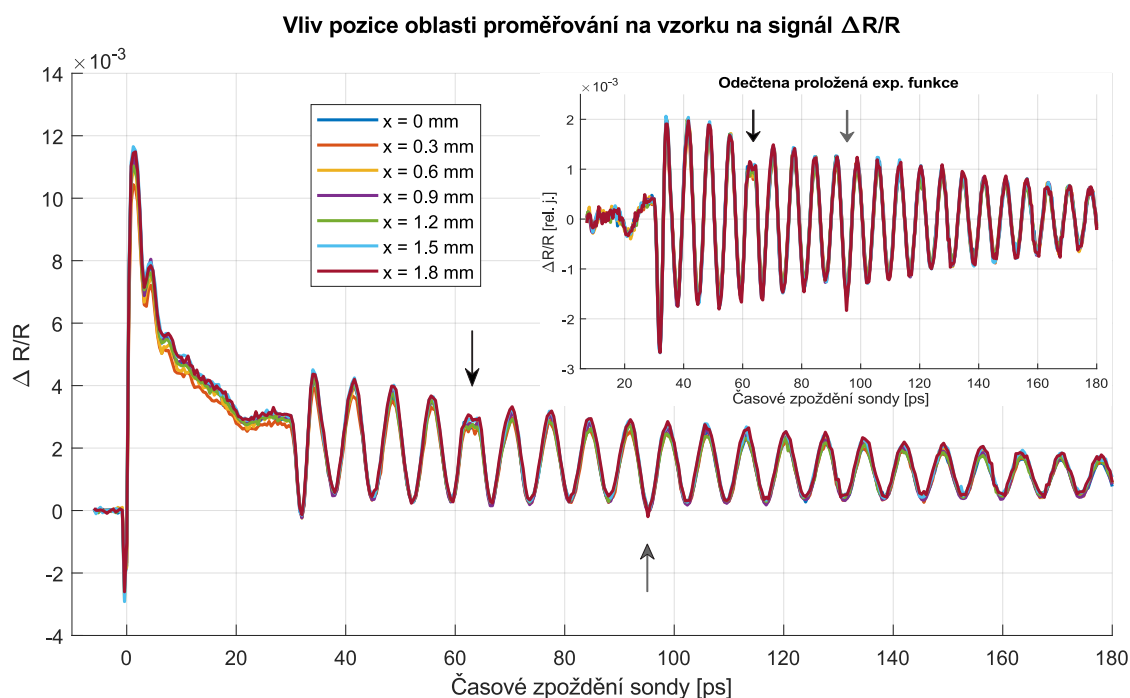
akustických příspěvků, která je pro různé vlnové délky jiná. Detailně o tom pojednávají články [11] a [24].

Co se týče samotného signálu, z hlediska velikosti oscilací vychází lépe sondování na kratší vlnové délce. Na základě toho byla pro další experimenty vlnová délka sondování zkrácena. Experimentální uspořádání bylo upraveno na SHG a pro sondování byly dále využívány laserové pulzy s vlnovou délkou 514 nm. Opakovací frekvence pulzů byla zvýšena na 100 kHz.

Ke kvalitě vyhodnocení přispívá získání parametrů oscilací z více vlnových délek a jejich následné zprůměrování. V pozdějších uspořádáních experimentu (viz kapitola 3.3) bude proto pro sondování využito širokospektrální laserové záření, čímž lze získat komplexnější a přesnější informaci o vrstvách.

3.2.2 Poziční měření

Před rozsáhlejšími analýzami vzorků bylo nutné ověřit, zda se signál $\Delta R/R$ vzorku s homogenní vrstvou nemění v závislosti na místě dopadu excitačního a sondovacího svazku na povrch.



Obrázek 3.3: Analýza vlivu pozice dopadu excitačních a sondovacích měření na signál $\Delta R/R$ v různých místech vzorku. Pump 1028 nm, probe 514 nm (SHG), vzorek S210211-1 s vrstvou $\text{SiO}_{0,23}\text{N}_{1,18}/\text{Si}$. První echo je vyznačeno černou šipkou, šedou šipkou je naznačen čas, kdy akustická vlna po odrazu na substrátu a na povrchu dospěla znovu k substrátu. Vpravo nahoře je signál bez teplotního vlivu.

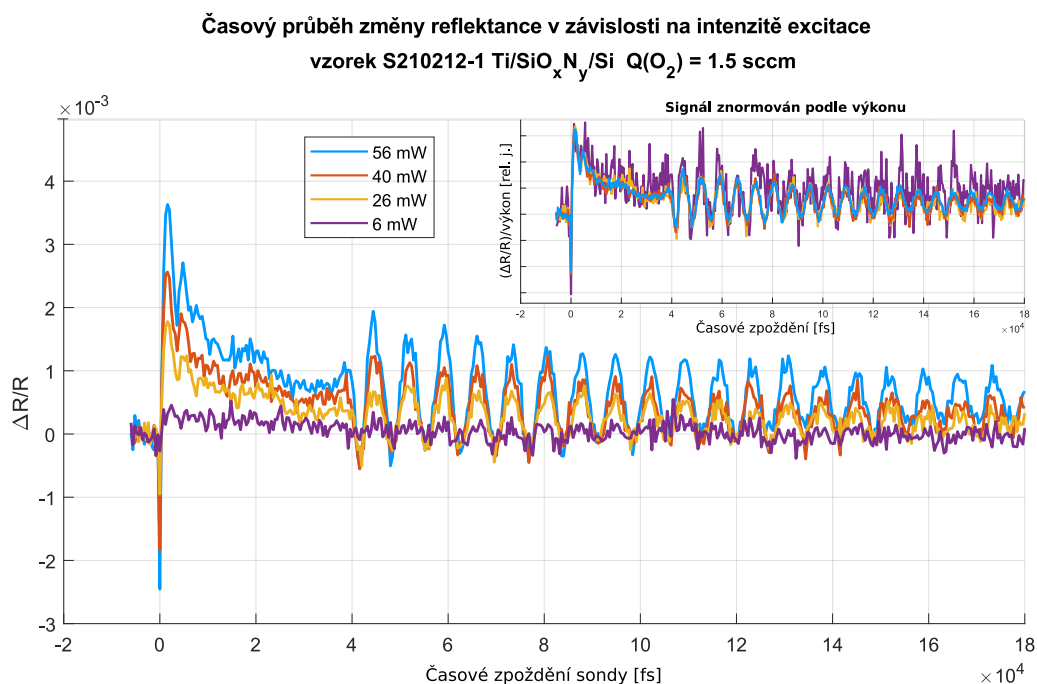
Na vzorku S210211-1 proto bylo provedeno příčné proskenování v horizontálním směru. Při stejných parametrech excitace a sondování byla proměřena oblast o velikosti téměř 2 mm s krokem 0.3 mm, přičemž průměr soustředěného spotu

sondovacího svazku byl $200 \mu\text{m}^3$. Velikost excitačního svazku v místě vzorku byla přibližně určena na 500 nm .⁴ V grafu 3.3 je zachycen výsledek tohoto měření.

Tvar $\Delta R/R$ signálu se pro různé pozice fokusu téměř nemění. Největší změna je patrná ve vzdálenosti $0,3 \text{ mm}$ od počáteční pozice měření, avšak jedná se převážně o sníženou změnu odrazivosti o jednotky procent vyvolávající přibližně konstantní pokles signálu po celé časové ose.

Z analýzy vyplývá, že tvar signálu téměř nezávisí na pozici oblasti snímání. Měřené vrstvy byly homogenně naprášeny ve vakuové komoře za stálé rotace substrátu, tudíž nebylo ani předpokládáno, že by měla vrstva v různých místech jinou tloušťku. To by se na signálu projevilo v různých časech $t(Si)$. Z výsledků plyne, že pokud dojde ke změně tvaru signálu při shodných parametrech měření, bude se v oblasti vyskytovat nějaká vada (např. škráb, bublina, nehomogenita) a nebo o změnu charakteru rozhraní (např. přítomnost zoxidované vrstvy). Může se také s malou pravděpodobností jednat o změnu parametru vrstvy (např. tloušťka, hustota).

3.2.3 Vliv výkonu excitace



Obrázek 3.4: Pump-probe signál pro různé výkony excitace. Pump 1028 nm, probe 514 nm (SHG), vzorek S210212-1 Ti/SiO_{1,15}N_{0,57}/Si Q(O₂) = 1,5 sccm. Vpravo nahoře jsou jednotlivě naměřené signály znormovány podle výkonu excitačních pulzů.

³Měření velikosti svazku probíhalo následovně: Do soustředěné oblasti byla vložena kamera IDS UI-149OLE-M-GL. Z jasného spotu na čipu s využitím informace o velikosti pixelů byl určen vertikální a horizontální průměr svazku, z jejichž průměru bylo určeno FWHM neboli šířka v polovině maxima

⁴Spot excitačního svazku bývá obecně větší než spot svazku sondovacího. Důvodem je snaha o homogenní excitaci vzorku a vyvolání akustické vlny, která je z pohledu sondovacího pulzu rovinná.

Dále byla provedena výkonová analýza, kdy byla zkoumána závislost tvaru signálu na intenzitě excitačního záření. Při zachování opakovací frekvence 100 kHz byla měněna intenzita sondovacích pulzů pomocí skokového ND filtru. Průměrný optický výkon sondovacího svazku byl měřen absorpčním křemíkovým detektorem. Měření probíhalo pro 6,5 až 56 mW optického výkonu. Výsledky shrnuje graf 3.4.

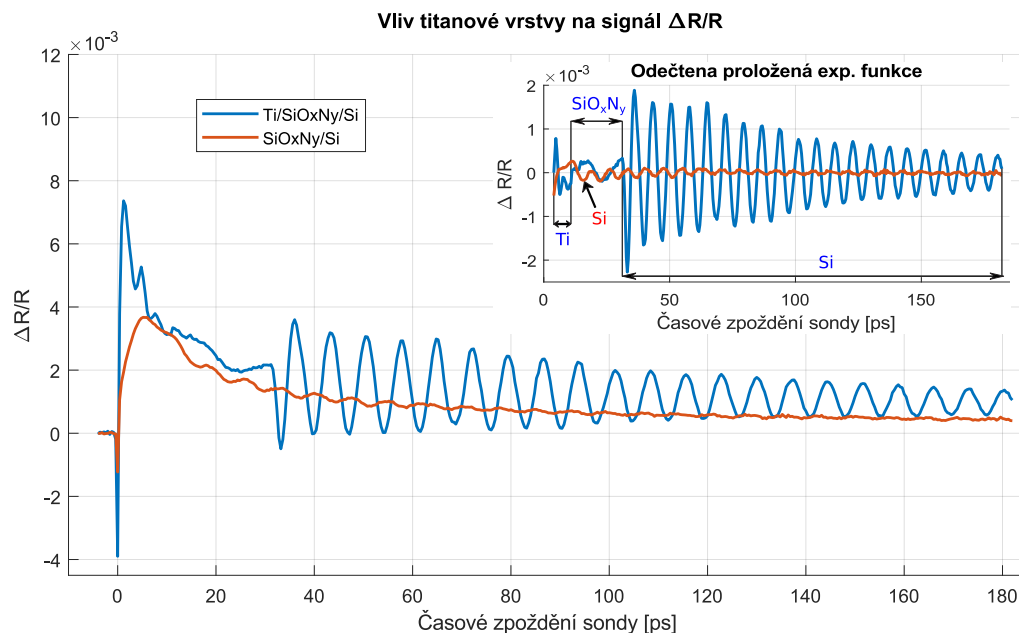
Z analýzy vyplývá, že amplituda signálu byla dle počátečních odhadů přímo úměrná optickému výkonu excitace. Změna tvaru signálu $\Delta R/R$ znormovaného podle výkonu nebyla příliš patrná (malý graf vpravo nahoře 3.4).

Patrný je nárůst šumu s nižším výkonem excitace. Absolutní hodnota šumu je však pro všechny zkoumané výkony podobná. Znormování dat zdůrazní rozdíl SRN jednotlivých signálů

Vzhledem k tomu, že optický výkon nemá vliv na tvar a zároveň SRN stoupalo s vyšším optickým výkonem, byl v následujících experimentech používán výkon nejvyšší.

3.2.4 Vliv Ti vrstvy

Pro doplnění informace bylo provedeno porovnávací měření vlivu povrchové kovové vrstvy vzorku S210211-2 (složení vrstvy $\text{SiO}_{0,65}\text{N}_{0,9}$). K měření byly zvoleny dvě oblasti, které se od sebe lišily pouze přítomností tlusté ≈ 10 nm titanové vrstvy na povrchu. Výsledná změna odrazivosti je zachycena v grafu 3.5 – změna reflektance oblasti bez titanové vrstvy $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ je zachycena červeně a modrý signál přísluší oblasti s titanovou vrstvou $\text{Ti}/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$.



Obrázek 3.5: Změna odrazivosti s ≈ 10 nm vrstvou titanu (modře) a bez ní (červeně). Vzorek S210211-2 se složením vrstvy $\text{SiO}_{0,65}\text{N}_{0,9}$. Excitace na 2028 nm, sondování na 514 nm. Vpravo nahoře jsou popsány materiály z nichž pocházejí nejvýraznější Brillouinovy oscilace vyznačeného úseku.

Z grafu 3.5 je patrný významný rozdíl ve tvaru signálu $\Delta R/R$ pro oblast bez titanové vrstvy oproti obvyklému tvaru signálu z Ti/SiO_xN_y/Si. Exponenciální charakter signálů je podobný, rozdíl nalezneme zejména v Brillouinových oscilacích a v oblasti vniknutí excitační vlny do vzorku $t \in [0; 5]$ ps. V červeném signálu (oblast SiO_{0,65}N_{0,9}/Si) jsou patrné pouze oscilace s malou amplitudou, které začínají v čase $t \approx 5$ ps a jsou postupně tlumeny (jak je dobře patrné v horním grafu). Tyto oscilace mají shodnou periodu jako oscilace modrého signálu, které začínají v čase $t \approx 35$ ps. Tyto Brillouinovy oscilace jsou vyvolány křemíkovým substrátem. V případě SiO_xN_y/Si excitační pulz nejprve vniká do vrstvy SiO_xN_y, se kterou však téměř neinteraguje a pouze jí prochází. Konverze excitačního pulzu v napěťový pulz vzniká až v substrátu, proto se oscilace Si objevují již od počátečního času t_0 . Skok v „nule“, tedy v obou případech měření značí jinou událost – pro modrý signál je to vniknutí excitačního pulzu do Ti vrstvy, pro červený pak vnik do substrátu Si.

3.2.5 Analýza SiO_xN_y vrstev s různým poměrem O a N

Po úvodních experimentech, kdy byl zkoumán vliv různých faktorů na změnu signálu $\Delta R/R$, bylo přistoupeno k analýze vrstev Ti/SiO_xN_y/Si s různým poměrem kyslíku a dusíku.

Vrstvy s tloušťkou do 350 nm

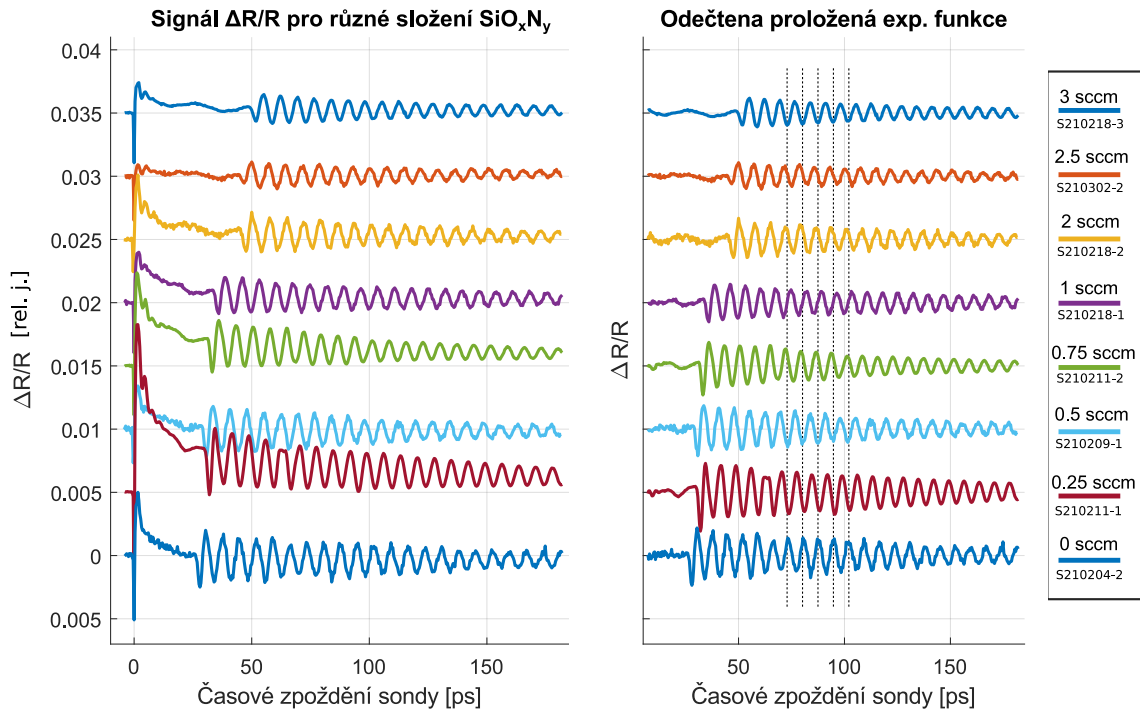
Nejprve byly proměřovány vrstvy jejichž tloušťka se pohybovala od 300 do 370 nm. Naměřený vývoj odrazivosti jednotlivých vzorků je zachycen v levém grafu 3.6, vpravo jsou pak zachyceny Brillouinovy oscilace získané jednotlivým odečtením proložené dvojité exponenciály daným naměřeným signálem.

Jednotlivé signály se liší podobou nástupního signálu, který však může být spojen s kolísavou tloušťkou titanové vrstvy na jednotlivých vzorcích. Její tloušťka je z parametrů deponace odhadována na 11 ± 5 nm.

Dalším rozdílem je čas nástupu akustické vlny do Si substrátu $t(Si)$, který se pohybuje od 26 ps pro vrstvu S210204-2 ($Q(O_2)=0$ sccm, tzn. Si₃N₄) až po 50 ps pro vrstvu S210218-3 ($Q(O_2)=3$ sccm, tj. SiO_{1,74}N_{0,17}). Tento posun souvisí především s tloušťkou samotných vrstev (lze nalézt v tabulce 2.5), ale je také ovlivněn rozdílnou rychlostí podélných akustických vln ve vrstvách.

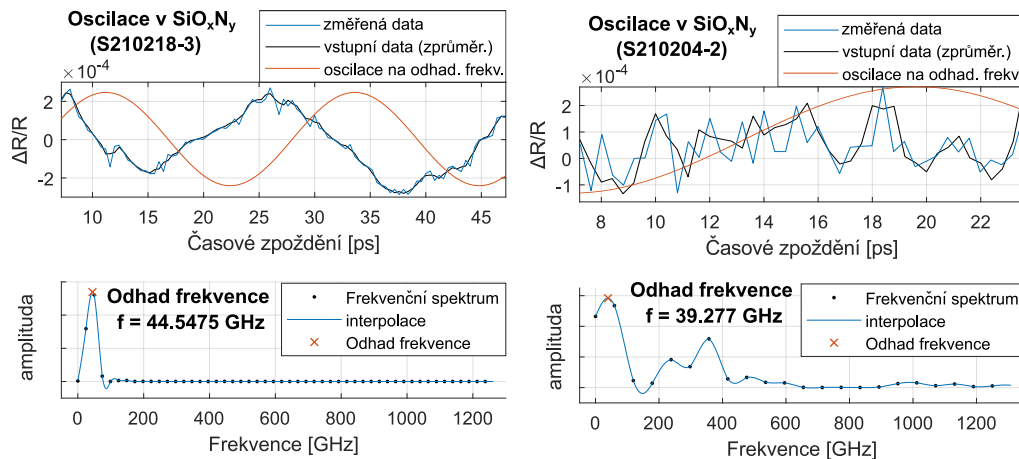
Perioda oscilací v Si je v rámci různých vzorků shodná, jak naznačují pomocné čárkované čáry, neboť parametry, uvedené ve vzorci 1.8, se pro jednotlivé vzorky nemění. Jedná se o vlnovou délku sondování λ_{pump} , akustická rychlost v , index lomu materiálu n a úhel θ svíraný směry dopadu sondovacího a excitačního svazku. Perioda oscilací byla pomocí FFT a zprůměrováním jednotlivých odečtů určena na $T(Si) = 7,20$ ps, což odpovídá frekvenci $f = 138.9$ GHz. Akustická rychlost byla dle vzorce 1.8 vypočtena $v = 8478$ m/s.

Oscilace ve vrstvách SiO_xN_y jsou sice patrné, avšak jejich amplituda není příliš velká a v některých případech ji zcela překrývá šum. Navíc oblast, z níž lze nejlépe oscilace ve vrstvě určit (tj. interval $t \in [7; t(Si)]$ ps), není příliš rozsáhlá pro oscilace s větší periodou. Jak lze pozorovat, jedná se přibližně o jednu periodu v této



Obrázek 3.6: Naměřený $\Delta R/R$ signál pro SiO_xN_y vrstvy různého složení v relativní škále (vlevo), Brillouenovy oscilace získané odečtením proložené exp. funkce (vpravo).

oblasti, což značně komplikuje určení parametrů oscilace. Periodu $T(\text{SiO}_x\text{N}_y)$ tak bylo možné přibližně určit pro vzorky o tloušťce minimálně 330 nm (3 horní křivky v 3.6). Parametry oscilace tenčích vrstev byly odhadnuty s velkou nejistotou, s tím také souvisí odhad rychlosti zvuku, který nelze považovat za příliš věrohodný. Na obrázku 3.7 lze vidět určení frekvence oscilací na základě FFT pro oba případy – správné určení frekvence a obtížně uskutečnitelném odečtu $f(\text{SiO}_x\text{N}_y)$.

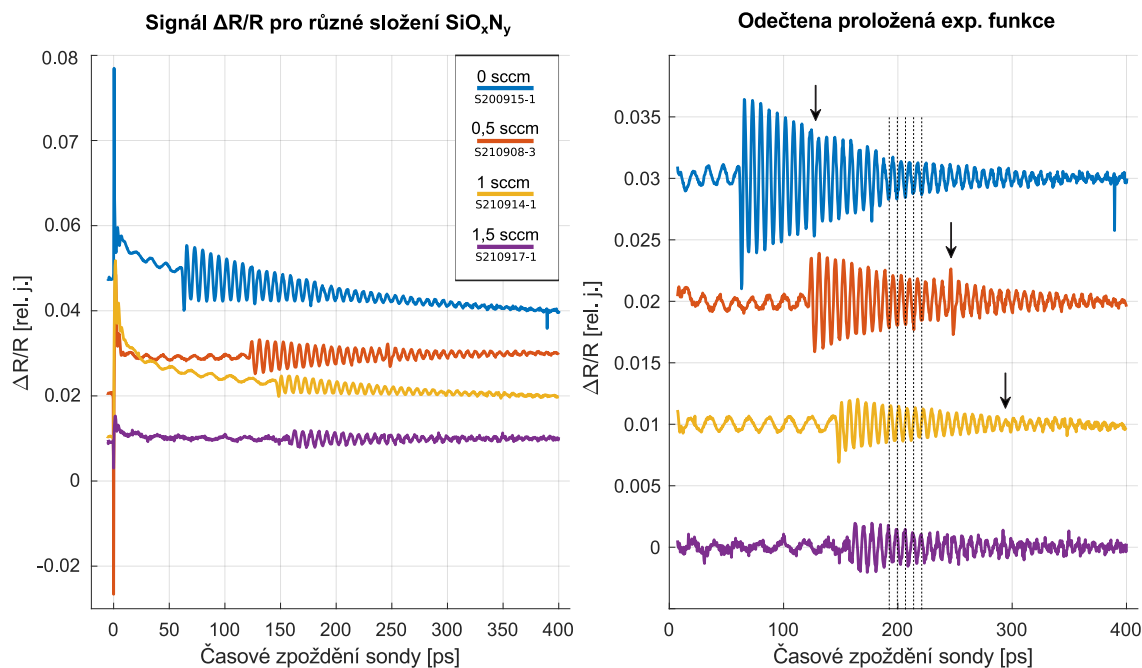


Obrázek 3.7: Rozložení vstupního signálu (nahore černá křivka) pomocí FFT do frekvenčního spektra (dole) a vizuální kontrola správnosti určení $f(\text{SiO}_x\text{N}_y)$ (nahore červená křivka). Správné určení v grafech vlevo a příklad chybného vpravo.

Vrstvy s tloušťkou nad 500 nm

Další sada vzorků Ti/ SiO_xN_y /Si obsahovala Ti vrstvu s tloušťkou 11 nm (u vzorků S210914-1 a S210917-1) nebo 15 nm (u 200915-1 a S210908-3) a SiO_xN_y vrstvu s tloušťkou od 600 do 1300 nm nanesenou při průtoku kyslíku 0 – 1,5 sccm (více v tabulce 2.5).

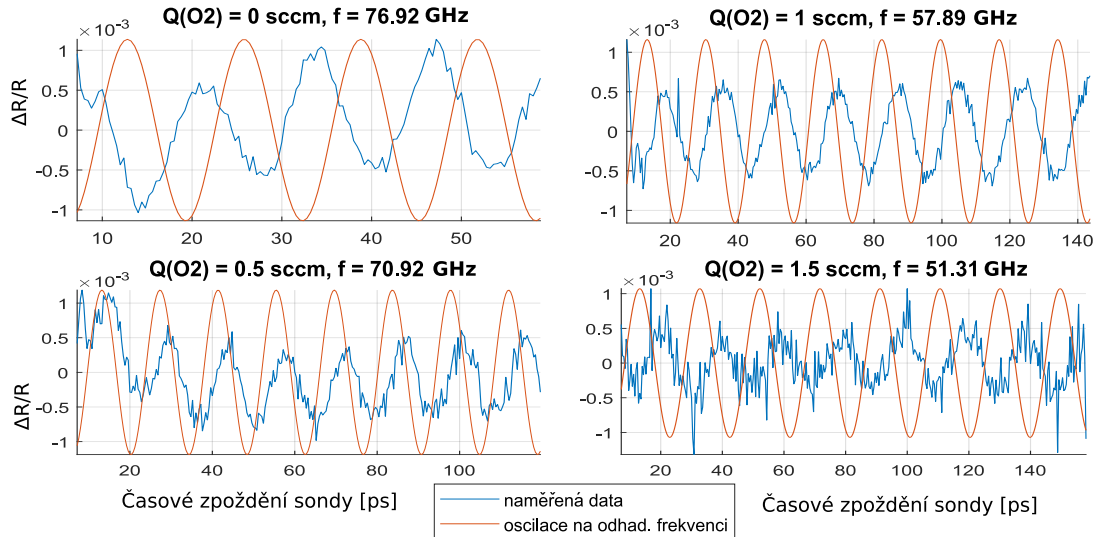
V případě těchto vzorků se již parametry oscilací daly určit lépe. Graf 3.8 zachycuje naměřené signály $\Delta R/R$, vlevo pak vyextrahované Brillouinovy oscilace. Šípkami jsou naznačeny echa v signálech.



Obrázek 3.8: Naměřený $\Delta R/R$ signál pro SiO_xN_y vrstvy různého složení v relativní škále (vlevo), Brillouinovy oscilace získané odečtením proložené exp. funkce (vpravo). Černé šípky poukazují na echa.

Perioda oscilací v Si substrátu je , jako v předchozím případě u tenčích vrstev, shodná pro jednotlivé vzorky. Parametry oscilací v tomto případě byly po zprůměrování určeny na $T(Si) = 7.19$ ps a $f(Si) = 139.1$ GHz. Rychlost zvuku činila $v(Si) = 8\,489$ m/s. Dospělo se k téměř shodným údajům jako v případě tenčích vzorků.

Oscilace SiO_xN_y vrstvy byly určeny s pomocí FFT analýzy. Odhadnutá frekvence pro jednotlivé vzorky a správnost jejího určení je vyznačena v grafech 3.9.



Obrázek 3.9: Naměřený $\Delta R/R$ signál pro SiO_xN_y vrstvy různého složení v relativní škále (vlevo), Brillouinovy oscilace získané odečtením proložené exp. funkce (vpravo). Černé šipky poukazují na echa.

Perioda oscilací pro vrstvy deponované při průtoku kyslíku 0 sccm, 0,5 sccm, 1 sccm a 1,5 sccm byla určena postupně 13.00 ps, 14.10 ps, 17.27 ps, 19.49 ps. Akustická rychlost byla určena na 10 033 m/s, 9 691 m/s, 8 553 m/s, 7 735 m/s.

3.3 Sonar s vícebarevnými sondovacími pulzy

Důvodem změny charakteru sondovacích pulzů, přechod z jednobarevného sondování na širokospektrální, bylo zkoumání vlivu vlnové délky na snímání signálu $\Delta R/R$ a získání detailnější charakteristiky vzorků. Pro takovou změnu bylo nutné přestavět uspořádání experimentu, převážně část spektrální konverze excitačního svazku a systému detekce. Místo BBO krystalu s SHG byl do cesty excitace vložen krystal YAG ve kterém vznikalo širokospektrální laserové záření – superkontinuum. Detekční fotodiody pak byly nahrazeny spektrografem. Parametry měření jsou shrnuty v kapitole 2.1.3.

Sondovací svazek obsahoval kontinuální širokou oblast vlnových délek s rozsahem ≈ 450 nm. Poznamenejme, že spektrum měřené spektrografem úzce závisí na správném naladění vstupního svazku. Úhel, pod kterým svazek vchází do spektrografu, určuje, na jakou pozici CCD čipu spektrografu bude konkrétní vlnová délka dopadat. Pokud je však věnováno úsilí správnému naladění svazku pomocí zrcadel před vstupem do spektrografu (návodný popis ladění v příloze), pak spektrum měřené CCD čipem spektrografu je relevantní. Tvar spektra lze ověřit běžným VIS spektrometrem.

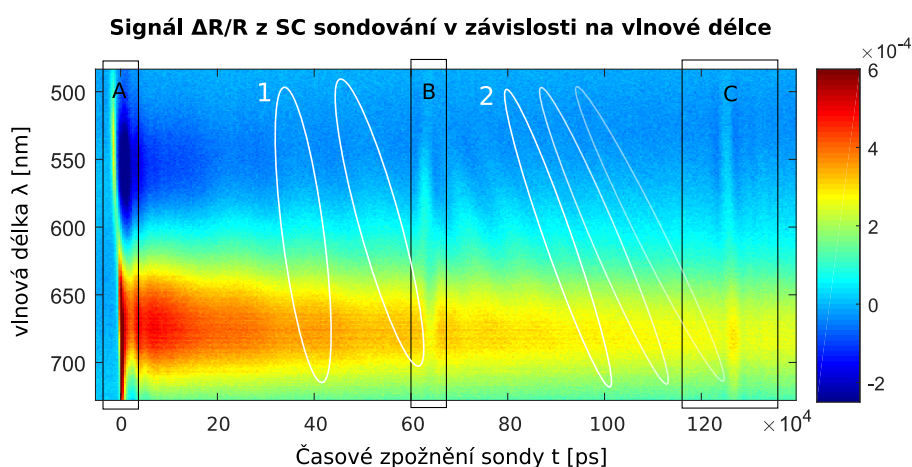
Vzhledem k tomu, že bylo vstupní světlo do svazku rozšířeno kontinuálně na spektrum široké minimálně 550 nm (IR oblast již nebyla vzhledem k nepotřebné informaci zkoumána), intenzita na konkrétní vlnové délce (kromě délky vstupní 1028 nm) byla velice slabá. Při měření jsme se navíc zaměřovali na viditelnou oblast, která byla

samotným okrajem spektrálního rozsahu superkontinua. Intenzita odražených sondovacích pulzů dopadající na CCD čip spektrometru byla velice nízká a proto byly 4 sloupce (příslušící 4 hodnotám λ) sečteny a byla jim přiřazena příslušná vlnová délka. Dále byl průběh změny odrazivosti měřen několikrát (obvykle 8 nebo 16 sad) a jednotlivá měření byla zprůměrována.

Jedno měření se sondováním SC bylo časově velice náročné, jak z hlediska nutnosti přesné justáže svazku, tak z hlediska samotné detekce, která obvykle trvala 6 až 16 hodin.

3.3.1 Charakter $\Delta R/R$ signálu ze spektrografu

Na obrázku 3.10 je znázorněn obecný charakter $\Delta R/R$ signálu při sondování pomocí SC při detekci spektrografem. Jsou zde zároveň vyznačeny důležité oblasti signálu.



Obrázek 3.10: Oblast A – nástup do vzorku a Ti oscilace, B – rozhraní vrstva/substrát ($\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$), C – echo. Bíle vyznačené oscilace 1 – SiO_xN_y , 2 – Si (patrný útlum).

Jmenovitě vniknutí excitační vlny do vzorku a doznívající oscilace titanu na povrchu (A), signál vyvolaný vstupem akustické vlny do substrátu na rozhraní $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ (B) a výskyt echa - příchodu odražené části akustické vlny zpátky k povrchu (C). Všimněme si, že jednotlivé vlnové délky nedopadají na povrch vzorku najednou – patrné je to zejména v oblasti A, kdy spojnice skoků nemá lineární svislý charakter. Tento fakt je způsoben samotnou generací SC sondovacího svazku v YAG krystalu a disperzí na optických komponentech ve dráze svazku předcházející dopadu na vzorek, což způsobí tzv. čerp (rozmítnutí barev) sondovacího svazku.

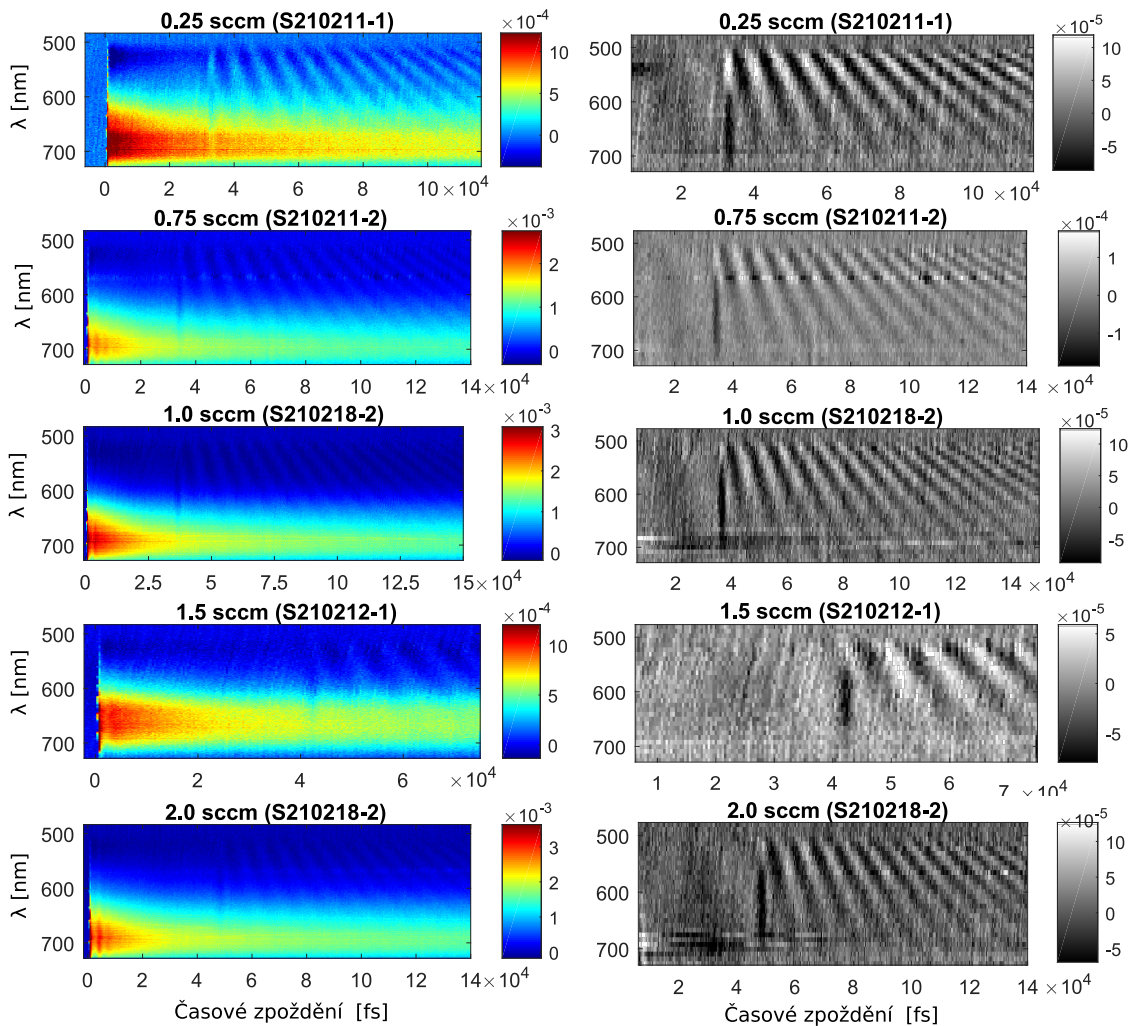
Bílými oválnými oblastmi jsou pak vyznačeny některá maxima oscilací v SiO_xN_y vrstvě (1) a v substrátu Si (2), u nichž je patrné doznívání. Viditelné pruhy (spojnice vrcholů period), se postupně více a více „sklápí“, což je způsobeno rostoucí periodou s vyšší vlnovou délkou (viz také vztah 1.8).

Vodorovná modulace, jak naznačuje modrý a červený horizontální pás, souvisí s charakteristickým průběhem reflektance v závislosti na vlnové délce pro tenkou vrstvu. Stoupání značí konstruktivní interferenci, pokles naopak destruktivní. S vyšší tloušťkou vrstvy je průběh reflektance promodulován více.

3.3.2 Analýza SiO_xN_y vrstev s různým poměrem O a N

Vrstvy s tloušťkou do 350 nm

Na souboru grafů 3.11 jsou vyobrazeny výsledky sondování SC. V levém sloupci se nachází naměřené signály $\Delta R/R$ v závislosti na vlnové délce. Vpravo se pak nachází data po úpravě, která spočívala v odstranění počátku a oscilací z Ti, v odečtení naitované exponenciální funkce z každého řádku a ve zprůměrování 8 řádků, kvůli potlačení zašumění a zvýraznění oscilací.



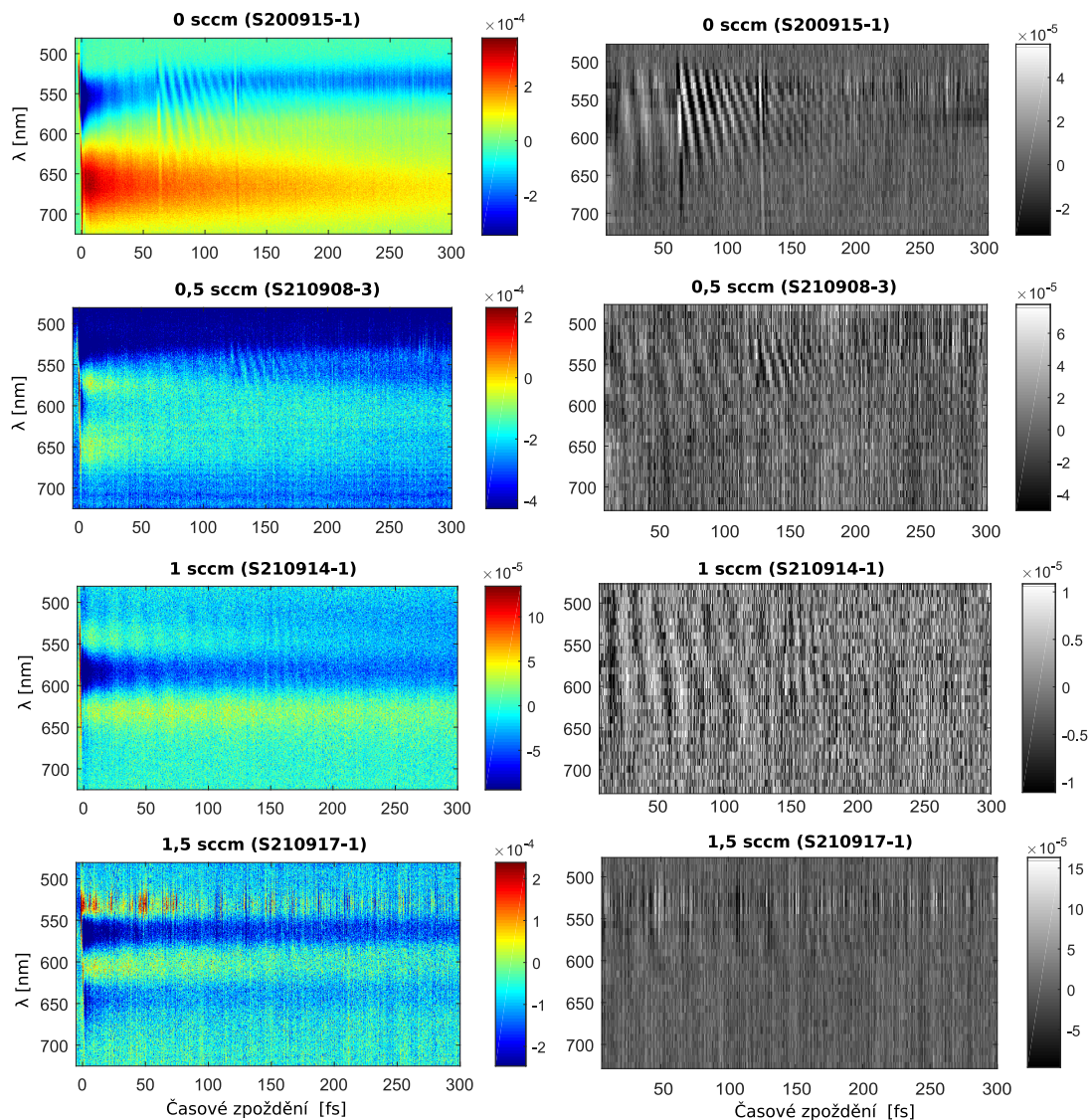
Obrázek 3.11: SC sondování vrstev do 350 nm. Vlevo naměřená data, vpravo upravená data – tzn. odstraněn signál do času $t=6$ ps, odečtena exponenciální tendence a zprůměrováno 8 řádků pro lepší kontrast oscilací.

Vrstvy s tloušťkou nad 500 nm

Sondování širokospektrálními pulzy bylo velice závislé na mnoha vstupních parametrech. Samotná generace superkontinua je značně náchylná na změnu okolních faktorů, ať už se jedná o vstupní svazek nebo o laboratorní podmínky. Proto byly učiněny některé kroky k zajištění stálých podmínek. Ku příkladu zakrytování části

vstupního svazku do YAG krystalu, aby vlivem klimatizace či pohybu výzkumníků okolo nebyl nepatrně ovlivňován směr a pozice svazku. To by se mohlo, vzhledem k dlouhé dráze svazku, silně projevit v detekovaném signálu.

Stále však byl detekovaný $\Delta R/R$ signál u některých měření silně zatížen šumem, jak ukazují spodní grafy 3.12 výsledky sondování vrstev s tloušťkou nad 500 nm. Problém silného zašumění bude cílem dalšího směřování experimentu do budoucna.



Obrázek 3.12: SC sondování vrstev nad 500 nm. Vlevo naměřená data, vpravo upravená data – tzn. odstraněn signál do času $t=6$ ps, odečtena exponenciální tendence a zprůměrováno 8 řádků pro lepší kontrast oscilací.

3.4 Prokládání dat funkcí předpokládaného průběhu

Naměřený signál $\Delta R/R$ ořezaný o počáteční signál v čase do ≈ 10 ps za počátkem a s odečtenou exponenciální tendencí byl následně modelován zjednodušeným empirickým modelem. Reálná normovaná změna reflektance závisela na mnoha parametrech

a zároveň byla výsledkem kombinace odraženého sondovacího pulzu od vícero rázových napěťových vln. Pravdou zůstává, že v jednom časovém úseku byl na jeden sondovací pulz vzorek excitován jen jedním excitačním pulzem, avšak stejně jako světlo, tak i akustické vlny se na rozhraní dvou materiálů částečně odráží a putují materiálem zpět. Na každém rozhraní je tedy přicházející akustická vlna rozdělena na dvě – první proniká do dalšího materiálu a druhá je od rozhraní odražena a šíří se v opačném směru. Takto vzniknou další a další fragmenty vlny, které postupně slábnou s každým odrazem a průchodem materiálem kvůli akustickému útlumu. Výsledná reflektance vzorku je pak interferencí světelných vln (částí sondovacího svazku) odražených od těchto fragmentů prvotní akustické vlny.

V popisu naměřené změny reflektance byl uvažován vliv pouze dvou odrazů, ostatní byly zanedbány, avšak vzhledem k jejich malému příspěvku nebyl takto zjednodušený výpočet signálu $\Delta R/R$ moc vzdálený od reality. Dále byl popis zaměřen pouze na SiO_xN_y vrstvu a substrát. Tenká Ti vrstva, kde docházelo ke konverzi excitačního pulzu na akustickou vlnu nebyla do modelu zahrnuta. Pro zjednodušení bylo uvažováno, že je Ti vrstva nekonečně slabá a signál byl modelován ne od počátku $t = 0$, kdy započala generace rázové vlny, ale v čase pozdějším cca $t = t_{strih} = 7$ ps, kdy byl proces dokončen a dozněly i zákmity signálu z titanu.

Následující funkcí $f(t)$ v 3.2 byl popsán tvar signálu $\Delta R/R$

$$f(t) = f_1(t < t_{int}) + f_2(t \geq t_{int}) + f_3(t_{int} \leq t < 2t_{int}) + f_4(2t_{int} \leq t < 3t_{int}) + f_5(t \geq 3t_{int}), \quad (3.2)$$

přičemž t_{int} je první neznámý parametr udávající čas, kdy akustická vlna dojde od rozhraní Ti- SiO_xN_y k substrátu (k rozhraní SiO_xN_y -Si). Funkce $f(t)$ se skládá z pěti komponent, které popisují příspěvek signálu pro různou pozici akustické vlny. Jednotlivé funkce budou popsány vzápětí.

V následující části jsou funkce f_{1-5} konkretizovány a popsány s využitím Heavisideovy funkce H_1 (jednotkový skok). Neznámé parametry funkcí jsou shrnuty v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Tabulka parametrů modelu popisující $\Delta R/R$ signál

t_{strih}	počáteční čas modelování
t_{int}	čas příchodu akustické vlny k substrátu
A_1	amplituda oscilací v SiO_xN_y vrstvě
T_1	perioda oscilací v SiO_xN_y vrstvě
ϕ_1	počáteční fáze oscilací v SiO_xN_y vrstvě
A_2	amplituda oscilací v Si substrátu
T_2	perioda oscilací v Si substrátu
ϕ_2	počáteční fáze oscilací v Si substrátu
a	akustický koeficient útlumu v Si substrátu
r_1	reflektanční koeficient rozhraní vrstva-substrát (SiO_xN_y -Si)
r_2	reflektanční koeficient rozhraní kov-vrstva (Ti- SiO_xN_y)

Funkce f_1 popisuje průběh změny reflektance při prvotním průchodu právě vytvořené akustické vlny vrstvou SiO_xN_y , přičemž tento příspěvek signálu se vyskytuje

od počátečního času t_{strih} až do chvíle t_{int} , kdy akustická vlna narazí na substrát.

$$f_1(t < t_{int}) = f_1(t) \cdot [H_1(t_{zac}) - H_1(t_{int})] \quad (3.3)$$

$$f_1(t) = A_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_1}t + \phi_1\right) \quad (3.4)$$

Na rozhraní vrstva-substrát s reflektancí r_1 se v čase t_{int} akustická vlna částečně odrazí ($r_1 \cdot 100$ %) a zbytek ($(1-r_1) \cdot 100$ %) vniká do substrátu Si, kde se šíří dále. Tato druhá část vlny, jejíž vyvolaná změna reflektance je popsána funkcí f_2 , se šíří substrátem s postupným útlumem daným koeficientem útlumu a .

$$f_2(t \geq t_{int}) = f_2(t) \cdot [H_1(t_{int})] \quad (3.5)$$

$$f_2(t) = A_2 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_2}t + \phi_2\right) \cdot \exp\left(-\frac{t - t_{int}}{a}\right) \quad (3.6)$$

Odražená část akustické vlny putuje zpátky na povrch (resp. k rozhraní Ti-vrstva) a podílí se na signálu $\Delta R/R$ příspěvkem f_3 po dobu, než dosáhne povrchu, tj. v čase t_{int} až $2t_{int}$. Tato zpětně odražená vlna má charakter vlny v čase od t_{strih} do t_{int} , avšak v opačném časovém pojetí, tzn. jako bychom na ni pohlíželi retrospektivně – nejprve by byla u rozhraní vrstva-substrát, pak by se nacházela kousek před ním atd., až bychom ji nakonec viděli u povrchu. Navíc je „slabší“ (má menší amplitudu) než akustická vlna původní kvůli částečnému odrazu od rozhraní vrstva-substrát. Také změna reflektance má stejný charakter jako signál f_1 , jen má r_1 krát menší amplitudu a vyskytuje se v argumentu sinu reverzní čas.

$$f_3(t_{int} \leq t < 2t_{int}) = f_3(t) \cdot [H_1(t_{int}) - H_1(2t_{int})] \quad (3.7)$$

$$f_3(t) = r_1 \cdot A_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_1}(2t_{int} - t) + \phi_1\right) \quad (3.8)$$

V čase $2t_{int}$ dochází k druhému částečnému odrazu s reflektancí r_2 , tentokrát na povrchu (rozhraní Ti- SiO_xN_y). Funkce f_4 popisuje změnu reflektance vyvolanou šířícím se fragmentem vlny odraženého od povrchu zpátky směrem k substrátu. Má stejný charakter jako funkce f_4 , jen se sníženou amplitudou kvůli prvnímu i tomuto druhému odrazu.

$$f_4(2t_{int} \leq t < 3t_{int}) = f_4(t) \cdot [H_1(2t_{int}) - H_1(3t_{int})] \quad (3.9)$$

$$f_4(t) = r_1 \cdot r_2 \cdot A_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_1}(t - 2t_{int}) + \phi_1\right) \quad (3.10)$$

V čase $3t_{int}$ se fragment vlny dostává znovu k substrátu. Zde se již uvažuje úplné vniknutí vlny do substrátu. Funkce f_5 líčí situaci, kdy tento fragment putuje v substrátu křemíku.

$$f_5(t \geq 3t_{int}) = f_5(t) \cdot [H_1(3t_{int})] \quad (3.11)$$

$$f_5(t) = r_1 \cdot r_2 \cdot A_2 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_2}(t - 3t_{int}) + \phi_2\right) \cdot \exp\left(-\frac{t - 3t_{int}}{a}\right) \quad (3.12)$$

Modelování probíhalo s využitím předdefinované funkce systému MATLAB „fminsearch“. Tato funkce je nadefinována obecně na hledání minima nějaké veličiny (funkce) – v tomto případě kvadrátu diferencí mezi fitovanou funkcí $f(t)$ z 3.2 a naměřeným signálem $\Delta R/R$. Opakovanou změnou volných parametrů v minimalizované funkci je postupně nalezeno minimum funkce.

3.4.1 Odhad parametrů

Pro přesnější nalezení tvaru fitované funkce popisující naměřený signál, tzn. vyvarování se najetí pouhého lokálního minima kvadrátu diferencí od naměřeného signálu, bylo nutné zadat počáteční parametry blízké parametrům hledaným. Proto byl vytvořen soubor funkcí sloužící k odhadu jednotlivých parametrů. Odhad parametrů probíhal následovně.

t_{int} – čas příchodu akustické vlny k substrátu

Vzhledem k tomu, že oscilace Si substrátu byly doprovázeny prudkým nástupem, bylo k určení času nástupu využito druhé numerické derivace signálu. Zderivovaný signál byl následně umocněn čtvrtou mocninou. Nejnižší čas, kdy byl překonán limit $1/6$ z maximálního signálu byl považován za hledaný čas t_{int} .

Signál byl časem t_{int} rozdělen na dvě části – oscilace ve vrstvě a signál ze substrátu. Hodnoty v okolí času t_{int} (hodnoty v přechodové oblasti SiO_xN_y/Ti) byly od částí odstraněny aby neovlivňovaly odhad dalších parametrů.

A_1 a A_2 – amplitudy oscilací

Nejvyšší hodnoty obou částí sloužily jako vstupní hodnoty amplitud A_1 (v části SiO_xN_y) a A_2 (část substrátu).

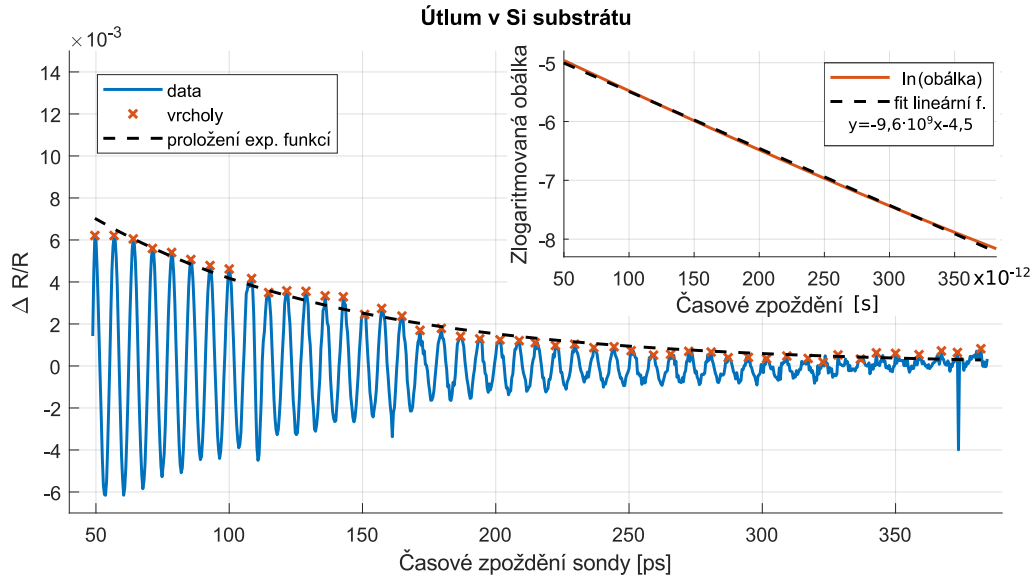
T_1 a T_2 – periody oscilací

Periody oscilací byly získány pomocí FF transformace, přičemž byly analyzovány obě části signálu zvlášť. Z každé části signálu byla vyčtena frekvence s nejvyšší amplitudou, jejíž obrácená hodnota dávala vstupní parametr periody T_1 a T_2 .

a – koeficient útlumu

Koeficient útlumu Si byl zjištěn z obálky dohasínání druhé části signálu, jak je naznačeno na obrázku 3.13.

Vrcholy oscilací byly proloženy exponenciální funkcí. Vykreslení v logaritmické škále dalo této funkci lineární charakter. Směrnice k lineární funkce (obálky, na



Obrázek 3.13: Útlum v substrátu Si. Křížky vyznačené vrcholy a jimi proložená exponenciální funkce. V pravém horním rohu byl na proložené exp. f. aplikován přirozený logaritmus. Ze sklonu výsledné lineární funkce je určen akustický útlum.

kteřou byl aplikován přirozený logaritmus) pak určuje koeficient útlumu následujícím způsobem.

$$a = -\frac{1}{k} = -\frac{1}{-9,6 \cdot 10^9} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ s.} \quad (3.13)$$

ϕ_1 , ϕ_2 , r_1 a r_2 – fáze oscilací a koeficienty odrazivosti rozhraní

Fáze ϕ_1 , ϕ_2 a reflektance r_1 , r_2 nebyly odhadovány a byly pro fitování nastaveny na hodnotu 0.

3.4.2 Průběh a výsledky fitování

Fitování nejprve probíhalo s volnými všemi parametry. Poté byly zafixovány dva parametry pojící se se substrátem Si – perioda oscilací T_2 a akustický útlum a . Jejich hodnota je pro vzorky o různých tloušťkách a složeních vrstev neměnná (při zachování parametrů měření jako λ_{probe} a úhel mezi svazky θ). Těmto parametrům, které nebyly fitovány, byla přiřazena průměrná hodnota daných již známých parametrů získaných z fitování s volnými parametry: $T_2 = 7,194 \text{ ps}$ a $a = 105,3 \text{ ps}$. Ostatní parametry byly volné, tj. měnitelné.

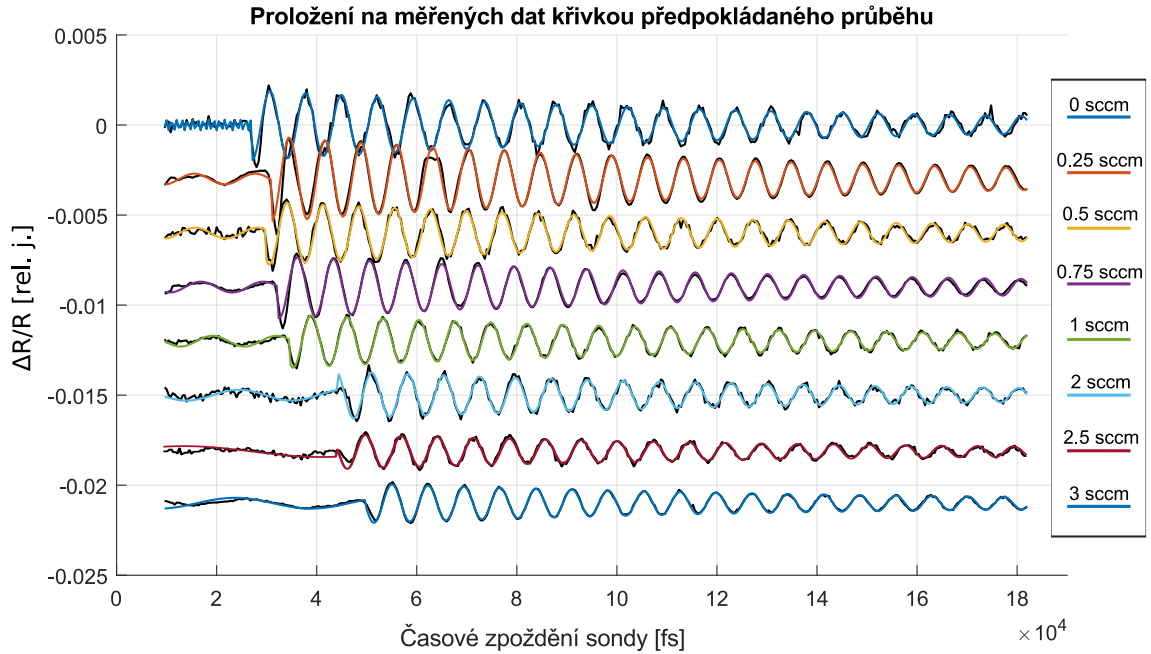
K minimalizaci byla využita funkce „fminsearch“, jejíž vstupem byla meritní funkce (bude přiblížena dále), vektor s počátečními odhady parametrů a parametr určující vykreslování dat. Úkolem „fminsearch“ bylo minimalizovat meritní funkci f_{merit} , respektive hledat parametry popsané v tabulce 3.1 pro meritní funkci takové, aby hodnota f_{merit} byla co nejnižší.

Meritní funkce reprezentovala sumu kvadrátu odchylek a měla tvar:

$$f_{meritni} = \sum (data - f_{odhad})^2, \quad (3.14)$$

f_{odhad} je výše navržená funkce f , popsaná vztahem 3.2. Ta byla v každém cyklu minimalizace volána skrz funkci $f_{meritni}$ a vstupem byly nově navržené parametry z předchozího cyklu.

V grafu 3.14 jsou barevně znázorněny nafitované funkce signálů $\Delta R/R$ jednotlivých vrstev (černé křivky).

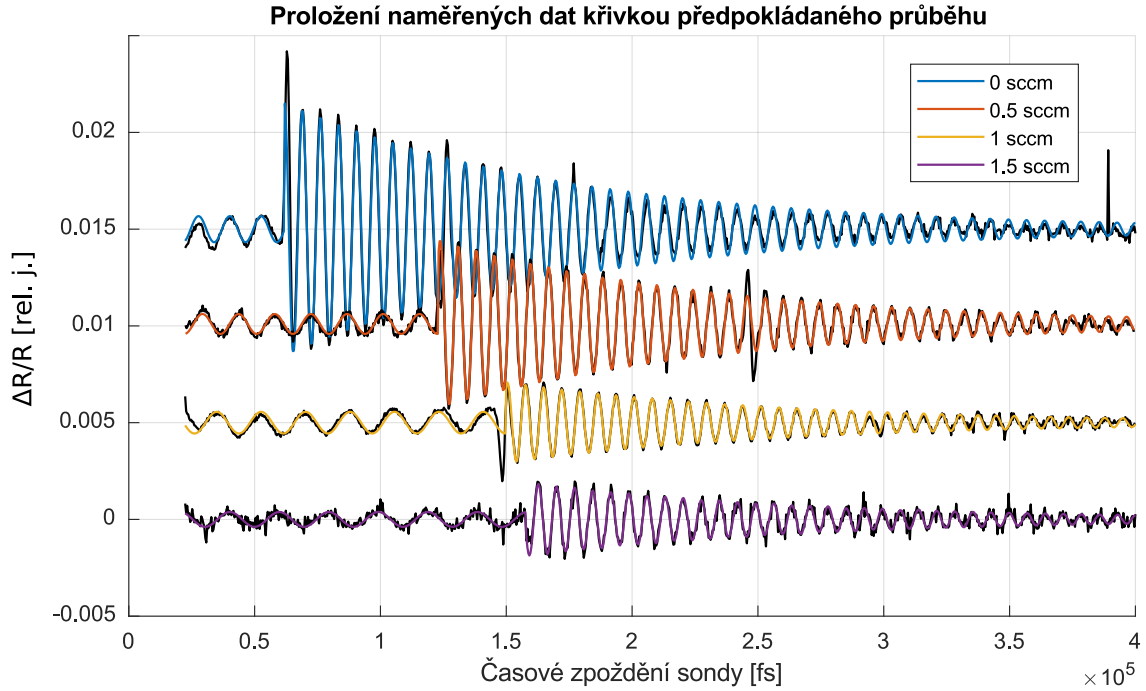


Obrázek 3.14: Výsledky fitování naměřených signálů $\Delta R/R$ vrstev s tloušťkou do 350 nm.

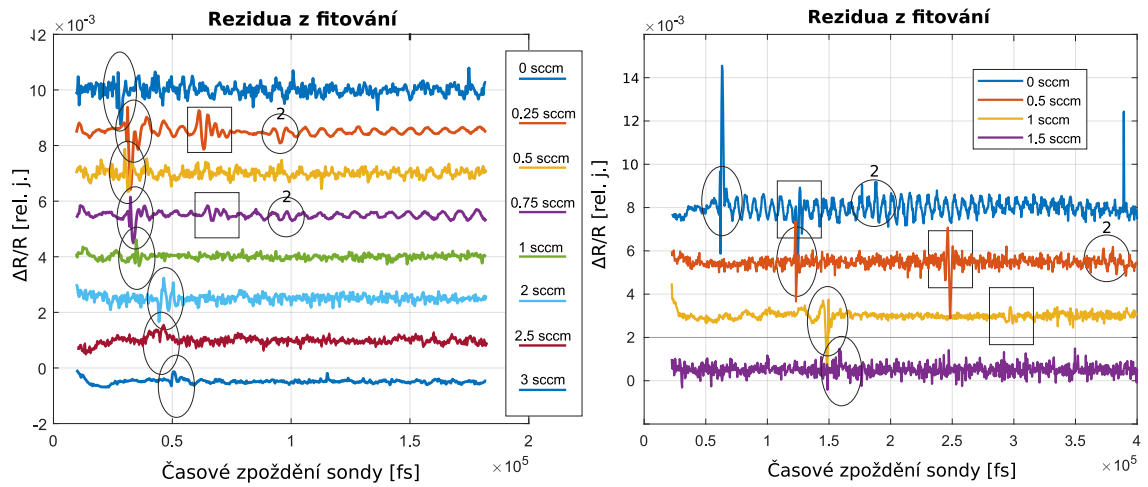
Obdobně jako v předchozím případě jsou v grafu 3.15 vykresleny výsledky fitování pro vzorky s tloušťkou nad 500 nm.

Když byla poté nafitovaná funkce odečtena z naměřených dat, vzešly odchylky od předpokládaného průběhu tzv. *rezidua*. Rezidua zachycuje graf 3.16.

Nejsilnější odchýlení od fitované funkce nastává v místech rozhraní, jejichž zvýraznění bylo hlavním důvodem provedeného fitování. Pokud by vznikla například mezi substrátem a vrstvou zoxidovaná vrstva, mohla by být právě z tvaru signálu na rozhraní rozpoznána. Odhalování mezivrstev na rozhraních bude předmětem dalšího experimentálního studování chování signálu z fs sonaru, k čemuž bude nutné vytvořit další vzorky. Například vzorek, kde na jedné části bude klasická $Ti/SiO_xN_y/Si$ a na druhé jeho části bude účelně vytvořena velmi slabá mezivrstva oxidu křemičitého, tedy struktura $Ti/SiO_xN_y/SiO_2/Si$.



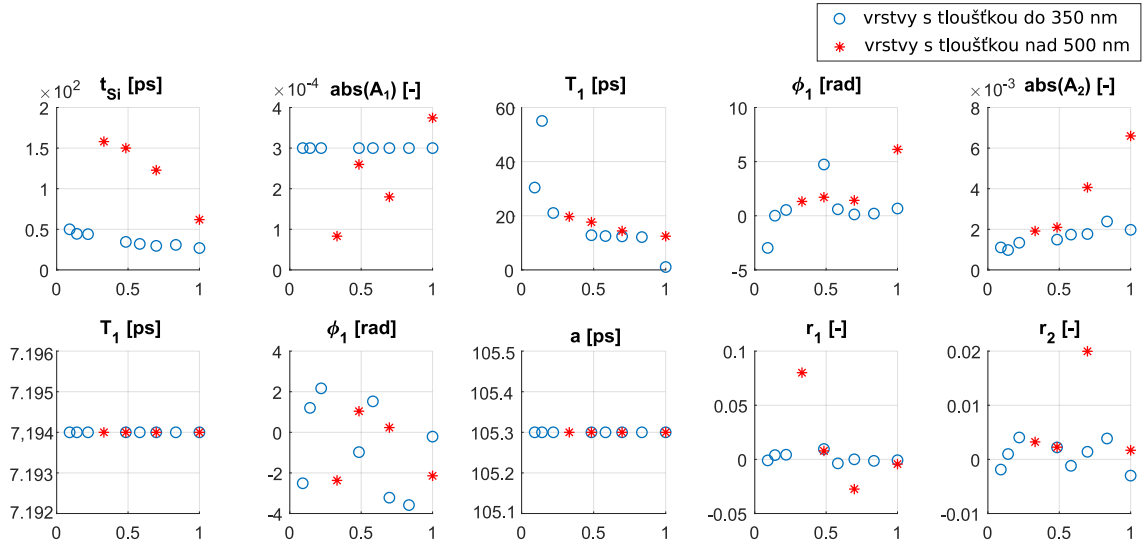
Obrázek 3.15: Výsledky fitování naměřených signálů $\Delta R/R$ vrstev s tloušťkou nad 500 nm.



Obrázek 3.16: Rezidua naměřených dat po odečtu fitované funkce – vrstvy s tloušťkou do 350 nm (vlevo) a nad 500 nm (vpravo). Rozhraní vrstva-substrát (elipsa), echo na povrchu (obdélník), rozhraní vrstva-substrát pro odraženou akust. vlnu jdoucí k povrchu a zpět (obdélník)

3.4.3 Nafitované parametry

Parametry, které byly výsledkem fitovacího procesu, byly vykreslovány v relativním zastoupení nitridu, tzn. v poměru $N_r = y/(x + y)$ získaného z poměrových koeficientů x a y vrstev SiO_xN_y . Jednotlivé výstupní parametry fitování jsou zakresleny v následujících grafech 3.17.



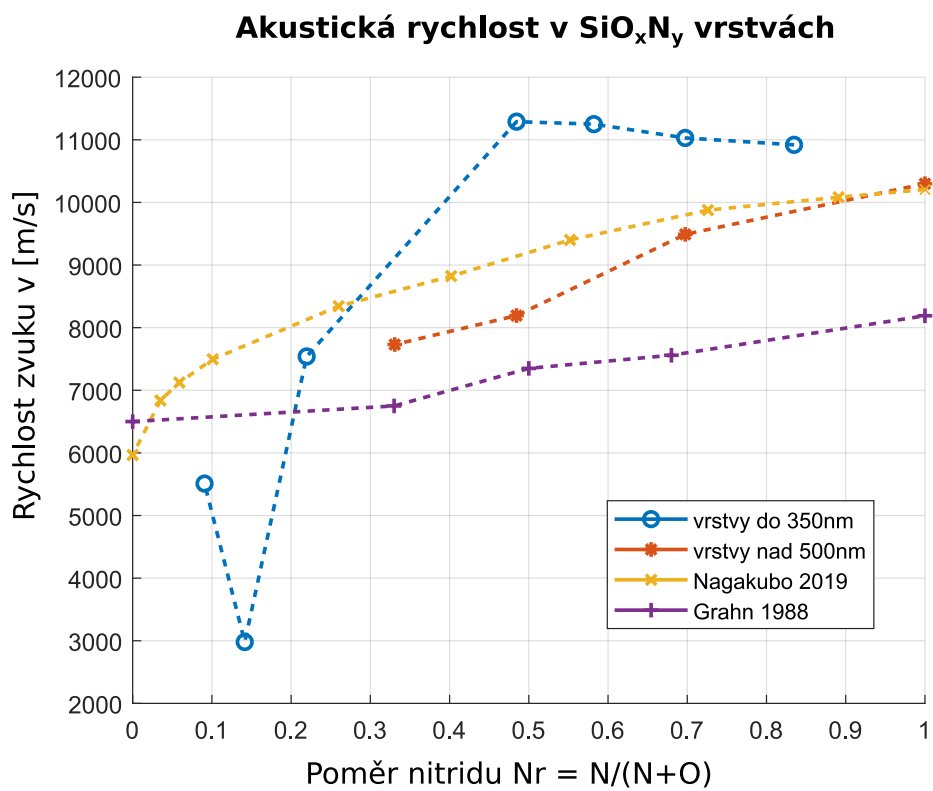
Obrázek 3.17: Výsledné parametry fitování signálu $\Delta R/R$ předdefinovanou funkcí pro SiO_xN_y vrstvy do 350 nm (o), nad 500 nm (*). Závislost je vyjádřena vzhledem k poměru materiálových koeficientů $N_r = y/(x + y)$.

Parametr t_{Si} byl více než na N_r závislý na tloušťce vrstev, byl na ní přímo úměrný. Vzhledem k tomu, že použitá minimalizační funkce *fminsearch* neumožňovala limitovat hodnoty hledaných parametrů, vyšly v některých případech koeficienty r_1 a r_2 záporné. Taktéž amplitudy A_1 a A_2 v některých případech vyšly záporně. Tyto neduhy však mohou být vyváženy znamínkem a velikostí fází θ_1 a θ_2 . Tyto parametry jsou svázány, vyjde-li například záporná intenzita, stejného výsledku lze dosáhnout s kladnou amplitudou a zápornou fází.

Z grafů lze vyčíst určitou stoupající (pro parametr A_2) popřípadě klesající (u T_1) tendenci naitovaných parametrů v závislosti na materiálovém poměru N_r . Amplituda oscilací Si může však být spojena se samotnou SiO_xN_y tloušťkou vrstvy. Ta byla u jednotlivých vzorků různá a zároveň rostla s klesajícím N_r .

3.4.4 Akustická rychlost v SiO_xN_y vrstvách

Z naitovaných period oscilací v SiO_xN_y vrstvách byla vypočtena s využitím vzorce 1.8 akustická rychlost těchto vrstev. Z dat byla vyloučena perioda pro $N_r=0,83$, jedná se o vzorek S210211-1 deponovaný při $Q(O_2) = 0,25$ sccm. Tato perioda byla určena se značnou nepřesností. Výsledky rychlosti zvuku, shrnuté v grafu 3.18, byly porovnány se studiiemi A. Nagakuba [35] a H. T. Grahna [36].



Obrázek 3.18: Výsledky odhadu akustické rychlosti v SiO_xN_y vrstvách. Pro porovnání jsou vyobrazena další studie autorů Nagakubo [35] (žluté x) a Grahn [36] (fialové +).

4 Závěr

V rámci této diplomové práce byly provedeny experimenty nově sestaveného fs sonaru – nástroje pro analýzu tenkých optických vrstev. Byly zkoumány tenké vrstvy SiO_xN_y s různým poměrem kyslíku a dusíku, které byly interně označovány jako tzv. „sionisté”. Jako substrát sloužil křemíkový wafer, na nějž byla pomocí IBS nanesena jedna homogenní SiO_xN_y vrstva (tloušťka v rozmezí 280 až 1500 nm) a tenká povrchová titanová vrstva ($\approx 10\text{--}15$ nm).

K měření byla využita metoda excitace a sondování (tzv. *pump-probe*) s využitím femtosekundových laserových pulzů. Objektem zkoumání byla změna reflektance vzorku v závislosti na pozici excitací vyvolané akustické vlny – signál $\Delta R/R$. Excitace probíhala v NIR oblasti. Sondování zajišťovaly kvazi-monochromatické i širokospektrální pulzy z viditelné oblasti. Postupně se využilo třech typů uspořádání experimentu s různým způsobem konverze vlnové délky sondovacích svazků – NOPA, SGH a SC.

Jednobarevné sondovací pulzy se vyznačovaly, zejména v konfiguraci λ – *SHG*, dobrou stabilitou, vyšší odolností vůči změně okolních vlivů včetně vstupního svazku. Získaný signál nebyl navíc příliš zatížen šumem, což umožňovalo snadné a přesné vyhodnocení. Naopak sondování pomocí SC dávalo informaci o průběhu reflektance pro celou škálu vlnových délek v jednom okamžiku. Takové měření bylo kvůli několikanásobnému průměrování kvůli potlačení šumu časově velmi náročné (trvalo několik hodin). Avšak pokud by se měla dělat tak rozsáhlá analýza pomocí proměnného jednobarevného sondování, časová náročnost celkového měření by byla ještě větší.

Nejprve byly provedeny úvodní testy, při nichž byl zkoumán vliv vlnové délky na kvalitu signálu a kontrast Brillouinových oscilací. K analýze byly využity monochromatické sondovací pulzy, jejichž vlnová délka byla měněna pomocí NOPA. Výsledky ukázaly vhodnost použití nižších vlnových délek pro zkoumaný typ vzorků. Proto také bylo přistoupeno k uspořádání s *SHG*, které nahradilo NOPA systém. Sondování poté probíhalo na 514 nm, tj. vybrané vhodné vlnové délce s vysokou amplitudou optoakustického signálu.

Za sondování úzkopásmovými pulzy na 514 nm bylo provedeno poziční měření, kdy byl vybraný vzorek „proskenován” v sedmi různých místech na povrchu. Z porovnání jednotlivých měření bylo zjištěno, že signály $\Delta R/R$ ze všech oblastí mají shodný charakter. V příštích měřeních pro docílení charakterizace vzorku nebylo nutné vzorek skenovat v různých pozicích a bylo možné se zaměřit pouze na jednu oblast.

Následovala analýza vlivu výkonu excitačních pulzů na signál $\Delta R/R$. Při stálé opakovací frekvenci 100 kHz byl měněn optický výkon v rozsahu 6,5 až 56 mW. Vyplynulo, že „síla“ signálu včetně velikosti amplitudy oscilací je přímo úměrná optickému výkonu. Přičemž relativní standardní směrodatná odchylka s nižším výkonem stoupá. Vzhledem k tomu, že tvar signálu nijak pozorovatelně nezávisel na energii excitačního pulsu, probíhala všechna další měření s vysokou excitační hustotou pro dosažení vysoké amplitudy signálu $\Delta R/R$.

Zkoumán byl také vliv Ti vrstvy na signál fs sonaru. Oblast bez povrchové titanové vrstvy se vyznačovala významně rozdílným charakterem signálu, který zahrnoval zejména Brillouinovy oscilace křemíku po celé časové délce od počátku dále. Tento charakter lze vysvětlit tím, že akustický pulz při nepřítomnosti kovové vrstvy vzniká až v křemíkovém substrátu. Měřený signál byl navíc řádově menší než v oblasti s Ti vrstvou. Bylo tak experimentálně ověřeno, že excitační puls, který proniká Ti vrstvou (cca 20% vstupní energie) ovlivňuje naměřená data jen minimálně a byl v dalších úvahách zanedbán.

Po těchto úvodních testech přišla na řadu samotná analýza $\text{Ti/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ vzorků se zaměřením pozornosti na různý obsah O a N. Při stálé $\lambda_{probe} = 514$ nm byla potvrzena shodnost frekvence Brillouinových oscilací v Si substrátu pro všechny vzorky o různých materiálových poměrech. Parametry Si byly určeny následovně: perioda oscilací při 514 nm $T(Si) = 7,194$ ps, akustická rychlost $v(Si) = 8478$ m/s, koeficient akustického útlumu $a = 105$ ps.

Pro získání bližší informace o rozhraních a zjištění dalších parametrů oscilací bylo přistoupeno k fitování $\Delta R/R$ signálu. K fitování sloužila předem navržená funkce, reprezentující mísení signálů z jednotlivých fragmentů akustické vlny (např. odražených od rozhraní). Z výsledků fitování vyplynulo, že perioda oscilací s vyšším podílem dusíku $N_r = N/(N+O)$ klesá. Dále byla pozorována rostoucí amplituda Si s vyšším podílem N_r . Ta však může také úzce souviset s tloušťkou SiO_xN_y vrstvy, která byla rozdílná pro jednotlivé vzorky a klesala s rostoucím N_r .

V poslední fázi modelování byla z nafitovaných oscilací SiO_xN_y vrstev určena akustická rychlost materiálu vrstvy v závislosti na poměru dusíku N_r . Zjištěné rychlosti se pohybovaly převážně v rozmezí 5 000 až 12 000 m/s pro vrstvy do 350 nm, u nichž nebyla analýza signálu vrstvy snadná, spíše pouze aproximativní. Pro vrstvy s tloušťkou od 500 nm byla akustická rychlost určena přesněji a dosahovala pro $N_r = \{1.00, 0.70, 0.48, 0.33\}$ hodnot (postupně) $v = \{7731, 8193, 9490, 10300\}$ m/s. Pro slabší i silnější vrstvy byla patrná rostoucí tendence s rostoucím N_r , což bylo potvrzeno výsledky podobných studií viz [35] a [36].

Další část analýzy tenkých vrstev zahrnovala sondování širokospektrálními pulzy, které vznikaly pomocí generace SC v krystalu YAG. Spektrografem byl detekován vývoj změny odrazivosti vzorku pro širokou oblast vlnových délek (480 – 725 nm). Byla pozorována příčná pásma, vytvořená shodnými fázemi Brillouinových oscilací, a byl zkoumán jejich vývoj v čase.

Využití SC k sondování dávalo komplexnější informaci o vrstvách, avšak samotná generace SC byla významně závislá na mnoha faktorech. Proto byl měřený signál v některých případech zcela převážený šumem.

V budoucích fázích experimentu by měla být pozornost věnována převážně optimalizaci uspořádání konfigurace $\lambda - SC$. Přiblížení opto-mechanických částí SC generace blíže k oblasti sondování vzorku, by mohlo napomoci k vyšší kvalitě signálu. Malá změna na výstupu do YAG krystalu nevyvolá, vzhledem k menší dráze svazku, tak značnou změnu v oblasti sondování a následné detekce. Dále se vybízí zakomponuje přesnější systém kontroly pozice a směru vycházejícího svazku z krystalu.

V dalších krocích analýzy rozhraní může být zahrnut 4f tvarovač pulzů, kterým lze definovaně modulovat sondovací pulz. Zároveň však bude nutné připravit další sady vzorků, s definovanými (z hlediska tloušťky, materiálového složení a gradientu přechodu) mezivrstvami na rozhraní se substrátem. Tyto vzorky by měly sloužit v počátečních analýz rozhraní jako reference pro správné vyhodnocení neznámé oblasti materiálového přechodu.

Z hlediska zpracování dat budou nadále pokračovat již započaté numerické modelace signálu $\Delta R/R$. Metody konečných prvků (FEM) budou nadále využívány pro simulace fs sonarem generovaných akustických vln. V simulacích optické části fs sonaru pak bude kladen důraz na nalezení vhodných fotoelastických koeficientů.

Bibliografie

1. MUYBRIDGE, E. The science of the horses motions. *Sci Am.* 1878, roč. 39, s. 241.
2. MAIURI M., M. GARAVELLI a G. CERULLO. Ultrafast Spectroscopy: State of the Art and Open Challenges. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2020, roč. 142, č. 1, s. 3–15 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: [10.1021/jacs.9b10533](https://doi.org/10.1021/jacs.9b10533). PMID: 31800225.
3. MALÝ, P. Ultrarychlá optická spektroskopie. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. 1998, roč. 43, č. 2, s. 107–118 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0032-2423. Dostupné z: <http://dml.cz/dmlcz/137537>.
4. PASCHOTTA, R. Time-resolved Spectroscopy. *RP Photonics Encyclopedia*. 2008. Dostupné také z: https://www.rp-photonics.com/time_resolved_spectroscopy.html. [online].
5. RULLIERE, C. et al. *Femtosecond laser pulses*. Springer, 2005.
6. PICKERING, J. D. *Ultrafast Lasers and Optics for Experimentalists*. IOP Publishing, 2021.
7. WEINER, A. *Ultrafast optics*. John Wiley a Sons, 2011.
8. SHAH, J. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*. Springer Science a Business Media, 2013.
9. ABRAHAM, H. a J. LEMOINE. Disparition instantanée du phénomène de Kerr. *Compt. Rend.(Paris)*. 1899, roč. 129, s. 206–208.
10. KOLEV, N. *Sonar systems*. BoD–Books on Demand, 2011.
11. DEVOS, A. Colored ultrafast acoustics: From fundamentals to applications. *Ultrasonics*. 2015, roč. 56, s. 90–97.
12. MATSUDA, O. aj. Fundamentals of picosecond laser ultrasonics. *Ultrasonics*. 2015, roč. 56, s. 3–20.
13. DEVOS, A. aj. High laser wavelength sensitivity of the picosecond ultrasonic response in transparent thin films. *Physical Review B*. 2006, roč. 74, č. 6, s. 064114.
14. RUELLO, P. a V. E. GUSEV. Physical mechanisms of coherent acoustic phonons generation by ultrafast laser action. *Ultrasonics*. 2015, roč. 56, s. 21–35.
15. THOMSEN, C aj. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Physical Review B*. 1986, roč. 34, č. 6, s. 4129.

16. BORN, M. a E. WOLF. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
17. BAŽÍKOVÁ, S. *Femtosekundová laserová spektroskopie diamantu* [online]. 2017 [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/85691>. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky. Vedoucí práce prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.
18. POLYANSKIY, M. N. *Refractive index database* [online] [cit. 2022-11-29]. Dostupné z: <https://refractiveindex.info>. [online].
19. PASCHOTTA, R. Optical Heterodyne Detection. *RP Photonics Encyclopedia* [online]. 2008 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: https://www.rp-photonics.com/optical_heterodyne_detection.html. [online].
20. KENDÍK, J. *Femtosekundový sonar pro studium tenkých vrstev* [online]. 2021 [cit. 2022-02-18]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/nmc9fp/>. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Ústav nových technologií a aplikované informatiky. Vedoucí práce RNDr. Karel Žídek, Ph.D.
21. PESTOV, D. Pulse Compression for Ultrafast Nonlinear Microscopy. 2011. Dostupné z DOI: [10.13140/RG.2.1.1927.9522](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1927.9522). [online].
22. LIGHT CONVERSION. *Optics Toolbox – Gaussian beam propagation* [online] [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: <http://toolbox.lightcon.com/tools/gaussianbeampropagation/>. [online].
23. LIGHT CONVERSION. *PHAROS High Power and Energy Femtosecond Lasers* [online]. © 2019 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <http://lightcon.com/Product/PHAROS.html>. [online].
24. PONTECORVO, E. aj. Visualizing coherent phonon propagation in the 100 GHz range: A broadband picosecond acoustics approach. *Applied Physics Letters*. 2011, roč. 98, č. 1.
25. CONVERSION, Light. *ORPHEUS-N Non-Collinear Optical Parametric Amplifier* [online]. © 2022 [cit. 2022-12-03]. Dostupné z: <https://lightcon.com/datasheet/orpheus-n-non-collinear-opa/>. [online].
26. AJ., DUBIETIS A. Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media (Invited Review). *arXiv preprint arXiv:1706.04356* [online]. 2017 [cit. 2020-03-02]. Dostupné z arXiv: [1706.04356](https://arxiv.org/abs/1706.04356) [physics.optics].
27. TAUCHMANOVÁ, M. *Generace superkontinua ve fotonickém vlákně a objemových materiálech* [online]. 2019 [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/xruam8/>. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Ústav nových technologií a aplikované informatiky. Vedoucí práce RNDr. Karel Žídek, Ph.D.
28. GRIGUTIS, R. aj. Supercontinuum generation and optical damage of sapphire and YAG at high repetition rates. *Optics Letters*. 2020, roč. 45, č. 16.

29. THORLABS. *PDB220A2/M – Free-Space Balanced Photodetector* [online]. [N.d.] [cit. 2020-11-29]. Dostupné z: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=PDB220A2/M>. [online].
30. SPECTRAPRO. *SpectraPro HRS Series: Imaging Spectrographs and Scanning Monochromators* [online]. [N.d.] [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/products/spectrapro-family/spectra-pro-hrs>. [online].
31. OCEAN OPTICS. *LS-1-CAL Series Calibration Light Sources: Installation and Operation Instructions* [online]. [N.d.] [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: <http://materiel-physique.ens-lyon.fr/Logiciels/CD%20N%C2%B0%201%20Logiciels%20ENS%20LYON%202018/Spectrasuite%20c%C3%A9an%20optics/documentation/Light%20Sources/ls1cal.pdf>. [online].
32. NATIONAL INSTRUMENTS. *NI-9234 C Series Sound and Vibration Input Module* [online]. [N.d.] [cit. 2022-09-09]. Dostupné z: <https://www.ni.com/cs-cz/support/model.ni-9234.html>. [online].
33. KANCLÍŘ, V. *Depozice a charakterizace gradientních tenkých vrstev pro optické pokrytí* [online]. 2020 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/h5h3a1/>. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Ústav nových technologií a aplikované informatiky. Vedoucí práce RNDr. Karel Žídek, Ph.D.
34. AJ., SNYDER P. G. Graded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1992, roč. 10, č. 4.
35. NAGAKUBO, A. aj. Zero temperature coefficient of sound velocity in vitreous silicon oxynitride thin films. *Applied Physics Letters*. 2019, roč. 114, č. 25, s. 251905.
36. GRAHN, H. T. aj. Elastic properties of silicon oxynitride films determined by picosecond acoustics. *Applied physics letters*. 1988, roč. 53, č. 23, s. 2281–2283.

Příloha

V příloze naleznete souhrn kroků, které bylo potřeba zajistit před spuštěním měření, a může sloužit jako velmi stručný návod pro badatele, kteří budou v tomto experimentu pokračovat.

Justáž svazku

Primárně musí být laserový svazek dobře najustován na aparaturu, tzn. prochází středem všech irisových clon¹ a zároveň dochází k účinné optické konverzi (např. SHG nebo generace SC), jejíž výsledkem je relativně silný, stabilní a „uhlazený“ (tj. bez difrakčního paternu a bez barevných nesymetrií) výstupní svazek s pozměněnou vlnovou délkou (v případě SHG a NOPA) či spektrálně rozšířený (v případě SC).

Do správné justáže svazku je zahrnuto i srovnání dráhy, které již bylo popsáno v sekci 2.2.3.

Důležitá je také kontrola snímané oblasti na vzorku. Stopa excitačního svazku by měla být větší než stopa svazku sondovacího², ta by měla být centrována do středu excitační stopy. Sladit stopy lze pouhým okem při využití laboratorní kartičky, která převádí IR záření na viditelné. Překrytí excitační a sondovací oblasti lze zjistit postupným zakrýváním svazku rovnou hranou stojánku nebo pomocí kamery citlivé v oblasti blízkého IR záření.

Oblast snímání také musí být zkontrolována, kvůli správnosti vyhodnocení snímaného odrazu. Na osvětleném bodě by nemělo docházet k významnému difúznímu odrazu, který značí, že se zde nachází smítko prachu nebo defekt vrstvy. Zároveň je dobré se přesvědčit, že je osvětlováno místo s tenkou vrstvou titanu.

Komunikace elektroniky

Rovněž musí být zkontrolováno, zda probíhá komunikace mezi elektronikou na laboratorním stole s počítačem. Jde převážně o detekční systém (vážené fotodiody či spektrograf), přerušovač svazku a zpožďovací dráha excitačního svazku. Jako řešení

¹Irisové clony slouží převážně pro zajištění shodného směru procházejícího laserového svazku. Obvykle jsou umístěné na mnoha místech experimentálního uspořádání, čímž lze přesně definovat a zároveň zajistit shodnou dráhu laserového svazku a tím i v tomto ohledu docílit opakovatelnost měření.

²Docílí se tím homogenní excitace pro celou sondovací oblast. Do výsledné reflektance se tedy nebude zrcadlit, že např. v některé části sondovací oblasti byla vyvolána akustická vlna s výrazně menší amplitudou nebo dokonce nebyla vyvolána žádná vlna. Dále se dodržetím tohoto pravidla bude pro sondovací oblast jevit akustická vlna přibližně jako rovinná.

problémů obvykle pomůže restartování příslušného programu nebo pak i samotného počítače. Zároveň je dobré se přesvědčit, zda je přerušovač svazku zapnutý a nastavený na správnou frekvenci.

Ladění signálu na detekční systém

V případě ladění na vázané fotodiody bylo nutné oba svazky, jak referenční, tak odražený od vzorku, navést do středů irisových clon na vstupu fotodiod. Posloužilo k tomu ladění nasměrování zrcadel před fotodiodami. Dále bylo nutné fotodiody tzv. vyvážit, jednalo se o snížení intenzity referenční větve natolik, aby byla srovnatelná s intenzitou zkoumaného signálu, tj. reflektance od vzorku. K ladění útlumu reference byl využit ND (šedý bezbarvý) filtr s příčně proměnnou mírou útlumu světla. Motorizovaným příčným posunem filtru, byl nastaven takový útlum světla, že se intenzity dopadajících záření na obou fotodiodách shodovaly. Vyvážení fotodiod bylo nezbytné ke snížení šumu signálu $\Delta R/R$.

Detekční zařízení při sondování vícebarevným sondovacím svazkem neslo s sebou určité úskalí. Vzorkem odražený sondovací svazek bylo velice obtížné nasměrovat na CCD čip spektrometru, čemuž muselo být před každým měřením nového vzorku či jiného místa na vzorku věnováno značné úsilí. Důvodem těžkostí byla jak značná celková vzdálenost CCD čipu od vzorku, tak úzká štěrbinová na vstupu do spektrografu, jejíž velikost se pohybovala od 200 do 250 μm a na kterou bylo nutné přesně zacílit. Ačkoliv byl v institutu TOPTEC navržen a na míru vyroben držák pro daný typ vzorků, který umožňoval translační pohyb ve třech dimenzích pomocí mikrometrových posuvů a rotační pohyb ve dvou dimenzionálních rovinách za účelem zachování směru odraženého svazku po výměně vzorku, přesto bylo nutné směr svazku ještě doladit. Vychýlení odrazu bylo nejspíše způsobeno tím, že vzorky trpí vnitřním mechanickým napětím ve vrstvě a tenký substrát může být kvůli tomu lehce zohýbaný, což se projeví změnou směru odrazu. Korekce se prováděly pomocí zrcadel umístěných v cestě odraženého svazku bezprostředně před vstupem do spektrometru. Každé zrcadlo mělo minimálně dva rotační stupně volnosti a poslední zrcátko disponovalo navíc třemi stupni volnosti v posunu. Díky takovému množství stupňů volnosti bylo možno svazek na CCD čip zacílit přesně. Nevýhodou však byla již zmíněná časová náročnost justování zrcadel, přičemž jen některý postup ladění konvergoval ke kýženému výsledku. Správně naladění aparatury v dráze od vzorku ke spektrografu se na CCD vyznačovalo relativně hladkým s pozvolna se měnícím tvarem spektra.