



Université de Reims
Champagne-Ardenne

Université J. Dlugosz
de Czeszochowa



THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de L'Université de Reims

Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

Rafal MIEDZINSKI

le 18 Nov 2009

Titre :

« Etude des effets optiques photo-induits dans les métallos-composites et analyse de leurs caractéristiques surfaciques par microscopie à force atomique »

Directeur de thèse : Professeur Jean EBOTHÉ

Directeur de thèse : Professeur Iwan KITYK

JURY

-  Professeur **Jean Ebothé** (Université de Reims Champagne Ardenne)
-  Professeur **Bernard Claudet** (Université de Perpignan)
-  Professeur **Bouchta Saharaoui** (Université d'Angers)
-  Professeur **Iwan Kityk** (Université J. Dlugosz de Czeszochowa)
-  Professeur **Jacek Kasperczyk** (Université J. Dlugosz de Czeszochowa)
-  Professeur **Zygmunt BAK** (Université J. Dlugosz de Czeszochowa)

Directeur de thèse
Examineur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Rapporteur

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Microscopies & d'Etude de Nanostructures de l'Unité / EA n° 3977 de l' Université de Reims Champagne-Ardenne, dirigé par le Professeur Michel Troyon, que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ; et à L'Institut de Physique du Solide de l'Université J. Dlugosz de Czestochowa.

Mes remerciements vont

Aux Professeurs Iwan Kityk et Jean Ebothé, pour m'avoir accordé leur confiance, pour m'avoir suivie et accompagnée durant mon travail et pour leur aide prêtée pour la réalisation de ma thèse. J'ai bien apprécié leur disponibilités, leur précieux conseils et également leur qualités humaines.

Aux membres du jury, qui ont acceptés de juger ce travail.

À Leny Nzoghe Mendome, Richard Drevet et Karim Gacem pour leur aide à surmonter les difficultés expérimentales et leur cordialité.

À Izabela Fuks-Janczarek et Jarek Krasowski pour leur amitié et leur soutien.

À ma femme et ma fille pour leur aide, leur patience et leur compréhension.

À Région Champagne – Ardenne pour m'avoir rendu possible la réalisation de ma thèse au Laboratoire LMEN à Reims grâce à son aide financière.

Table des matières

1. L'introduction.....	3
2. Les matériaux et leur synthèse.....	4
3. L'expérimentation	6
3.1 Travaux de recherche.....	6
3.2 Recherches préliminaires.....	6
3.3 Recherches principales	7
4. Résultats expérimentaux des recherches préliminaires	10
4.1 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-A (50Ω).....	10
4.2 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-B (4Ω).....	12
4.3 Métallo-composites et germe d'or sur la surface ZnO	16
4.4 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-A (50Ω)	18
4.5 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-B (4Ω).....	20
4.6 Analyse des résultats.....	23
5. Résultats expérimentaux pour la recherche principale	25
5.1 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-A (50Ω).....	25
5.2 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-B (4Ω).....	28
5.3 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-A (50Ω)	31
5.4 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-B (4Ω).....	34
5.5 Métallo-composites d'argent sur la surface FTO	37
5.6 Calculs théoriques.....	39
5.7 Analyse des résultats.....	43
6. RÉfÉrence.....	47

1. L'INTRODUCTION

La thèse présente analyse les photo – induits phénomènes optique dans les métallos-composites avec l'utilisation du microscope à force atomique. Le sujet de l'analyse sont les ITO (indium tin oxide), FTO (fluorine tin oxide) et ZnO qui comportent des métallos-composites d'argent et d'or. Les dimensions de ces métallos-composites sont à peu près égales 60 – 80 nm. Les couches d'ITO et de FTO ont de très intéressantes propriétés optique et électrique. Avec ces matériels se construisent des organique diode electro luminescentes [1], des écrans à cristaux liquides et des écrans plasma[2].

Les résultats de ma thèse étes obtenus a partir d'expérimentations menées au sein de deux unités de recherche – au laboratoire de Microscopies & d'Etude Nanostructures, l'Université de Reims Champagne – Ardenne et au laboratoire de l'Institut de Physique du Solide, l'Université J. Dlugosz de Czestochowa. Les couches des matériels interrogés étes irradiées par des impulsions de laser Nd:YAG (longueur d'onde: 532 nm et 1064 nm). Les surfaces modifié étaït analysées par microscopie à force atomique au laboratoire de Microscopies & d'Etude Nanostructures. Dans à les surfaces de matériels certain étaït découvert des structures périodique. Des méthodes production de la structure périodique ont connu et décrit avec utilisent de deux ou plus faisceaux laser [3 – 5] mais la littérature moderne ne décrit pas méthodes production avec une faisceau laser. Pour cette raison, les principaux objectifs du thèse ont :

- Expliquer des production phénomène de la structure périodique dans les métallos-composites matériels comportent d'argent et d'or
- Assigner de dépendance entre de laser longueur d'onde et de caractéristiq surface irradiée
- Assigner de dépendance entre de rénitence du surface, de sorte métallos-composites et de caractéristiq surface irradiée

Ce qui suit est un résumé de la version polonaise.

2. LES MATERIAUX ET LEUR SYNTHÈSE

Les sujets étudiés sont les ITO (indium tin oxide), FTO (fluorine tin oxide) et ZnO qui comportent des métallos-composites d'argent et d'or. Les dimensions de ces métallos-composites sont à peu près égales à 60 – 80 nm. Tous les matériaux ont été préparés à l'Université Kyoto au Japon. La croissance des nanocomposites a été effectuée en utilisant la méthode „seed mediated growth”, décrite dans [6 - 9]. La préparation des échantillons se décompose en deux étapes. Tout d'abord, les substrats se situent dans la solution qui comporte des grains nano - composites de taille ~ 4 nm.

	Or	Argent
Solution 1	18ml H ₂ O	0.6 ml H ₂ O avec:
	0.5ml 0.1M NaBH ₄	0.01M NaBH ₄
	0.5ml 0.01M HAuCl₄	20 ml H ₂ O avec:
	2.0ml 0.01M C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	0.25mM AgNO₃ 0.25mM C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇
Solution 2	0.1ml 0.1M C ₆ H ₈ O ₆	0.1ml 0.1M C ₆ H ₈ O ₆
	0.1ml 0.1M NaOH	0.1ml 1.0M NaOH
	0.5ml 0.01M HAuCl₄	0.5ml 10mM AgNO₃
	18ml 0.1M CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃	18ml 0.1M CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃

Tableau 1. Composition des solutions.

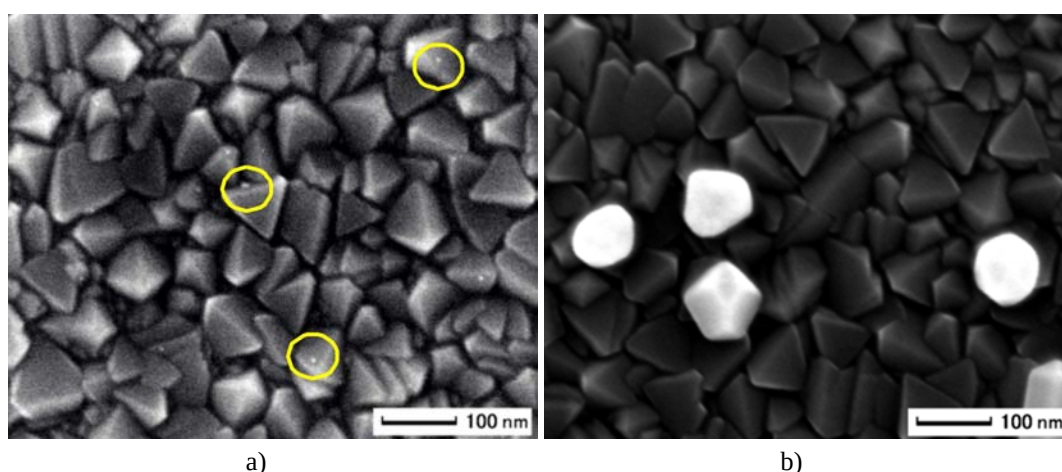


Figure 1. Image des surfaces des ITO contenant des nano-composites d'or. effectuées à l'aide d'un SEM a) Après 2h dans la solution 1. b) Après 24h dans la solution 2

Dans cette solution, les grains nano - composites se collent à la surface du semiconducteur (Figure 1a). Après deux heures, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et séchés dans une chambre contenant de l'azote. Ensuite, les échantillons sont

déposés dans la second solution, où ils se développent (Figure 1b). Après 24 heures, les échantillons sont rincés et séchés du nouveau. Le processus de croissance des grains nano - composites est fini. Le Tableau 1 donne les composition des différentes solutions, qui sont assez semblable. Pour les metalo – composites d’or, celle-ci comporte du HAuCl_4 ; et pour d’argent du AgNO_3 . Suivant la méthode décrite ci-dessus, les échantillons ont été préparé :

- **Ag ITO-A** – d’argent nano - composites dans la couche ITO avec résistance carré 50Ω .
- **Ag ITO-B** – d’argent nano - composites dans la couche ITO avec résistance carré 4Ω .
- **Au ITO-A** – d’or nano - composites dans la couche ITO avec résistance carré 50Ω .
- **Au ITO-B** – d’or nano - composites dans la couche ITO avec résistance carré 4Ω .
- **Ag FTO** – d’argent nano - composites dans la couche FTO avec résistance carré 14Ω
- **Au ZnO** – d’or nano - composites dans la couche ZnO
- **Au ZnO-z** – d’or nano - composites dans la couche ZnO (sauf solution 2)

3. L'EXPERIMENTATION

3.1 Travaux de recherche

Les travaux de recherche ont été effectués à :

- L’Institut de Physique du Solide
l’Université J. Dlugosz de Czestochowa, POLOGNE
- Laboratoire de Microscopies et d’Etude de Nanostructures
L’Université de Reims Champagne – Ardenne, FRANCE

En Pologne, les travaux concernaient les effets optiques photoinduits. Puis en France, ceux-ci concernaient l’analyse caractéristique surfacique par microscopie à force atomique.

3.2 Recherches préliminaires

Dans cette partie de recherche, tous les matériels ont été irradiés par lumière laser de longueur d'onde 337 nm, 532 nm et 1064 nm. Le schéma de l’expérimentation est présenté sur le schéma suivant (Figure 2).

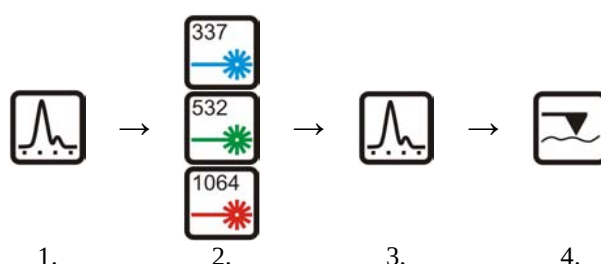


Figure 2. Les différentes étapes des recherches préliminaires. 1) L'analyse spectrale, 2) Irradiation des régions par la lumière laser à longueurs d'onde 337, 532 et 1064 nm, 3) L'analyse spectrale des régions irradiées, 4) L'analyse AFM.

Étape 1. Lors de la première étape, on a mesuré les taux d'absorption et de transmission des régions non irradiées. Les études ont été effectuées à partir de longueurs d'onde qui se situent dans l'intervalle 200 – 1100 nm.

Étape 2. Dans cette deuxième partie de l'expérimentation, chaque échantillon a été irradié par les trois différentes impulsions laser suivantes :

1. Une impulsion de Nd:YAG laser qui émet une lumière monochromatique de longueur d'onde 1064 nm, à une puissance d'environ 75 mJ et de durée 20 ns.
2. Trois impulsions de Nd:YAG laser qui émet une lumière monochromatique de longueur d'onde 532 nm, à la puissance d'environ 25 mJ et de durée 20 ns.

3. Dix-mille impulsions du laser azoté qui émet une lumière monochromatique de longueur d'onde 337 nm, à une puissance d'environ 3 μ J et de durée 20 ns à la fréquence 10 Hz.

Dans chaque cas, le diamètre du faisceau est de 3.5 mm.

Étape 3. Dans cette étape, on a mesuré les taux d'absorption et de transmission des régions irradiés.

Étape 4. La dernière étape des recherches a été l'analyse des surface des échantillons par microscopie à force atomique (AFM). On a examiné les régions irradiées et non irradiées à l'aide du microscopie AFM SMENA de l'entreprise NT-MDT. Tout les images ont une résolution 512 x 512 pixels.

Conformément à la procédure ci-dessus, on a examiné les échantillons suivants:

- Ag ITO-A
- Ag ITO-B
- Au ITO-A
- Au ITO-B
- Au ZnO
- Au ZnO-g

En utilisant les resultats de ces recherches, on a déterminé un nouveau processus experimental. Celui-ci a été utilisé pour les recherches principales.

3.3 Recherches principales

Au vu des résultats des recherches préliminaires, l'expérimentation a été modifiée. Comme lors des recherches préliminaire, les recherches principales se composent de quatre étapes (Figure 3). Lors de la deuxième étape, chaque échantillons a été irradié par 1, 3 et 5 impulsions du laser Nd:YAG, qui émet une lumière monochromatique à la longueur d'onde de 1064 nm, à la puissance d'environ 100 mJ et de durée d'impulsion 20 ns.

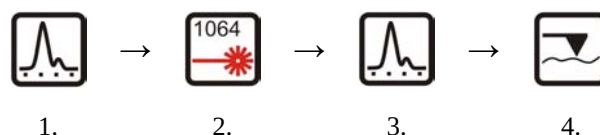


Figure 3. Les étapes des recherches principales. 1) L'analyse spectrale, 2) Irradiation des régions par la lumière de longueur d'onde 1064 nm, 3) L'analyse spectrale des régions irradiées, 4) L'analyse AFM.

Le schéma de l'expérimentation de l'étape 2 est présenté sur la Figure 4. L'expérimentation est contrôlée par ordinateur. Au début, l'ordinateur allume le laser Nd:YAG. Simultanément, le détecteur d'énergie (DE), le mesureur d'énergie (ME) et l'oscilloscope (OSC) sont mis en route. La durée d'impulsion du laser Nd:YAG est mesurée par la photodiode 1 (PD1).

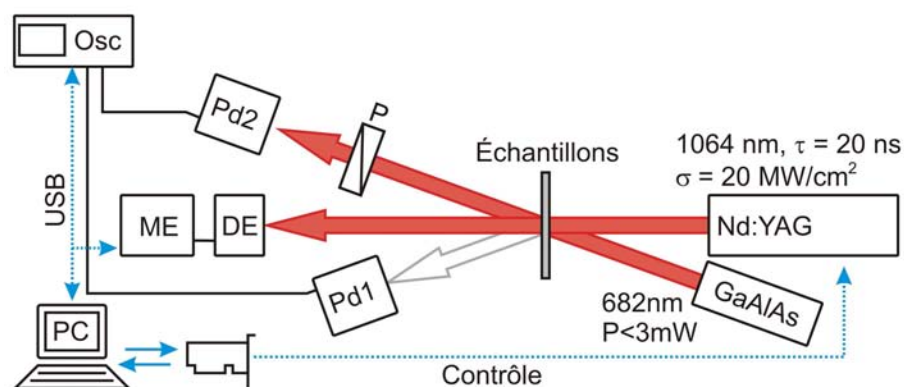


Figure 4. Le schéma de l'expérimentation du la étape 2.

Élément	Caractéristiques
Nd:YAG	Nd:YAG laser, durée d'impulsion 20 ns. Energie 100 mJ (1064 nm)
GaAlAs	Le laser semi – conducteur qui émet une lumière monochromatique rouge à la longueur d'onde 682 nm et de puissance <3mW.
Pd1	Photodiode PIN BPB 43 polarisée à la tension de 18 V (courant inverse). De longueurs d'onde 350 – 1150 nm.
Pd2	Photodiode FPD310–F MenloSystem GmbH avec amplificateur. De longueurs d'onde 850 – 1650 nm, bande 1MHz – 1.8 GHz.
ME DE	Le détecteur d'énergie 818P branché au mesureur d'énergie 2935C Newport.
Osc	L'oscilloscope numérique TDS2024B Tektronix, La fréquence d'échantillonnage en 2 Gés (Gigaéchantillons par seconde) disposant de 4 canaux
	Carte d'acquisition PCI-730 EAGLE Technology, dispose de 16 voies analogiques single-ended ou 8 voies entrées analogiques différentielles 14-bit avec une vitesse d'échantillonnage de 100KHz. Comparée à la plupart des cartes de sa gamme ces modèles disposent de 4 sorties analogiques 14-bits au lieu de deux en standard industriel.

Tableau 2. Caractéristiques des appareils utilisés

La photodiode 2 contrôle le signal du laser semi – conducteur émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde 682 nm. Le mesureur d'énergie et l'oscilloscope sont connectés à l'ordinateur via le port USB. Le tableau ci-dessous présente les informations techniques des différents appareils utilisés. Le taille de la surface irradiée est égale à 0.25 cm^2 . L'ensemble expérimental du Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures est présenté sur la Figure 5. Conformément à la procédure ci-dessous, on a examiné les composants suivants:

- **Ag:ITO-A**
- **Ag:ITO-B**
- **Au:ITO-A**
- **Au:ITO-B**
- **Ag:FTO**
- **FTO**

Toutes les images effectuées au microscope AFM et l'analyse de la rigidité des surfaces ont été traitées par le WsxM 4.0 Develop 12.4 Nanotec Electronica SL software [9].



Figure 5. Photographie de l'ensemble expérimental AFM.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES RECHERCHES PRELIMINAIRES

4.1 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-A (50 Ω)

Les trois des régions de la surface ITO-A avec métallo – composites d’or ont été irradiées par trois différents faisceaux laser. La figure suivante représente l’image AFM de le surface non irradiée. La Figure 6a représente un fragment 10 x 10 μm alors que la Figure 6b représente une région de taille 2.5 x 2.5 μm .

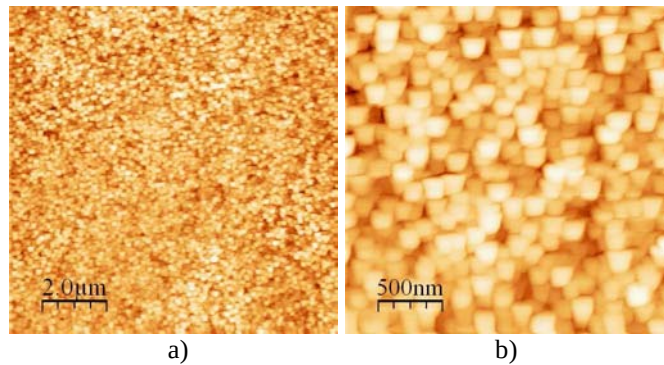


Figure 6. Les images AFM des surfaces non irradiées ITO-A avec des metalo – composites d’or, a) 10 x 10 μm , b) 2.5 x 2.5 μm

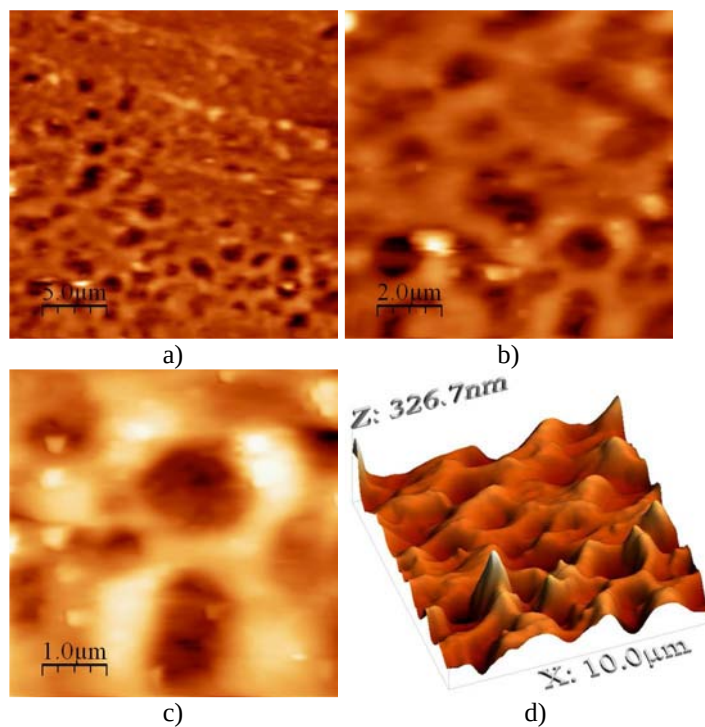


Figure 7. La couche d’or ITO-A irradiée par une impulsion du laser Nd:YAG émetant une lumière de longueur d’onde 1064 nm. La figure (a), (b) et (c) représente la visualisation à deux dimension, la figure (d) représente la visualisation à trois dimension.

Après irradiation de la couche du ITO-A par une impulsion (1064nm), sa morphologie a été modifiée comme l'indique la Figure 7. L'analyse de la rugosité des surfaces de taille $10 \times 10 \mu\text{m}$ a prouvée une augmentation du coefficient RMS pour la région irradiée dix fois supérieure.

	Non – irradiées	Irradiées 1064 nm
RMS [nm]	3.1509	35.2927
Hauteur moyenne [nm]	18.090	105.257
Hauteur maximale [nm]	29.346	373.324
Taille moyenne de grains [nm]	195	1130

Tableau 3. L'analyse de la rugosité pour Au ITO-A. Ces résultats concernent une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Dans le Tableau 3, on a donné les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité des surfaces irradiées et non – irradiées. La hauteur moyenne des régions non - irradiées est une courbe dont l'amplitude ne dépasse pas 4 nm. Par contre, pour les régions irradiées, celle-ci atteint la valeur 50 nm (Figure 8).

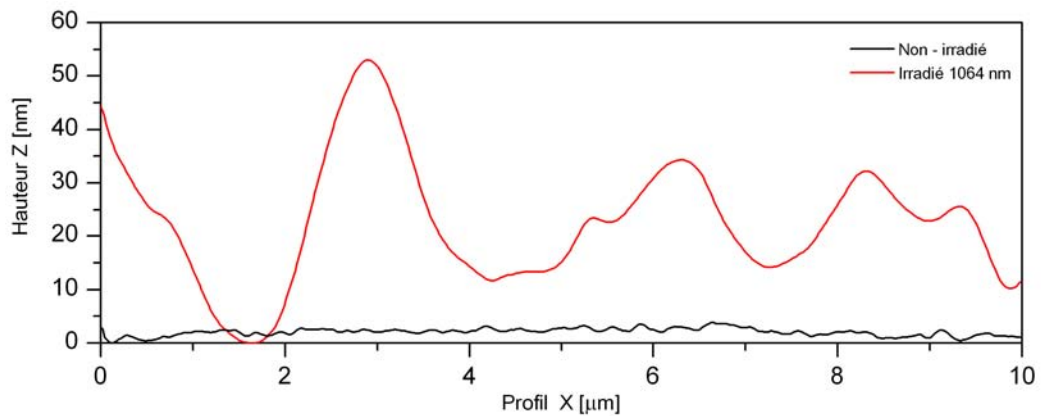


Figure 8. Les profils de la région irradié et la région non - irradiée

En regardant les résultats obtenus, la taille moyenne des grains pour les régions irradiées et non – irradiées augmente (Tableau 3) À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 9), on a calculé la longueur de corrélation t_c et le coefficient RMS_{saf} :

- la région non – irradiée $t_c = 8.0 \mu\text{m}$, $RMS_{saf} = (3.03 + 0.05) \text{ nm}$
- la région irradiée (1064 nm) $t_c = 3.7 \mu\text{m}$, $RMS_{saf} = (30.8 + 0.91) \text{ nm}$

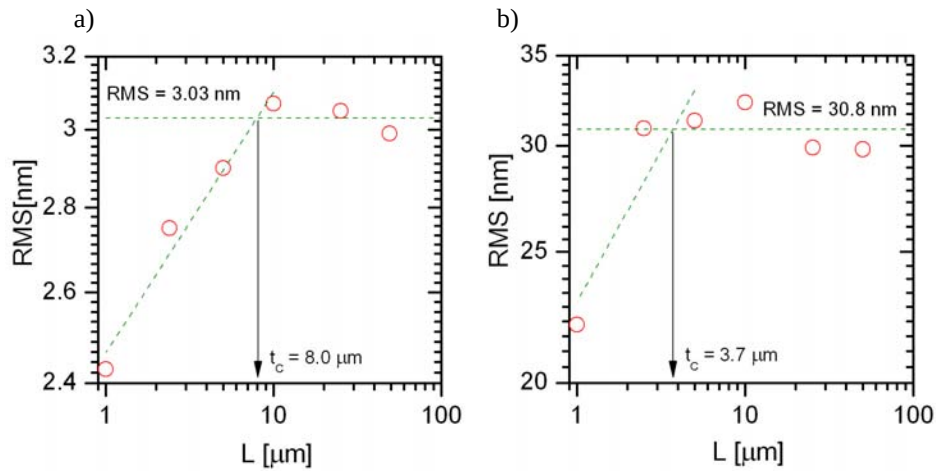


Figure 9. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées (b).

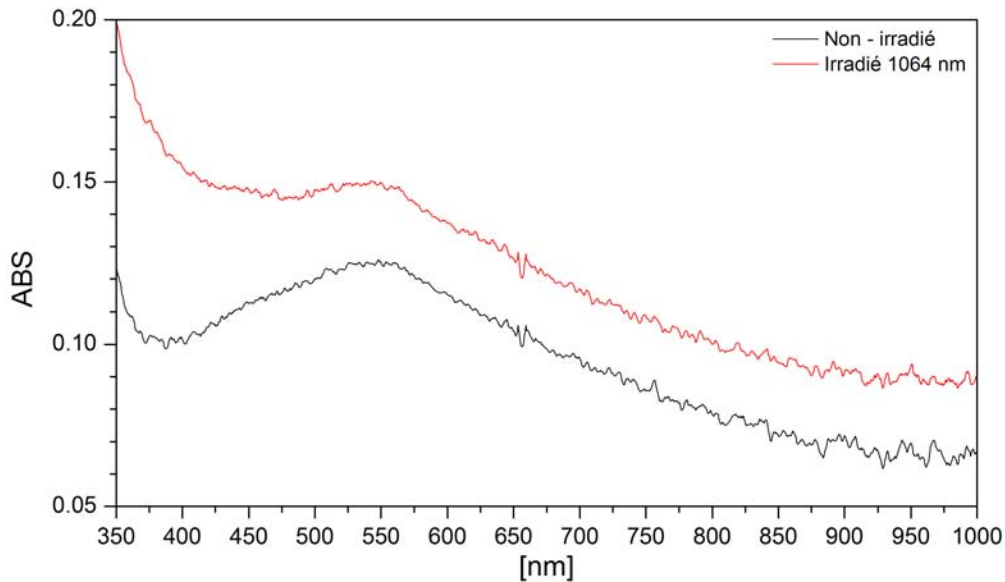


Figure 10. Le spectre d'absorption de l'échantillon Au ITO-A pour la région non – irradiée et celle irradiée.

La Figure 10 représente la courbe d'absorption de l'échantillon ITO-A ayant des métallos-composites d'or pour la région non – irradiée et celle irradiée par une impulsion du laser Nd:YAG (1064 nm). L'absorption de la matière irradiée est supérieure et l'écart entre les deux courbes reste identique.

4.2 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-B (4 Ω)

La surface de l'échantillon Au ITO-B a été irradiée par des laser en utilisant la méthode décrite lors des recherches préliminaires. Les deux lasers qui émettent de la lumière à la longueur d'onde 1064 nm et 532 nm, ont modifié la surface des échantillons. Par contre, le laser azoté (337 nm) n'a pas modifié la morphologie de la surface. Le coefficient de

rugosité de la surface non - irradiée (Figure 11) est égal à 3.6277 nm et est comparable avec le résultat obtenu pour l'échantillon Au:ITO-A.

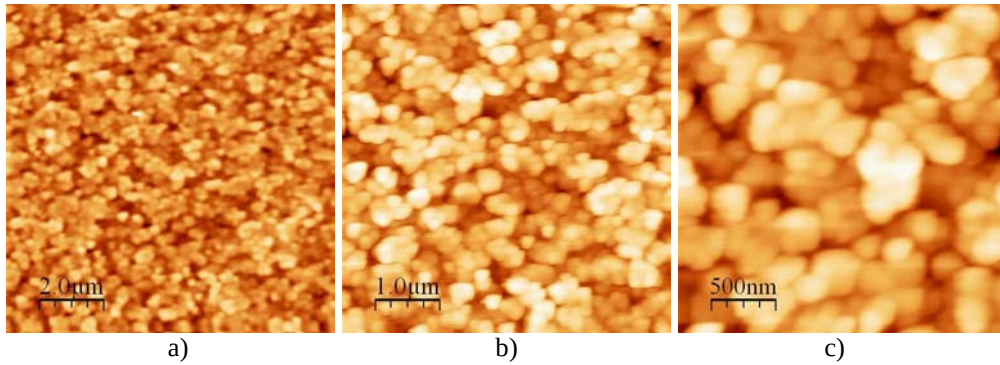


Figure 11. Les images AFM des surfaces non - irradiées de ITO-B avec des metallo – composites d'or. a) 10 x 10 μm, b) 5 x 5 μm, b) 2.5 x 2.5 μm

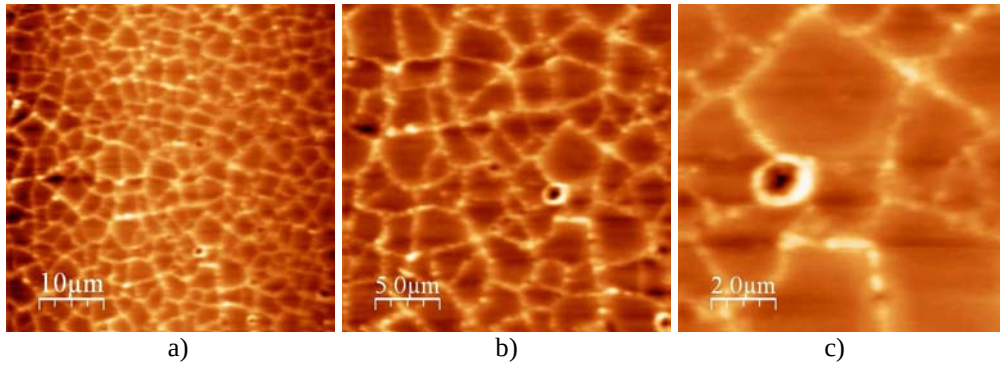


Figure 12. Le couche de Au:ITO-B irradiée par une impulsion laser Nd:YAG émettant une lumière à la longueur d'onde 1064 nm. a) 50 x 50 μm, b) 25 x 25 μm, b) 10 x 10 μm

Le morphologie de la surface irradiée par la lumière de longueur d'onde 1064 nm est montrée sur Figure 12, celle-ci présente des cratères. Les impulsions à 532 nm ont modifié de même manière la morphologie de la surface. La Figure 13 montre deux différents types de surface – une zone 1 (a)(b)(c) et une zone 2 (d)(e)(f). L'analyse de la rugosité a démontré que la mutation de la morphologie est plus importante pour la région illuminée par le laser 532 nm. La valeur *RMS*, la hauteur moyenne et la hauteur maximale sont plus grandes pour cette région. Les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité est montrée sur le Tableau 4. La taille moyenne des grains des régions irradiées par les longueurs d'ondes 1064 nm et 532 nm sont presque identiques et sont égales respectivement à 1090 nm et 1054 nm.

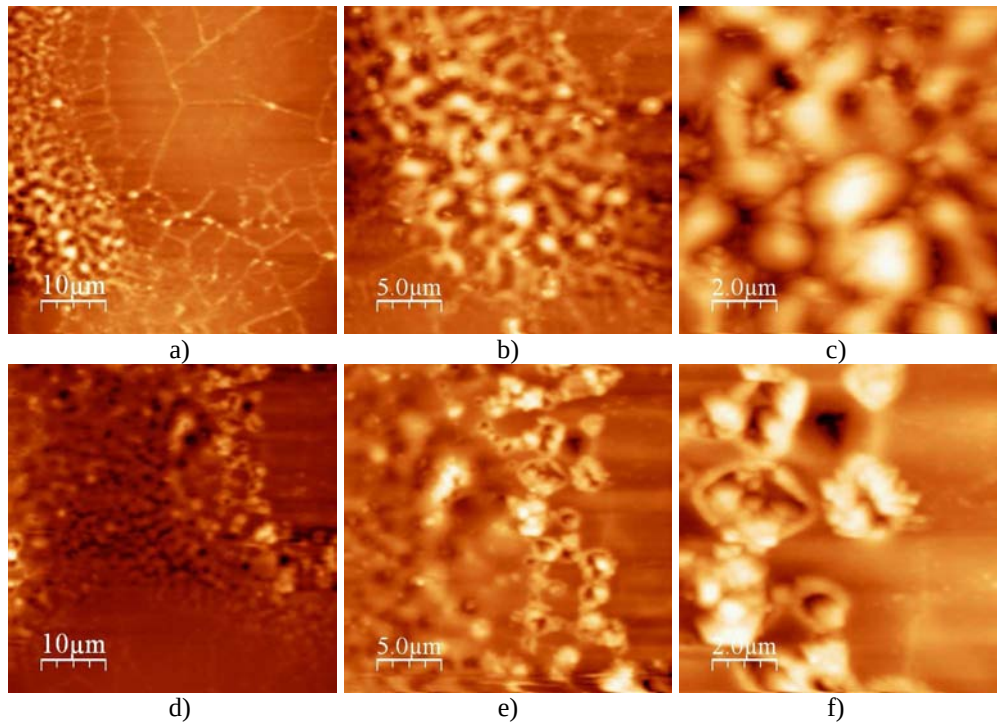


Figure 13 La couche de Au:ITO-B irradiée par une impulsion laser Nd:YAG émettant de la lumière à la longueur d'onde 532 nm – une zone 1 (a)(b)(c) et une zone 2 (d)(e)(f).

	Non - irradiée	Irradiée 1064 nm	Irradiée 532 nm
RMS [nm]	3.6277	26.7936	83.4212
Hauteur moyenne [nm]	14.2942	121.886	271.928
Hauteur maximale [nm]	28.6472	273.850	532.006
Taille moyenne de grains [nm]	351	1090	1054

Tableau 4. L'analyse de la rugosité pour Au:ITO-B. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm.

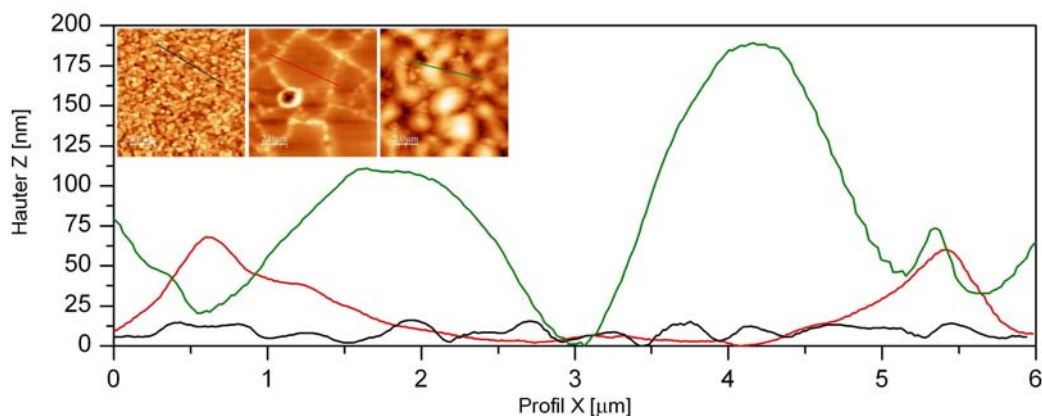


Figure 14. Les profils des régions irradiées (1064 nm – ligne rouge, 532 nm – ligne vert) et de la région non – irradiée (ligne noir).

Les profils de la région non - irradiée (la ligne noir) et celui des régions irradiées par les lumières de longueurs d'ondes 1064 nm (la ligne rouge) et 532 nm (la ligne vert) est montré sur la Figure 14.

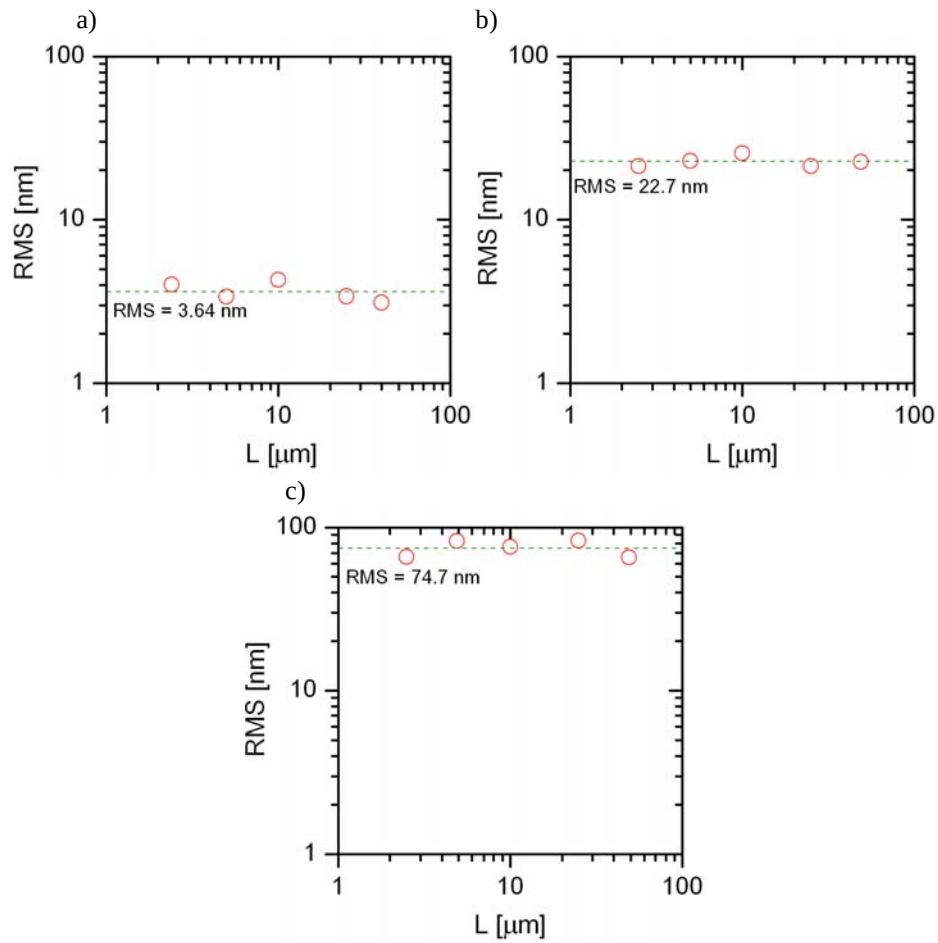


Figure 15. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées (b) 1064 nm, (c) 532 nm.

Les diagrammes de la fonction $RMS = f(L)$ sont montrés sur la Figure 15.

Il présupposent que $RMS_{saf} \approx const.$ dans les trois cas et que celle-ci est égale à:

- o (3.64 ± 0.85) nm pour la région non – irradiée
- o (22.7 ± 1.53) nm pour la région irradiée (1064nm)
- o (74.7 ± 7.64) nm pour la région irradiée (532nm)

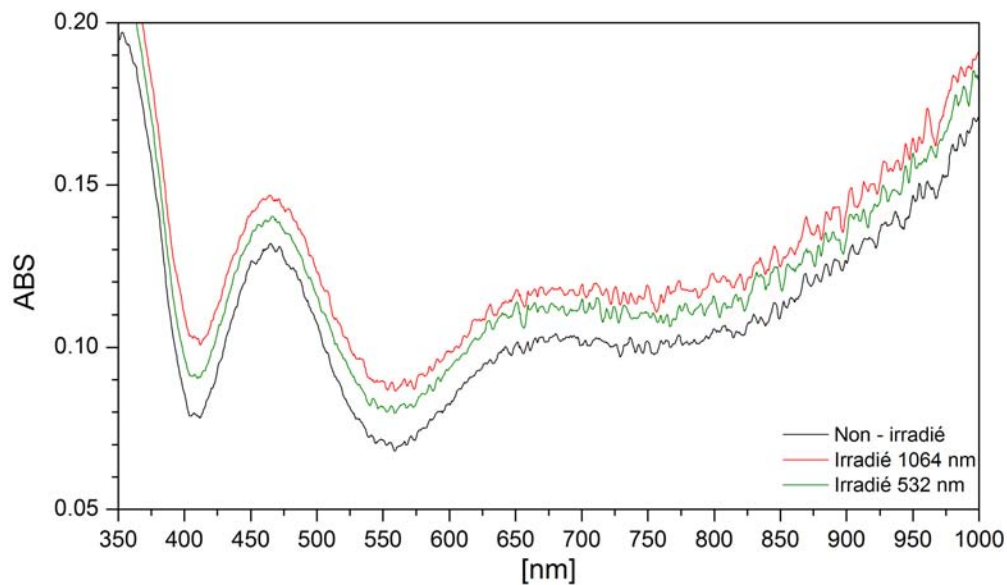


Figure 16. Le spectre d'absorption de l'échantillon Au ITO-B pour la région non – irradiée et les régions irradiées (532 et 1064 nm).

La Figure 16 présente l'absorption de la lumière pour la surface ITO-B avec les métallos-composites d'or. Avant l'irradiation, l'absorption de l'échantillon est plus petite. Après l'irradiation par trois impulsions 532 nm ou une impulsion 1064 nm sur la couche de ITO-A, l'absorption de la lumière augmente.

4.3 Métallo-composites et germe d'or sur la surface ZnO

Les images AFM des surfaces ZnO sont présentées sur les Figure 17 et Figure 18. Les résultats de l'analyse de la rugosité pour les régions de taille $10 \times 10 \mu\text{m}$ ($L \times L$) sont donnés dans le Tableau 5. Les surfaces de ces échantillons n'ont pas été modifiées par les lumières de longueurs d'ondes 1064 nm, 532 nm et 337 nm. L'analyse spectrale et l'analyse AFM n'ont pas prouvées de modification sur les régions irradiées.

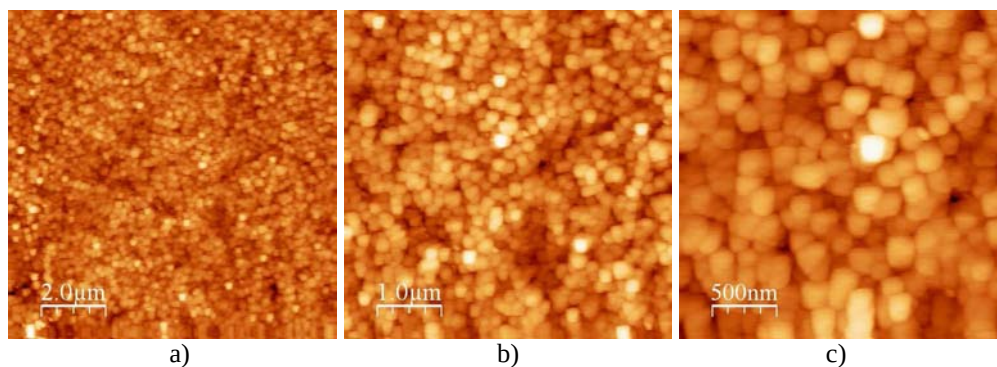


Figure 17. Les images AFM de la surface non – irradiée ZnO contenant des métallos-composites d'or. a) $10 \times 10 \mu\text{m}$, b) $5 \times 5 \mu\text{m}$, c) $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$

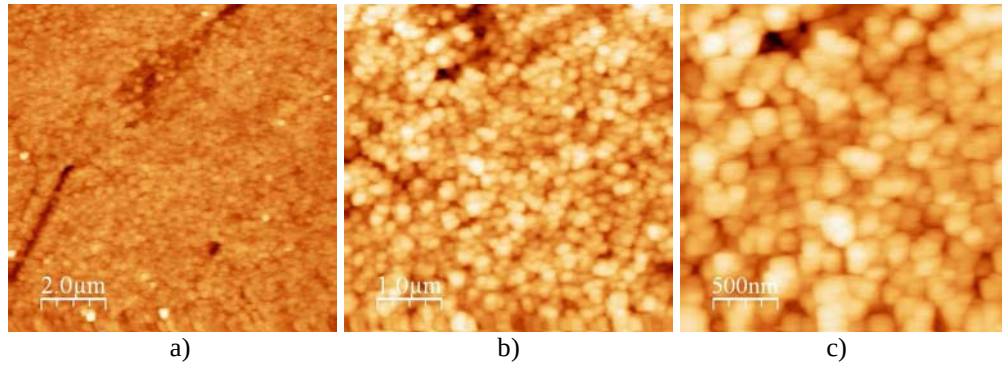


Figure 18. Les images AFM de la surface non – irradiée ZnO contenant des grains d’or.
a) 10 x 10 μm, b) 5 x 5 μm, b) 2.5 x 2.5 μm

	Non – irradiée (métallo-composites)	Non – irradiée (grains)
RMS [nm]	6.0341	5.2956
Hauteur moyenne [nm]	26.671	36.971
Hauteur maximale [nm]	64.920	75.910
Taille moyenne de grains [nm]	312	351

Tableau 5. L’analyse de la rugosité pour ZnO. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm.

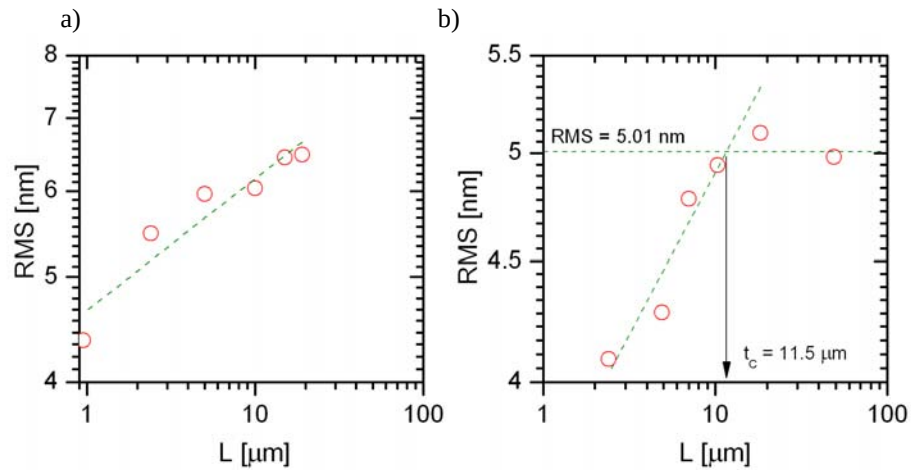


Figure 19. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour la région non – irradiée de ZnO avec des métallos – composites (a) et des germes (b).

À la base, l’analyse de la fonction $RMS = f(L)$, on a constaté que le matériel ZnO avec des métallos – composites est auto-similaire. Pour cette raison, les calculs de la longueur de corrélation et du coefficient RMS_{saf} n’ont pas été possibles. Dans le cas du second échantillon, la longueur de corrélation est égale à $t_c = 11.5 \mu m$ et le coefficient $RMS_{saf} = (5.01 \pm 0.09) nm$. Les diagrammes de la fonction $RMS = f(L)$ sont présentés sur la Figure 19.

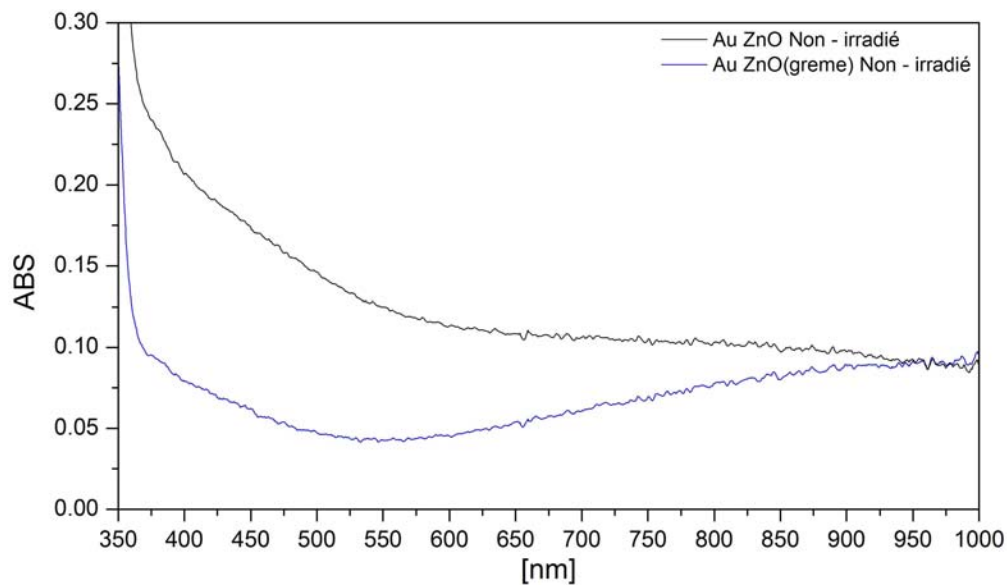


Figure 20. Le spectre d'absorption des échantillons Au ZnO et AuZnO (germe) pour les régions non-irradiées.

L'absorption de la lumière pour les surfaces non-irradiées est montrée sur la Figure 20. L'échantillon qui contient les germes d'or a une absorption plus petite que celui qui contient les métallos-composites d'or.

4.4 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-A (50Ω)

L'analyse AFM de l'échantillon Ag ITO-A a montré que la morphologie de la surface été modifiée seulement par le laser émettant une lumière de longueur d'onde 1064 nm. Les images AFM des surfaces Ag ITO-A sont présentées sur la Figure 21. Après irradiation sur la surface, les structures ayant certaines régularités ont été découvertes. Ces régularités sont plus visibles sur la Figure 22.

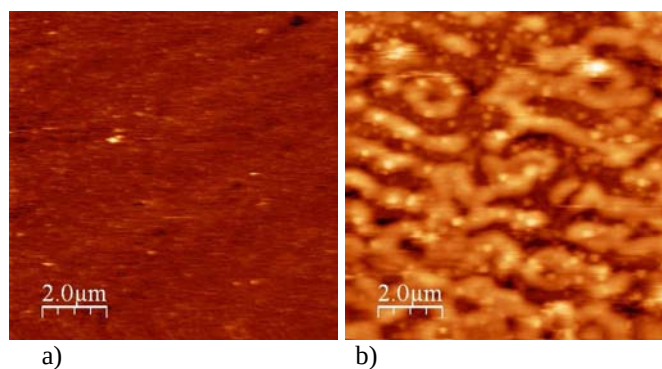


Figure 21. Les images AFM des surfaces Ag ITO-A pour les régions non – irradiées (a) et irradiées (b).

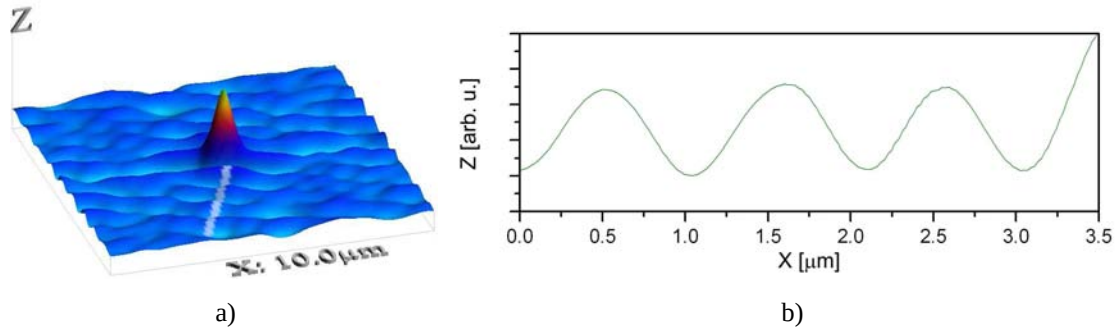


Figure 22. L'image d'autocorrélation (a) et son profil (b).

Dans le Tableau 3, on a donné les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité pour les surfaces irradiées et non – irradiées. Le coefficient RMS de la région non - irradiée a comme valeur 2.6355 nm. En revanche pour la région irradié ; celui-ci atteint la valeur de 26.945 nm.

	Non – irradiée	Irradiée 1064 nm
RMS [nm]	2.6355	26.945
Hauteur moyenne [nm]	11.992	74.6901
Hauteur maximale [nm]	63.247	201.516
Taille moyenne de grains [nm]	156	781

Tableau 6. L'analyse de la rugosité pour Ag ITO-A. Ces résultats concernent une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Sur les diagrammes de la fonction $RMS = f(L)$, on ne peut pas mesurer le coefficient RMS_{saf} (Figure 23). On a seulement constaté que la morphologie de la surface pour la région irradié est multi-fractale.

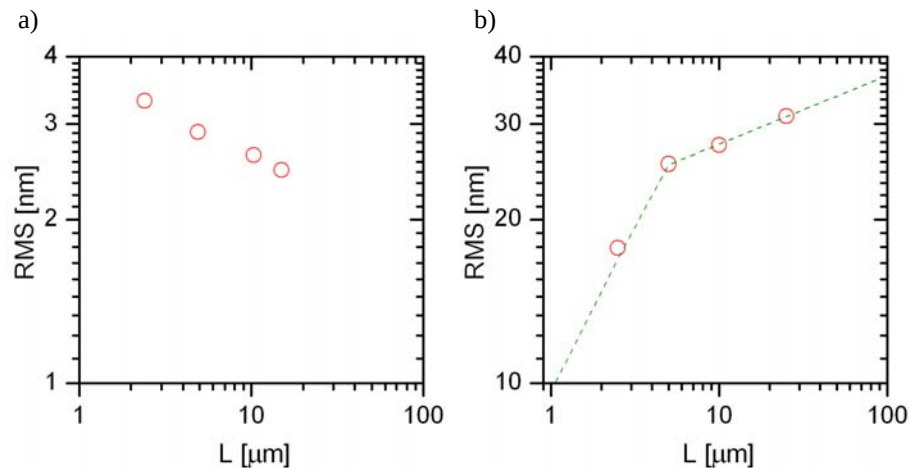


Figure 23. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées (b) – 1064 nm.

Comme il est montré sur la Figure 23, l'absorption de la lumière des régions irradiées et non- irradiées est approximativement égale. Toutefois, l'absorption de la lumière pour la région irradié (1064 nm) est semblable.

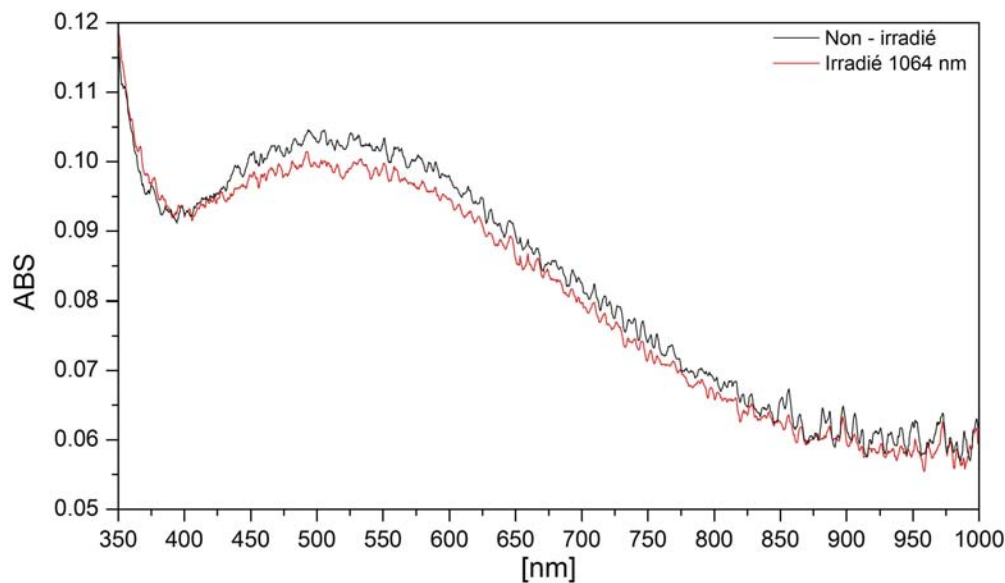


Figure 24. Le spectre d'absorption de l'échantillon Ag ITO-B pour le région non – irradiée et le région irradiées (1064 nm).

4.5 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-B (4Ω).

L'analyse AFM de l'échantillon Ag ITO-A a montré que la morphologie de la surface a été modifiée par des lasers à longueurs d'onde 532 nm et 1064 nm. En outre, une impulsion laser de longueur d'onde de 1064 nm génère à la surface une structure périodique .

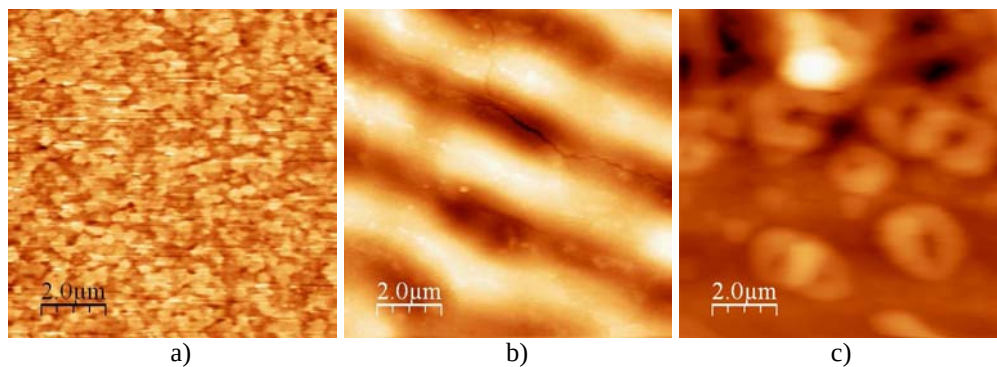


Figure 25. Les images AFM des surfaces Ag ITO-B pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par les impulsions 1064 nm (b) et 532 nm (c).

La Figure 25 montre les trois régions de la surface de Ag ITO B. L'image (a) présente la surface non-irradiée, l'image (b) montre la structure périodique photo-induite (ordre de diffraction), résultant d'une impulsion laser de longueur d'onde 1064 nm sur la surface du matériau. La dernière image (c) présente les structures de la surface modifiée par les trois impulsions laser à longueurs d'onde 532 nm.

	Non - irradié	Irradié 1064 nm	Irradié 532 nm
RMS [nm]	5.6428	56.009	80.384
Hauteur moyenne [nm]	29.3608	173.406	210.647
Hauteur maximale [nm]	77.5864	306.86	620.755
Taille moyenne de grains [nm]	351	2852	2226

Tableau 7. L'analyse de la rugosité pour Ag ITO-B. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm .

Les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité sont montrées sur le Tableau 7. Tableau 7. L'analyse de la rugosité pour Ag ITO-B. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm . En s'appuyant sur le profil (Figure 26), on a calculé la période de la structure périodique, qui est $\Lambda \approx 3 \mu\text{m}$.

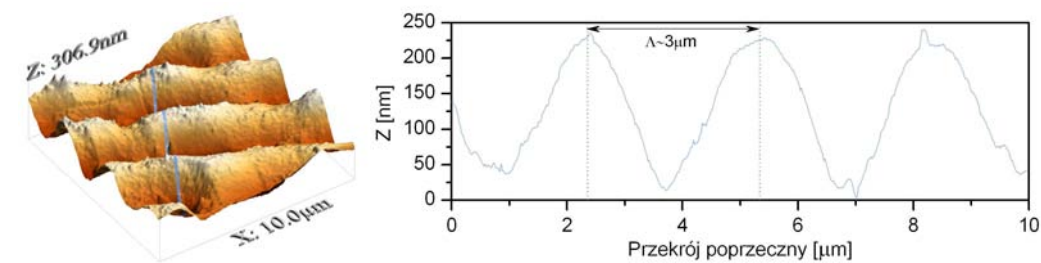


Figure 26. La visualisation à trois dimension de la structure périodique (a) et son profil.

À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 27), on a mesuré la longueur de corrélation t_c et le coefficient RMS_{saf} pour :

- la région non – irradiée $t_c = 3.9 \mu\text{m}$, $RMS_{saf} = (5.35 + 0.20) \text{ nm}$
- la région irradiée (1064 nm) $t_c = 2.8 \mu\text{m}$, $RMS_{saf} = (57.5 + 3.81) \text{ nm}$

D'après l'analyse de la fonction $RMS = f(L)$ montrée sur la Figure 27c, les calculs de la longueur de corrélation et du coefficient RMS_{saf} n'ont pas été possibles.

La Figure 28 présente l'absorption de la lumière pour la surface ITO-B avec les métallos-composites d'argent. Avant irradiation, l'absorption de l'échantillon est plus petite. Après irradiation de la surface, l'absorption de la lumière augmente.

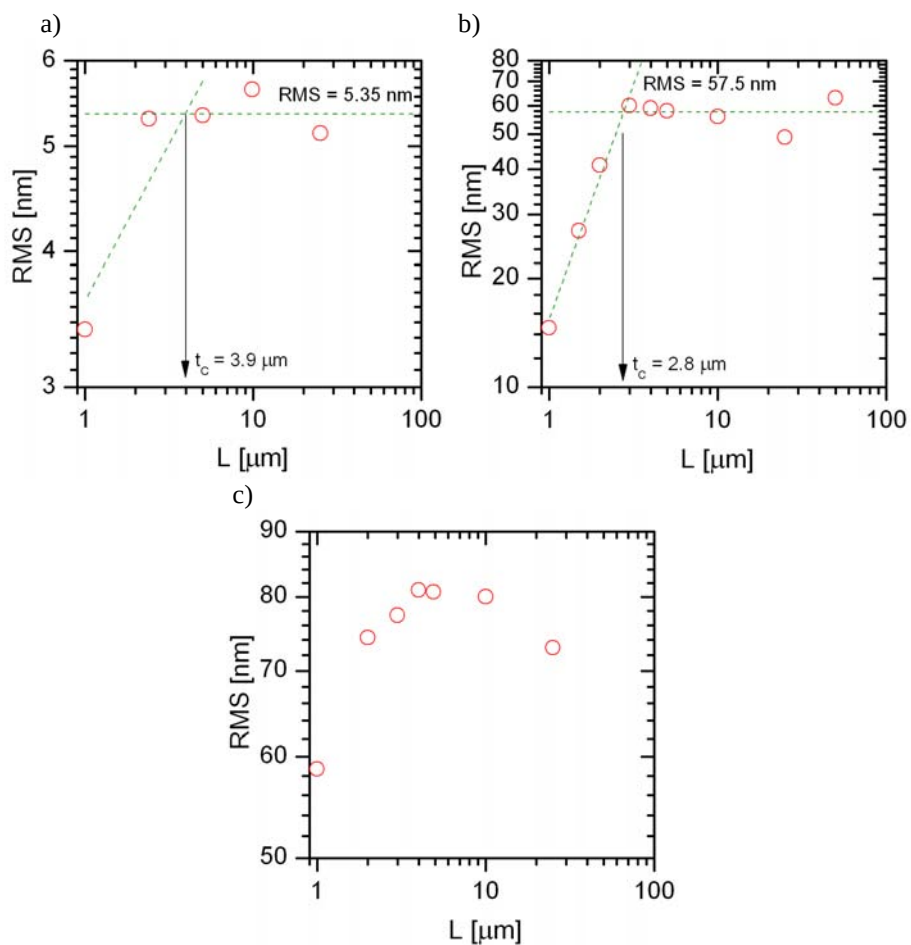


Figure 27. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées (b) – 1064 nm, (c) – 532 nm.

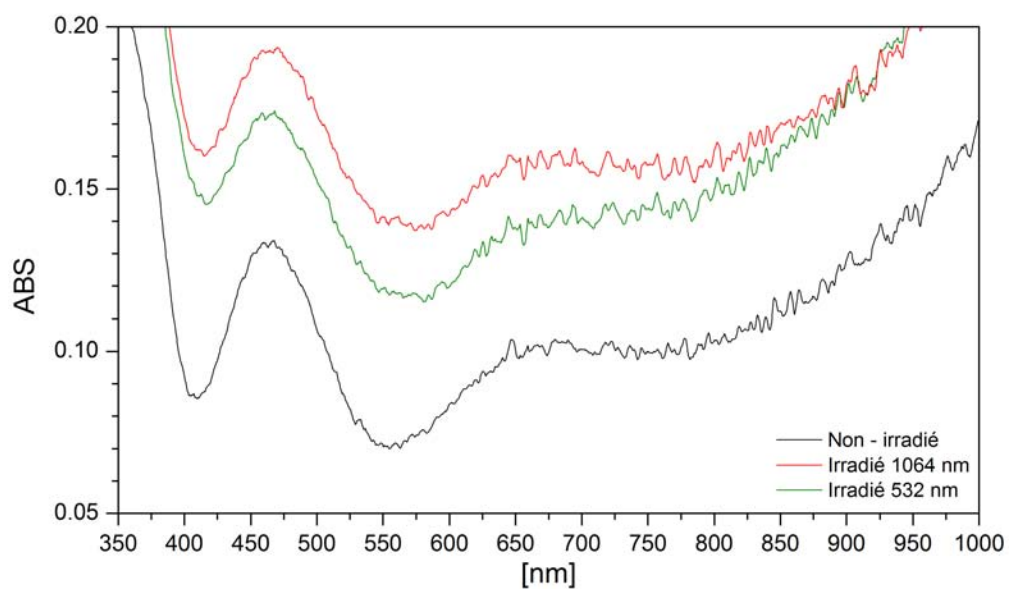


Figure 28. Le spectre d'absorption de l'échantillon Ag ITO-B pour la région non – irradiée et les régions irradiées (532 et 1064 nm).

4.6 Analyse des résultats.

Dans les recherches préliminaires, les échantillons ont été modifiés par trois différents faisceaux laser. Les régions non-irradiées et irradiées ont été examinées à l'aide d'un microscope AFM.

Les résultats de l'expérimentation prouvent que la morphologie de la surface ZnO (avec metallo – composites d'or et germes d'or) n'est pas modifiée. De plus, le laser azoté émettant les impulsions à longueur d'onde 337 nm n'a pas changé la morphologie de surface des échantillons. Malgré le grand nombre d'impulsions laser, la densité d'énergie produite a été insuffisante pour induire des changements dans la structure des surfaces des échantillon. Les impulsions laser qui émettent une lumière monochromatique de longueur d'onde 532 nm ont changé la morphologie de la surface seulement pour deux échantillons: Au ITO-B et les Ag ITO-B.

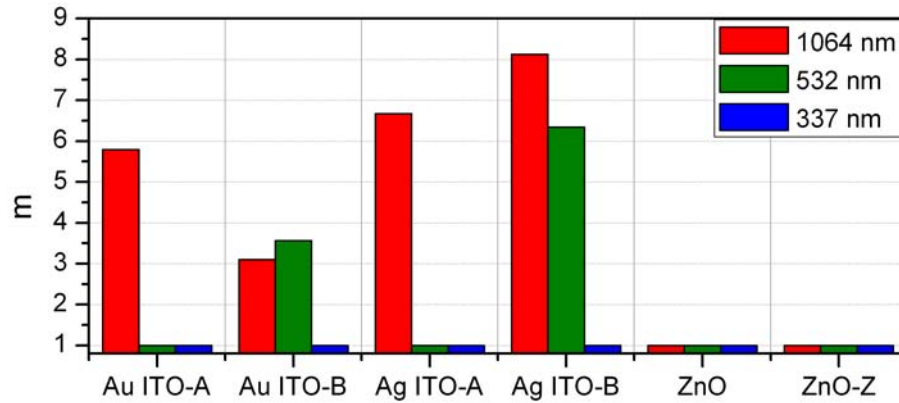


Figure 29. Le changement de la taille moyenne des grains.

La Figure 29 présente le changement de la taille moyenne des grains par rapport à la région non-irradiée. Le coefficient m est défini à :

$$m = \frac{D}{D_0}$$

où D est la taille moyenne des grains après irradiation et D_0 avant irradiation. Le plus grand changement de ce coefficient est observé pour l'échantillon Ag ITO-B irradié par une impulsion laser émettant une lumière de longueur d'onde 337 nm. Pour les impulsions laser émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde 532 nm, l'augmentation du coefficient m a été détecté pour les deux échantillons Au ITO-B et Ag ITO-B.

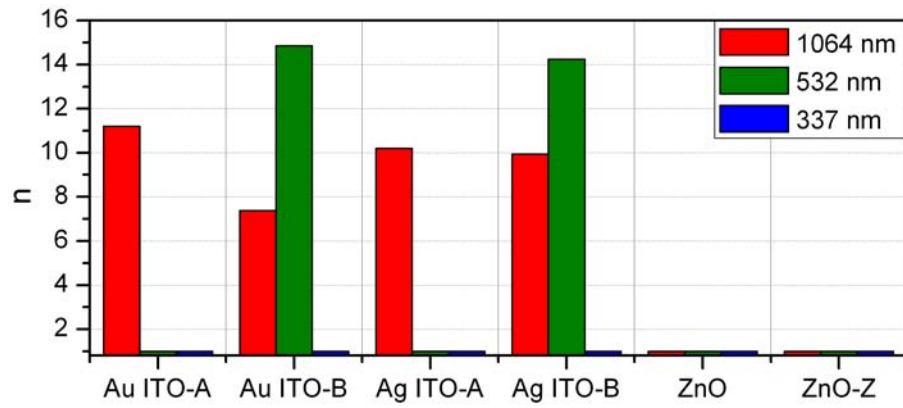


Figure 30. Le changement du coefficient *RMS*.

La Figure 30 montre le changement du coefficient *RMS* qui est défini par :

$$n = \frac{RMS}{RMS_0}$$

où *RMS* est la rugosité des surfaces après irradiation et *RMS*₀ avant irradiation. Le laser émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde 1064 nm a modifié les surfaces des échantillons Au ITO-A, Au ITO-B, Ag ITO-A et Ag ITO-B. Pour ces échantillons, le coefficient *RMS* a augmenté d'environ 10 fois.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LA RECHERCHE PRINCIPALE

5.1 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-A (50 Ω)

La surface ITO, de résistance carrée 50 Ω avec métallo – composites d'or, a été irradiée par de simples impulsions du laser de longueur d'onde 1064nm. Sur chaque échantillon, on a sélectionné les trois différents régions qui ont été irradiées par une, trois et cinq impulsions. La figure suivante représente l'image AFM des surfaces non irradiées et irradiées par une impulsion laser. Sur les surfaces irradiées, il existe une certaine régularité de période $\sim 1.3\mu\text{m}$ (Figure 31 b, c). En revanche, l'amplitude de cette structure n'est pas constante. La Figure 32 présente la surface irradiée par trois (a) l'impulsions et cinq l'impulsion (b) du laser Nd:YAG. Ces deux images montrent des fragments de taille 10x10 μm . Sur la surface irradiée par trois impulsions, on voit partiellement que les structures périodiques ont été détruites.

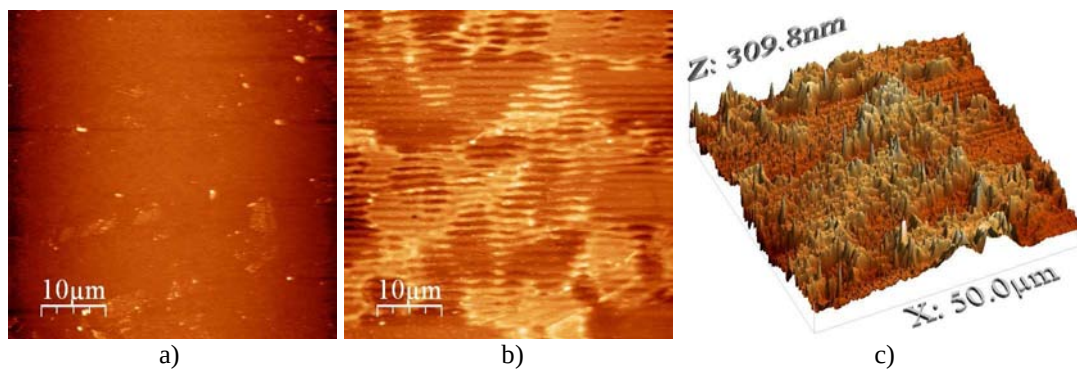


Figure 31. La couche de Au ITO-A non-irradiée (a) et irradiée (b, c) par une impulsion laser Nd:YAG.

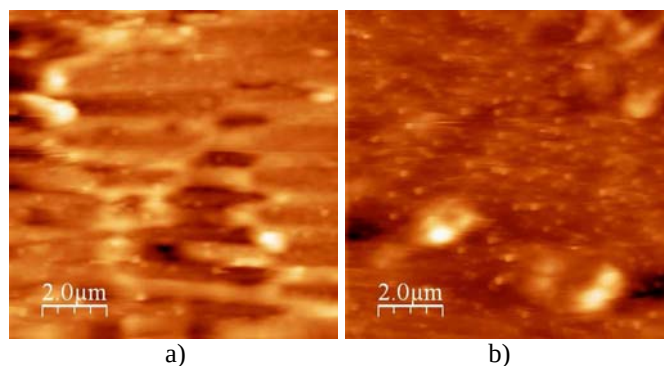


Figure 32. La couche de Au ITO-A irradiée par trois (a) et cinq (b) impulsion laser Nd:YAG.

Dans le Tableau 3, on a donné les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité des surfaces non – irradiées et irradiées par une, trois et cinq impulsions. Après irradiation,

la valeur RMS a augmenté d'environ 6,5 fois pour la région irradiée par une impulsion, 8 fois pour la région irradiée par trois impulsions et d'environ 3,3 fois pour celle irradiée par cinq impulsions.

	Non - irradié	1 impulsion	3 impulsions	5 impulsions
RMS [nm]	3.2026	21.747	25.570	10.679
Hauteur moyenne [nm]	11.862	96.696	88.237	34.944
Hauteur maximale [nm]	46.770	226.66	213.60	116.59
Taille moyenne de grains [nm]	234.38	1523.4	1210.9	1250.0

Tableau 8. L'analyse de la rugosité pour Au ITO-A. Ces résultats concernent une zone de $10 \times 10 \mu m$.

À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 9), on a calculé le coefficient RMS_{saf} , seulement pour la région non- irradiée, qui est égal à 3,14 nm. Dans les autres cas, on ne peut pas mesurer le coefficient RMS_{saf} et la longueur de corrélation t_c .

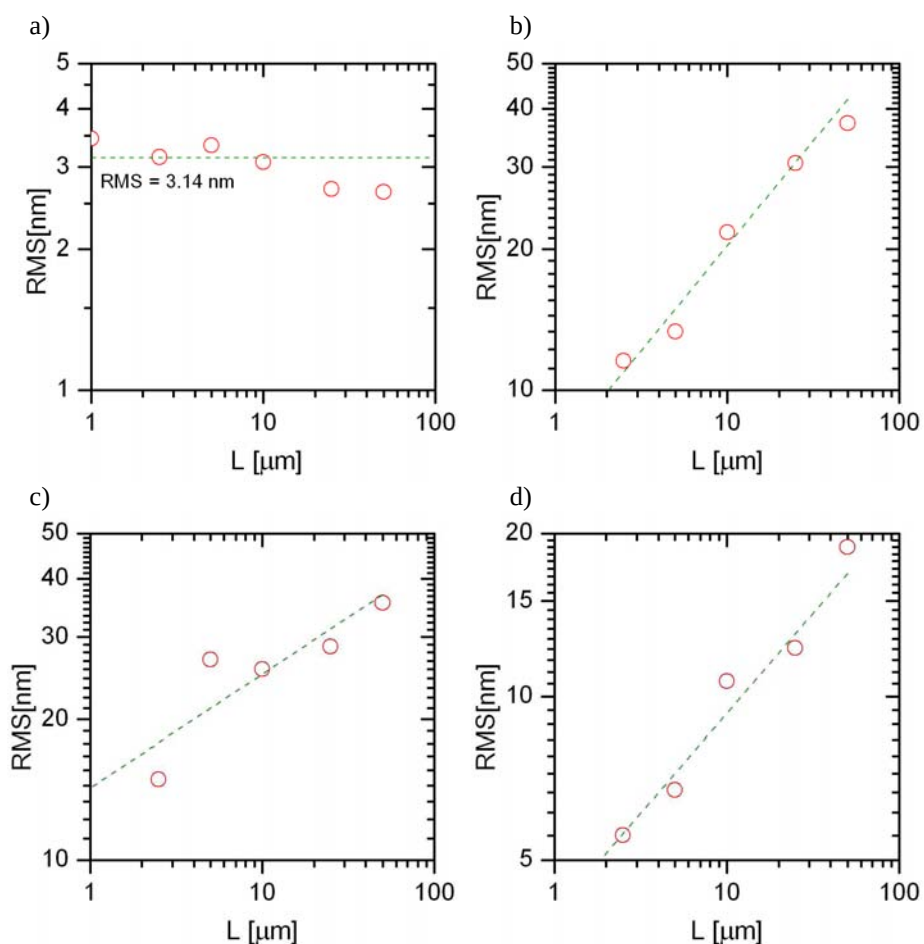


Figure 33. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par une (b) trois (c) et cinq (d) des impulsions.

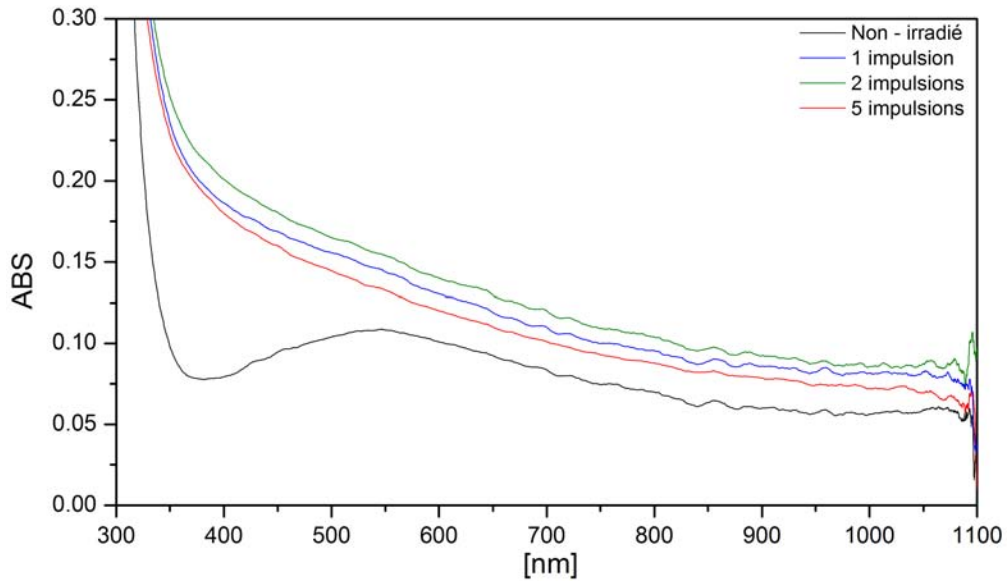


Figure 34. Le spectre d'absorption de l'échantillon Au ITO-A pour la région non – irradiée et les régions irradiées par 1, 3 et 5 impulsions (1064 nm).

La Figure 34 présente l'absorption de la lumière pour la surface ITO-B avec les métallos-composites d'or avant et après irradiation. La région non- irradiée de l'échantillon dispose d'un large pic d'absorption pour la lumière de longueur d'onde 547 nm. La plus grande absorption a été observée dans le région irradiée par trois impulsions; par contre le minimum d'absorption a été observé dans la région irradiée par cinq impulsions.

	Région 1	Région 2	Région 3
Nombre d'impulsions	1	3	5
L'énergie de départ des impulsions	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
L'énergie transmise E_T des impulsions	1) 66 mJ	1) 65 mJ	1) 67 mJ
		2) 63 mJ	2) 65 mJ
		3) 67 mJ	3) 66 mJ
			4) 72 mJ
			5) 73 mJ

Tableau 9. Les énergie transmise des impulsions.

L'énergie de départ de chaque impulsion du laser a été de $E_1 = 100$ mJ. En conséquence de l'exposition des surfaces, cette énergie a été absorbée, dispersée et transmises par l'échantillon. Dans le Tableau 9, on a donné les valeurs de l'énergie transmise E_T . Cette énergie, pour les premières impulsions, a été d'environ 66 mJ. Cette valeur est légèrement augmentée lorsque le nombre d'impulsions accroît.

5.2 Métallo-composites d'or sur la surface ITO-B (4Ω)

Les images AFM de l'échantillon Ag ITO-B pour les surfaces irradiées et non- irradiées sont présentées sur le Figure 35. La taille de l'image AFM de la région non-iradiée est 5x5 μm. Dans les autres cas, les tailles des images sont 10x10 μm. Les images montrent que les surfaces après irradiation ont été modifiées. Sur la surface du matériau, on a observé des structures irrégulières,qui dépendent de la quantité d'impulsions sur la surface du matériau.

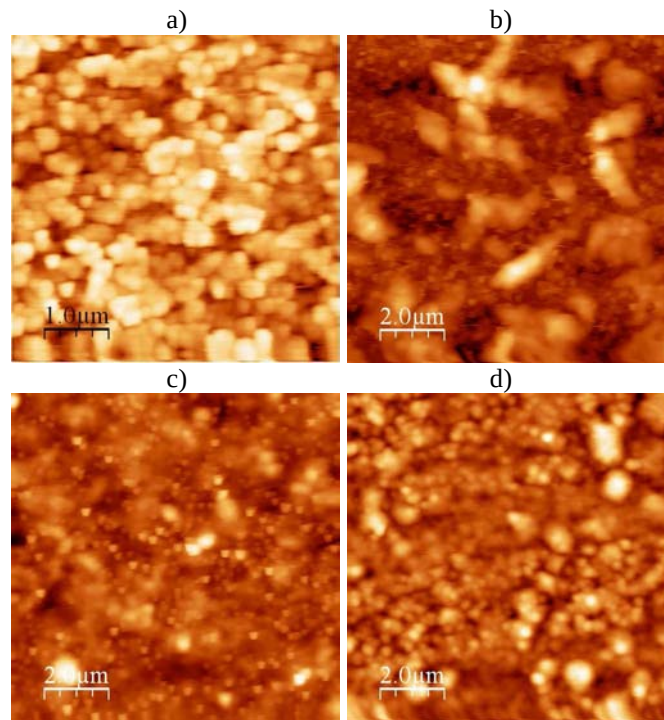


Figure 35. La couche de Au ITO-A non-irradiée (a) et irradiée (b) par une impulsion laser Nd:YAG.

Le plus grand changement a été observé dans le région irradiée par une impulsion (1064 nm). La valeur RMS de cette région a augmentée de près de six fois. Lors des impulsions suivantes, celle-ci a diminuée. Les valeurs statistiques de l'analyse de la rugosité sont montrées sur le Tableau 10.

	Non - irradié	1 impulsion	3 impulsions	5 impulsions
RMS [nm]	3.8510	24.710	13.549	9.6808
Hauteur moyenne [nm]	16.174	55.860	42.086	27.066
Hauteur maximale [nm]	36.309	180.30	123.62	70.28
Taille moyenne de grains [nm]	351	1090	664	547

Tableau 10. L'analyse de la rugosité pour Au ITO-B. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm.

À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 36), on a calculé le coefficient RMS_{saf} pour deux régions :

- $RMS_{saf} = (3.79 \pm 0.37)$ nm – la région non-irradiée
- $RMS_{saf} = (26.8 \pm 1.31)$ nm – la région irradiée par une impulsion

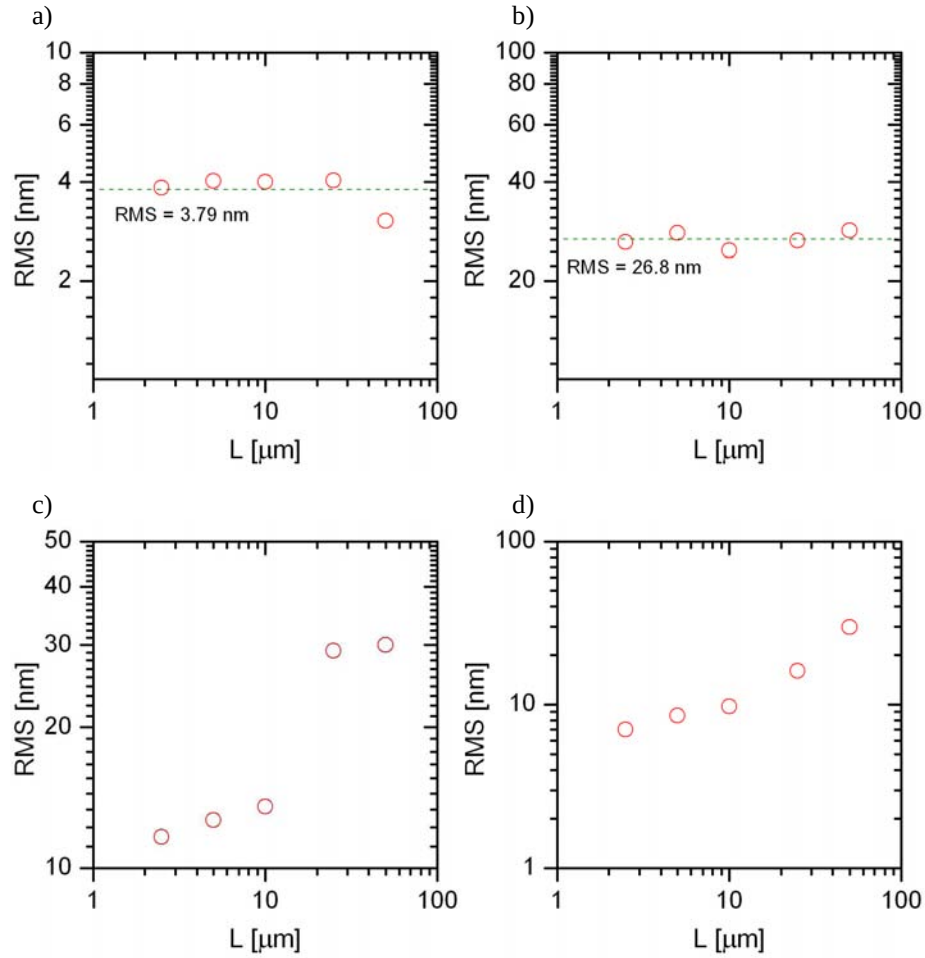


Figure 36. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par une (b) trois (c) et cinq (d) impulsions.

Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les zones irradiées par trois et cinq impulsions sont très irréguliers. Pour cette raison, les calculs de la longueur de corrélation et du coefficient RMS_{saf} n'ont pas été possibles. Les surfaces des régions irradiées par trois et cinq impulsions sont très irrégulières et ne peuvent pas être classées en utilisant cette méthode.

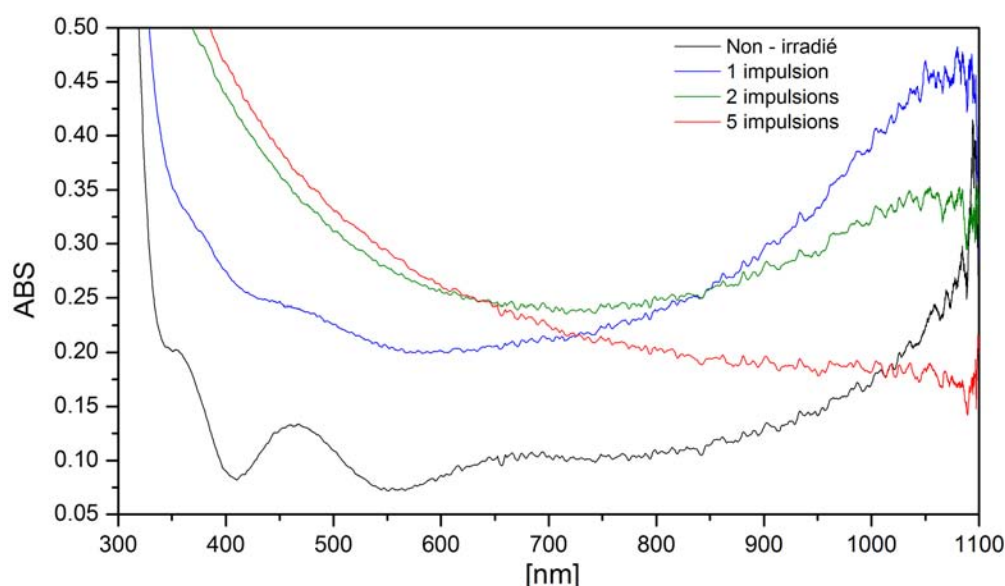


Figure 37. Le spectre d'absorption de l'échantillon Au ITO-B pour la région non – irradiée et les régions irradiées par 1, 3 et 5 impulsions (1064 nm).

Le spectre d'absorption de l'échantillon Au ITO-B dans la gamme 300-1100 nm, est montré sur la Figure 37. La ligne noire correspond au spectre d'absorption avant irradiation et on voit que celui-ci a deux pics d'absorption : le premier pour la lumière de longueur d'onde 352 nm à proximité de l'absorption du substrat de verre et le second pour l'absorption de la lumière de longueur d'onde 463 nm. En outre, l'échantillon absorbe la lumière dans le rayonnement rouge et infrarouge. Pour cet échantillon, l'absorption de la lumière infrarouge est clairement supérieure à celle de la lumière visible et celle proche de l'ultraviolet. L'absorption de la région irradiée par une impulsion (ligne bleue) est supérieure à l'absorption de l'échantillon avant irradiation, et l'absorption est importante dans les domaines de l'ultraviolet et du proche infrarouge.

	Région 1	Région 2	Région 3
Nombre d'impulsions	1	3	5
L'énergie de départ des impulsions	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
L'énergie E_T des impulsions particuliers	1) 38 mJ	1) 38 mJ	1) 38 mJ
		2) 25 mJ	2) 24 mJ
		3) 23 mJ	3) 24 mJ
			4) 29 mJ
			5) 42 mJ

Tableau 11. Les énergies des impulsions transmises.

En conformité avec les travaux présentés par Kityk et al. [11], le premier faisceau laser Nd: YAG peut induire sur l'échantillon une génération de seconde harmonique. L'interférence des deux ondes (primaire et deuxième d'harmoniques) peut être à

l'origine de la formation des structures périodiques à la surface du matériau [71]. Le Tableau 11 montre les valeur de l'énergie E_T . La faible valeur de l'énergie témoigne de la forte absorption et de la dispersion de l'énergie du laser causé par l'échantillon.

5.3 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-A (50 Ω)

La figure suivante représente l'image AFM des surfaces non irradiées et irradiées pour l'échantillon Ag ITO-A. Avant irradiation, la structure de la surface était régulière (Figure 38a). La valeur *RMS*, pour cette région, est égale à 2,5749 nm. Puis l'irradiation de la surface a révélée de nombreuses structures complexes. Les plus intéressantes sont les structures périodiques visibles sur la Figure 38b. Ces structures sont périodiques sur les bords de l'espace irradié par une impulsion laser Nd:YAG ($\lambda = 1064\text{nm}$). La période de cette structure photo - induite est égale à $(1.15 \pm 0.02) \mu\text{m}$.

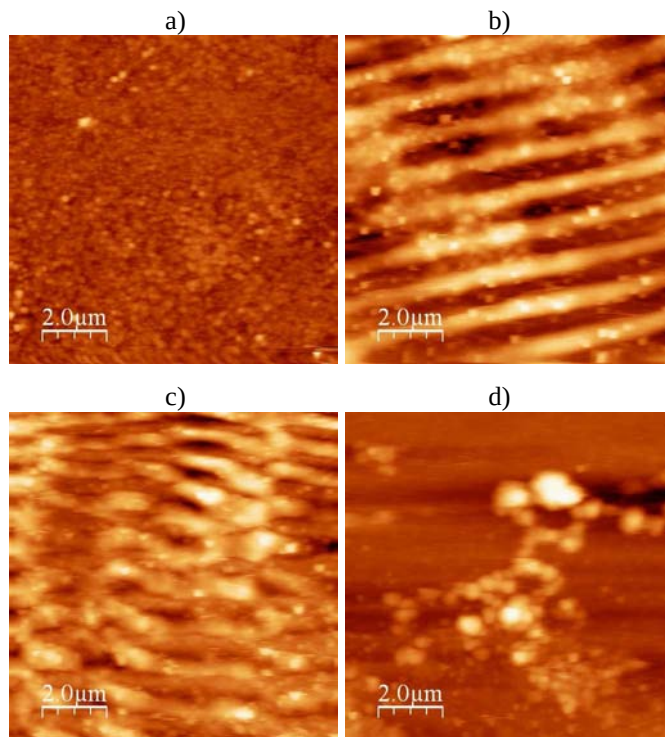


Figure 38. La couche de Ag ITO-A non-irradiée (a) et irradiée par une (b), trois (c) et cinq (d) impulsions de laser Nd:YAG.

L'images AFM de la surface irradiée par trois et cinq impulsions est montrée dans la Figure 38 c, d. La dégradation des structures périodiques peut être vu dans la région irradiée par trois impulsions laser. La zone irradiée par cinq impulsions laser ne contient pas de structures périodiques. L'analyse de la rugosité de surface des images AFM

indiqué ci-dessus, est donnée dans le Tableau 12. On peut voir que la valeur RMS des zones irradiée est similaire pour chaque échantillon.

	Non - irradié	1 impulsion	3 impulsions	5 impulsions
RMS [nm]	2.5749	32.895	32.872	27.458
Hauteur moyenne [nm]	13.666	79.836	110.17	79.086
Hauteur maximale [nm]	47.240	194.97	240.66	247.23
Taille moyenne de grains [nm]	273	2226	1132	1445

Tableau 12. L'analyse de la rugosité pour Ag ITO-A. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm .

À l'aide des graphiques $RMS = f(L)$ (Figure 39), on a calculé la longueur de corrélation t_c et le coefficient RMS_{saf} seulement pour la région irradiée par cinq impulsions. Ces valeurs sont $t_c = 5.7 \mu\text{m}$ et $RMS_{saf} = (24.3 \pm 2.9) \text{ nm}$. Pour les régions non- irradiées et irradiées par trois impulsions, on a calculé le coefficient RMS_{saf} :

- o $RMS_{saf} = (3.79 \pm 0.37) \text{ nm}$ – la région non - irradiée
- o $RMS_{saf} = (27.5 \pm 3.34) \text{ nm}$ – la région irradiée par trois impulsions

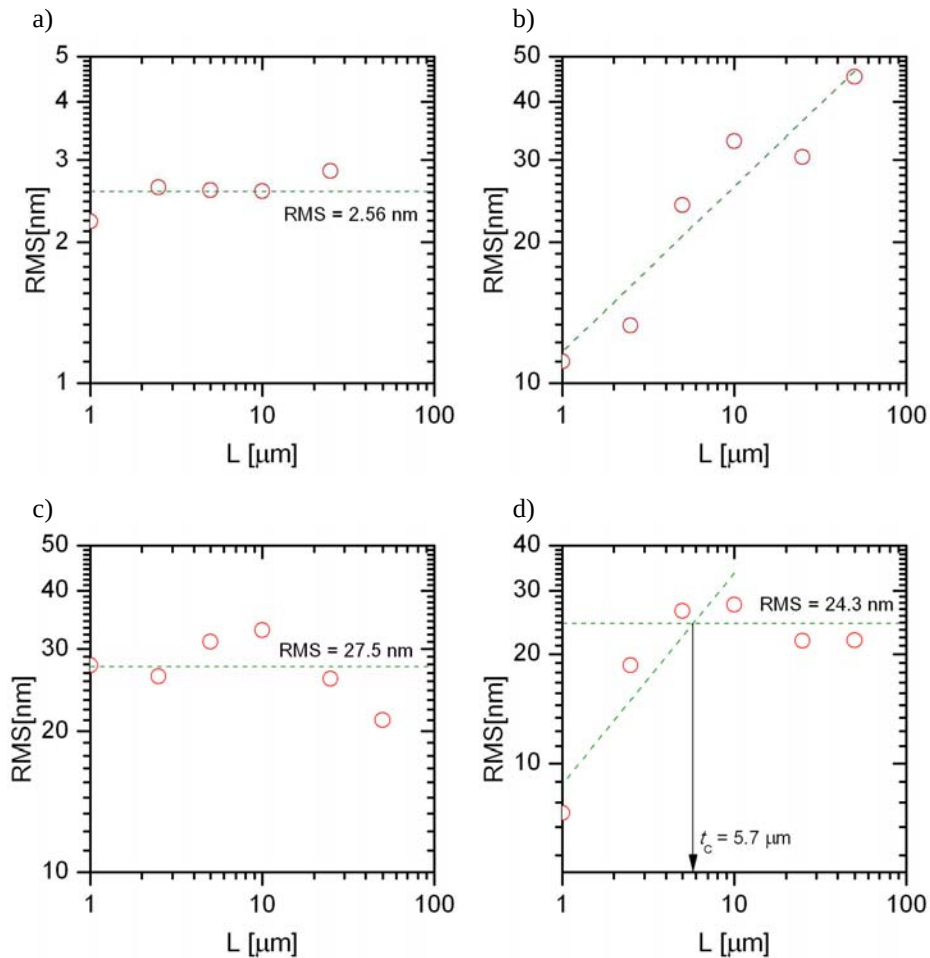


Figure 39. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par une (b) trois (c) et cinq (d) impulsions.

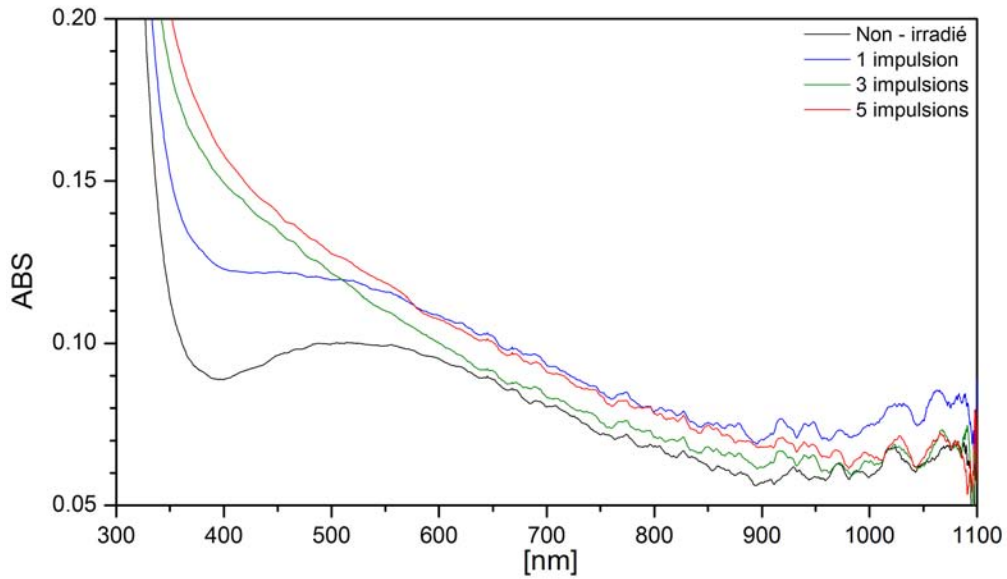


Figure 40. Le spectre d'absorption de l'échantillon Ag ITO-A pour la région non – irradiée et les régions irradiées par 1, 3 et 5 impulsions (1064 nm).

Les résultats de l'expérience ont montré des changements dans le spectre d'absorption des régions irradiées (Figure 40). Le plus petit spectre d'absorption est obtenu pour la région non-irradiée. Le trait caractéristique de ce spectre est le large pic d'absorption conforme à la deuxième harmonique du laser Nd :YAG. Pour cette raison, la probabilité d'occurrence d'une absorption à deux photons est plus grande que pour les autres échantillons.

	Région 1	Région 2	Région 3
Nombre d'impulsions	1	3	5
L'énergie des impulsions d'entrée	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
L'énergie E_T des impulsions particuliers	1) 71 mJ	1) 65 mJ	1) 72 mJ
		2) 61 mJ	2) 64 mJ
		3) 61 mJ	3) 64 mJ
			4) 64 mJ
			5) 72 mJ

Tableau 13. Les énergie des impulsions transmises.

Le Tableau 11 montre les valeurs de l'énergie E_T des impulsion laser qui traversent les échantillons. On peut voir que l'énergie E_T est d'environ 60–70 % de l'énergie de l'impulsion laser. L'énergie des premières impulsions est toujours plus grand que celle des autres.

5.4 Métallo-composites d'argent sur la surface ITO-B (4Ω)

Les trois régions de la surface ITO-B avec métallo – composites d'argent ont été irradiées par une, trois et cinq impulsions du laser Nd YAG. Les résultats de l'analyse AFM sont montrés sur la Figure 41.

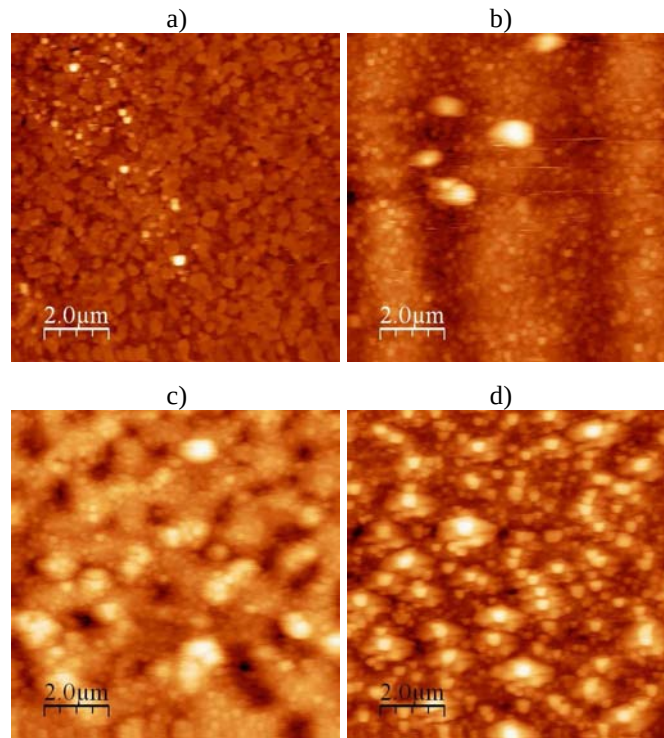


Figure 41. La couche de Ag ITO-B non-irradiée (a) et irradiée par une (b), trois (c) et cinq (d) impulsions du laser Nd:YAG.

Dans la région irradiée par une impulsion, on a découvert une structure périodique (Figure 41b). Dans les autres régions, ces structures n'ont pas été retrouvées. Les valeurs de l'analyse de la rugosité sont montrées sur le tableau ci-dessous.

	Non - irradié	1 impulsion	3 impulsions	5 impulsions
RMS [nm]	5.3096	23.1486	25.4253	26.6705
Hauteur moyenne [nm]	20.4595	69.4655	83.0535	67.0717
Hauteur maximale [nm]	77.9203	219.489	187	182.170
Taille moyenne de grains [nm]	312	1289	976	781

Tableau 14. L'analyse de la rugosité pour Ag ITO-B. Ces résultats concernent une zone de 10 x 10 μm.

La valeur *RMS* et la taille moyenne des grains de la région non-irradiée sont respectivement égales à ~5.3 nm et 312 nm. Après irradiation, les valeurs *RMS* des régions irradiées augmentent d'environ cinq fois. De même, la taille moyenne des grains augmente ~4, ~3 et ~2,5 fois pour les régions irradiées par une, trois et cinq impulsions.

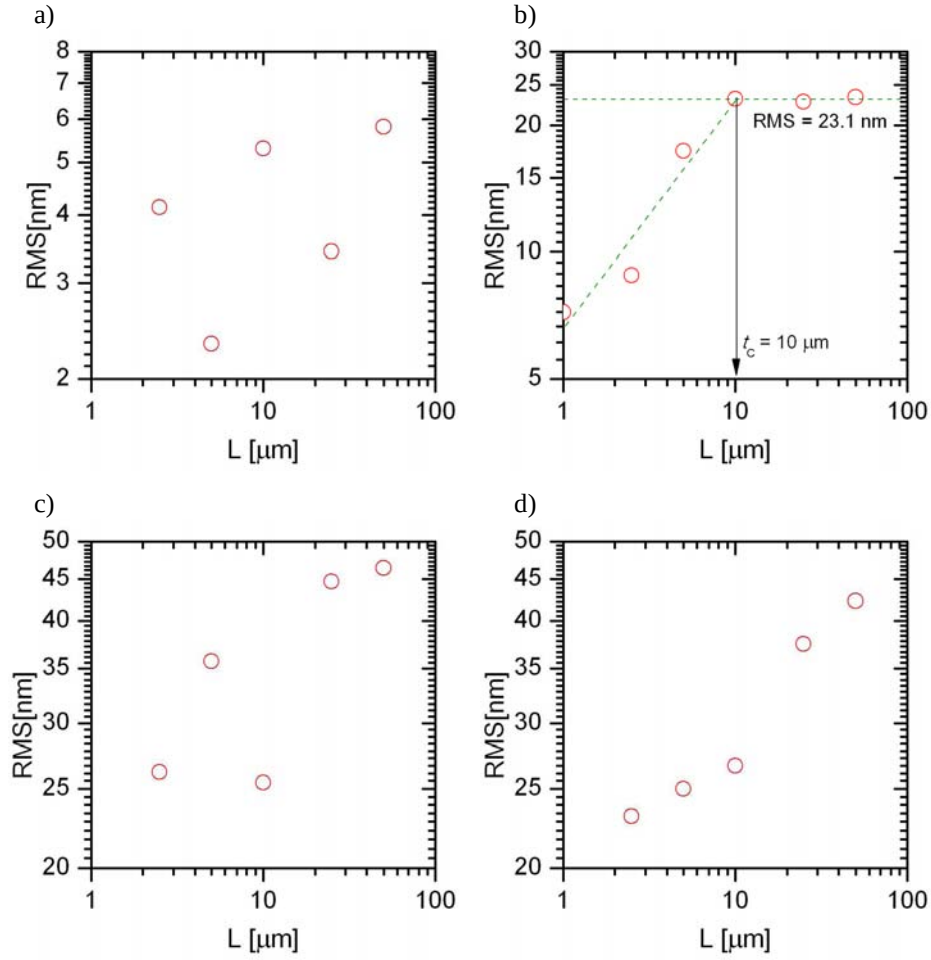


Figure 42. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par une (b) trois (c) et cinq (d) impulsions.

À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 42), on a calculé la longueur de corrélation t_c et le coefficient RMS_{saf} uniquement pour la région irradiée par une impulsion. Les coefficients RMS_{saf} et t_c de cette région sont égaux à 23,1 nm et 10 μm. Dans d'autres cas, le calculé des valeurs RMS_{saf} et t_c n'a pas été possible.

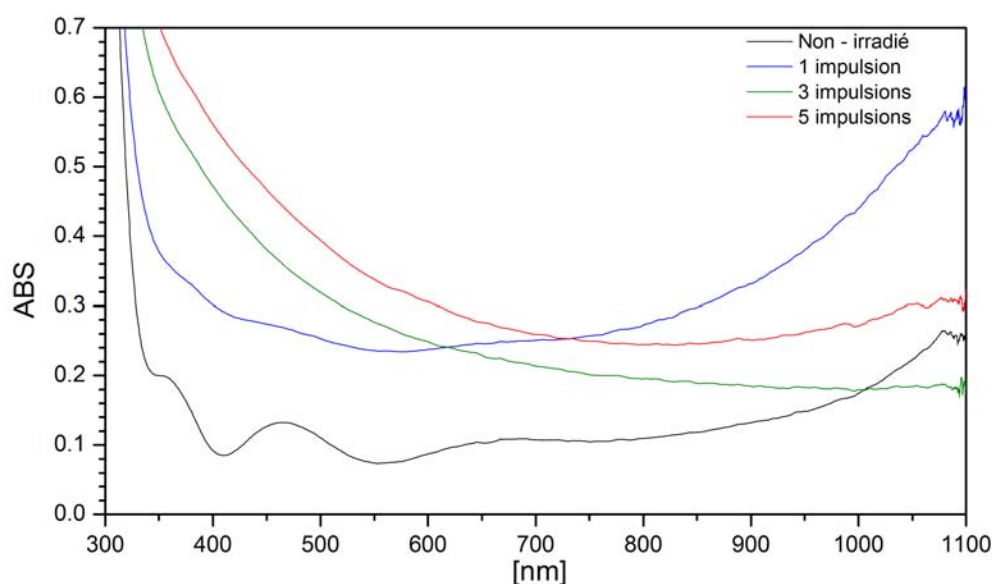


Figure 43. Le spectre d'absorption de l'échantillon Ag ITO-B pour la région non – irradiée et les régions irradiées par 1, 3 et 5 impulsions (1064 nm).

Le spectre d'absorption de la région non-irradiée a deux pics (Figure 43). Le premier correspond à une lumière monochromatique de longueur d'onde 465 nm et le deuxième à une lumière de longueur d'onde 355nm. Le valeur du deuxième pic est exactement égale à celle de la troisième harmonique du laser Nd:YAG. De même, l'absorption des régions irradiées est plus importante.

	Région 1	Région 2	Région 3
Nombre d'impulsions	1	3	5
L'énergie des impulsions d'entrée	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
L'énergie E_T des impulsions particuliers	1) 26 mJ	1) 21 mJ	1) 28 mJ
		2) 20 mJ	2) 20 mJ
		3) 23 mJ	3) 23 mJ
			4) 28 mJ
			5) 37 mJ

Tableau 15. Les énergie des impulsions transmises.

Dans le Tableau 15, on a donné les valeurs de E_T mesuré au cours de l'expérience. Les régions 1, 2 et 3 sont irradiées par une, trois et cinq impulsions du laser Nd:YAG (1064nm). L'énergie moyenne des premieres impulsions est égale à 25 mJ. Cela signifie que environ 75% l'énergie du laser est absorbée ou dispersée par l'echantillon.

5.5 Métallo-composites d'argent sur la surface FTO

La morphologie de surface Ag FTO après et avant l'irradiation est illustrée à la Figure 44. La taille de l'image AFM de la région non-irradiée et irradiée sont $10 \times 10 \mu\text{m}$. Les images montrent que les surfaces après irradiation ont été modifiées.

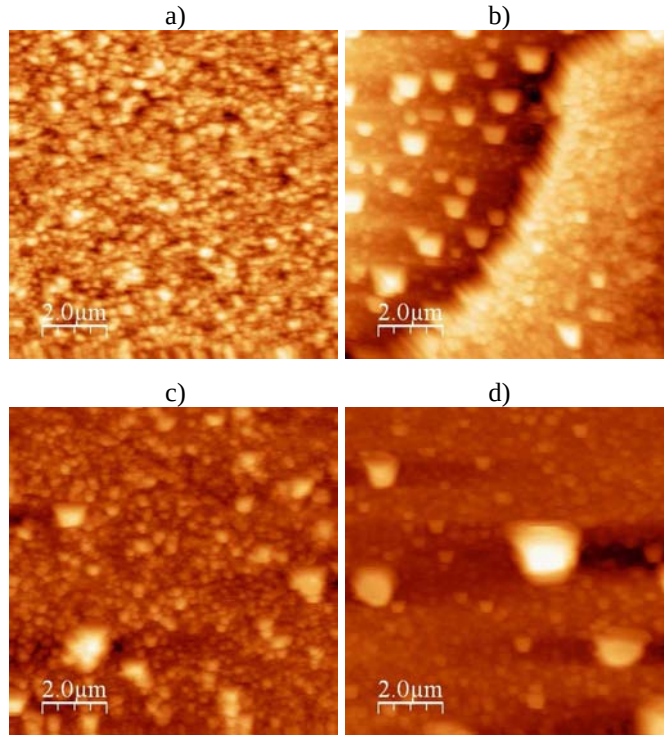


Figure 44. La couche de Ag FTO non-irradiée (a) et irradiée par une (b), trois (c) et cinq (d) impulsions du laser Nd:YAG.

La coefficient RMS, du région irradiée est 19,1174 nm (Tableau 16). Il y a d'une grande valeur en comparaison avec d'autres échantillons. Le plus grand le valeur d'une taille moyenne de grains, a été enregistrée pour la région irradiée par une impulsion.

	Non - irradié	1 impulsion	3 impulsions	5 impulsions
RMS [nm]	19.1174	46.7052	54.999	82.9379
Hauteur moyenne [nm]	77.4492	122.067	170.147	210.664
Hauteur maximale [nm]	156.239	256.139	534.930	725.810
Taille moyenne de grains [nm]	390	1758	625	1445

Tableau 16. L'analyse de la rugosité pour FTO. Ces résultats concernent une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

À l'aide des diagrammes $RMS = f(L)$ (Figure 45), on a calculé le coefficient RMS_{saf} , seulement pour les région non- irradiée et irradiée par cinq d'impulsions, qui sont égale à 19,3 nm et 174 nm. En outre pour la région irradiée par cinq d'impulsions le t_c coefficient, est égal $31 \mu\text{m}$.

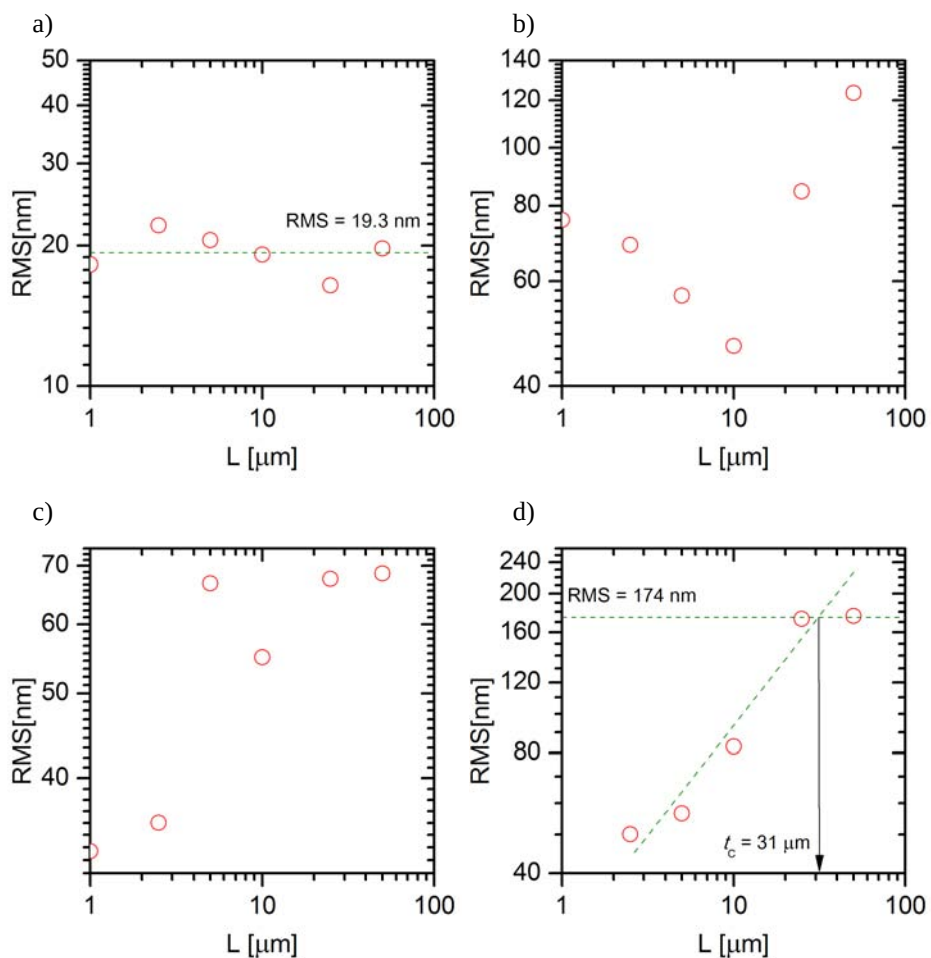


Figure 45. Les diagrammes $RMS = f(L)$ pour les régions non – irradiées (a) et irradiées par une (b) trois (c) et cinq (d) impulsions.

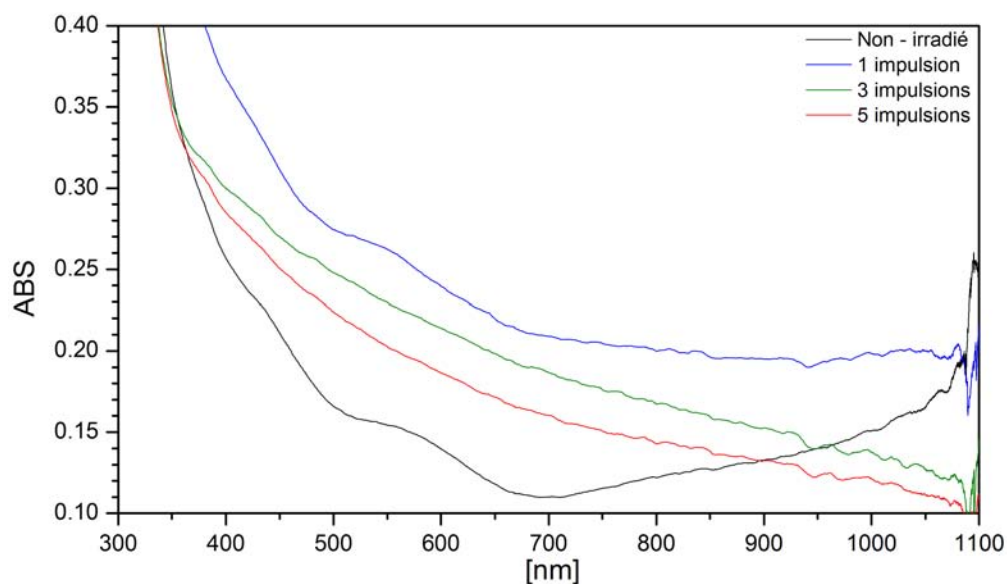


Figure 46. Le spectre d'absorption de l'échantillon Ag FTO pour la région non – irradiée et les régions irradiées par 1, 3 et 5 impulsions (1064 nm).

La Figure 46 represente la courbe d'absorption de l'échantillon FTO ayant des métallos-composites d'or pour la région non – irradiée et celle irradiée par une, trois et cinq impulsions du laser Nd:YAG (1064 nm). Le plus petit spectre d'absorption est obtenu pour la région non-irradiée à l'exception de la région 900 – 1100 nm. Irradiation de l'échantillon, a entraîné une significative augmentation de l'absorption sur toute une gamme spectrale. Toutefois, la plus grande absorption a été observée pour la région irradiée par une impulsion.

	Région 1	Région 2	Région 3
Nombre d'impulsions	1	3	5
L'énergie de départ des impulsions	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
L'énergie transmise E_T des impulsions	1) 59 mJ	1) 61 mJ	1) 60 mJ
		2) 73 mJ	2) 76 mJ
		3) 79 mJ	3) 85 mJ
			4) 86 mJ
			5) 85 mJ

Tableau 17. Les énergie transmise des impulsions.

Le Tableau 17 donne les énergie E_T des impulsions transmise. On peut voir que l'énergie E_T des premières impulsions est d'environ 60 mJ. L'énergie des impulsions suivante est plus grande et dans le cas de la cinquième impulsion, l'énergie $E_T = 85$ mJ.

5.6 Calculs théoriques

La température de l'échantillon sur le site où elle est irradiée par laser augmente. Dans le cas de nano seconde impulsion laser à haute densité de puissance, la température de surface dans un court laps de temps peut être augmentée de plusieurs centaines de degrés [4]. À la base des équations présentées dans les travaux présentés par Lewandowska [13] on a calculé de la température théorique en région irradiée par de laser (Nd:YAG $\lambda = 1064$ nm). Les calculs ne prennent pas considération de l'échange de chaleur de région irradiée avec l'espace environnant.

	Chaleur massique $c_p [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	Masse volumique $\rho [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	$c_p \rho$ $[\text{J m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}]$	Température de fusion [K]
Or	128	19 300	2 470 400	1337
Argent	250	10 490	2 622 500	1234
ITO	~ 340	~ 7 180	~ 2 441 200	1800 – 2200

Tableau 18. Les propriétés physiques d'or, d'argent et ITO [14 - 15]

Le Tableau 18 donne les propriétés physiques d'or d'argent et du un produit chimique ITO. Les calculs supposent que l'échantillon a une épaisseur de 300 nm et est constitué d'une couche d'une épaisseur de 80nm (d'or ou d'argent) et la couche ITO à d'une épaisseur de 220 nm (ITO). D'autres paramètres physiques nécessaires pour effectuer les calculs sont présentés dans le tableau 22.

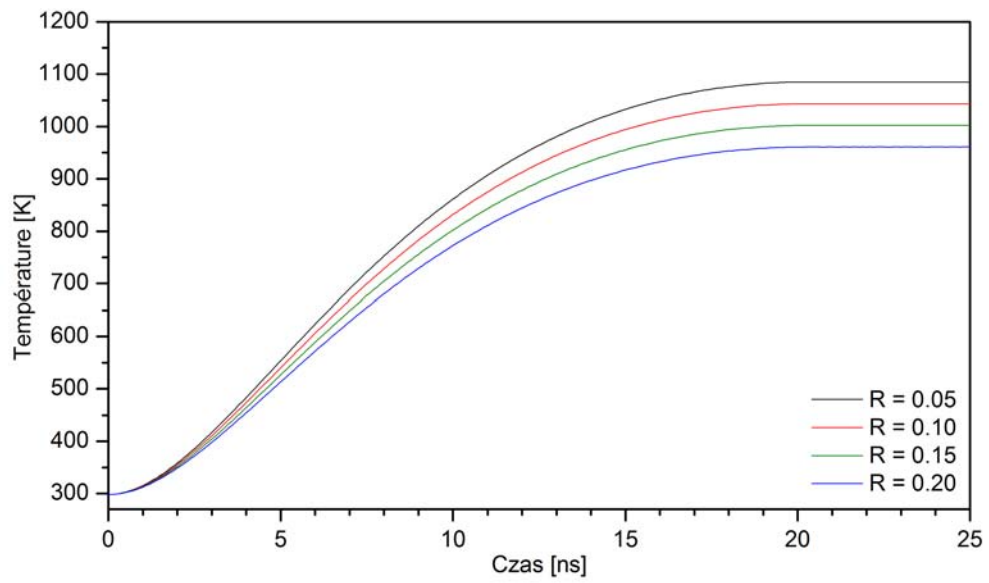
Échantillon	Coefficient d'absorption $\mu_{1064nm} [m^{-1}]$	Transmission $T_{1064nm} [\%]$	Coefficient de réflectance R_{1064nm}	Énergie $E_T [mJ]$
Au ITO-A	$4.6604 \cdot 10^5$	87	0.05 - 0.20	66
Au ITO-A	$1.7708 \cdot 10^6$	59	0.05 - 0.20	38
Ag ITO-A	$5.0242 \cdot 10^5$	86	0.05 - 0.20	71
Ag ITO-A	$1.8329 \cdot 10^6$	58	0.05 - 0.20	28
Ag FTO	$1.3452 \cdot 10^6$	67	0.05 - 0.20	54

Tableau 19. Les propriétés physiques des échantillon testés.

Le coefficient d'absorption pour l'onde $\lambda = 1064$ nm a été calculé à la base les spectres de transmission et d'absorption, ainsi que la connaissance de l'épaisseur des couches des échantillons. Les calculs ont été effectués pour différentes valeurs de réflectance R_{1064nm} . La température des échantillons avant l'irradiation était d'environ 298 K. Durée de l'impulsion laser d'environ 20 ns. Pendant ce temps, presque toute l'énergie de la lumière laser est absorbée par l'échantillon à une profondeur de $4.6/\mu$ [13]. En conséquence, la température de la région irradiée augmente.

La Figure 47 montre des changements de température pour les échantillons contenant de métallos-composites d'or sur la surface ITO-A et ITO-B. Les calculs montrent que la température de l'Au-ITO A (Figure 47a) sur la région irradiée par une impulsion laser est augmenté de plusieurs centaines de degrés. Dans le coefficient de réflexion R admittée, la température maximale est égale à 960 K ($R = 0,05$) à 1080 K ($R = 0,20$). Dans le cas du second échantillon ITO-B (Figure 47b) de domaine des changements la température est égale à 1998 K ($R = 0,05$) à 2317 K ($R = 0,20$). Il est donc suffisant pour atteindre la température de fusion de l'or et ITO substrat. Les résultats en corrélation avec les résultats obtenus par C.Daniel et al. [4].

a)



b)

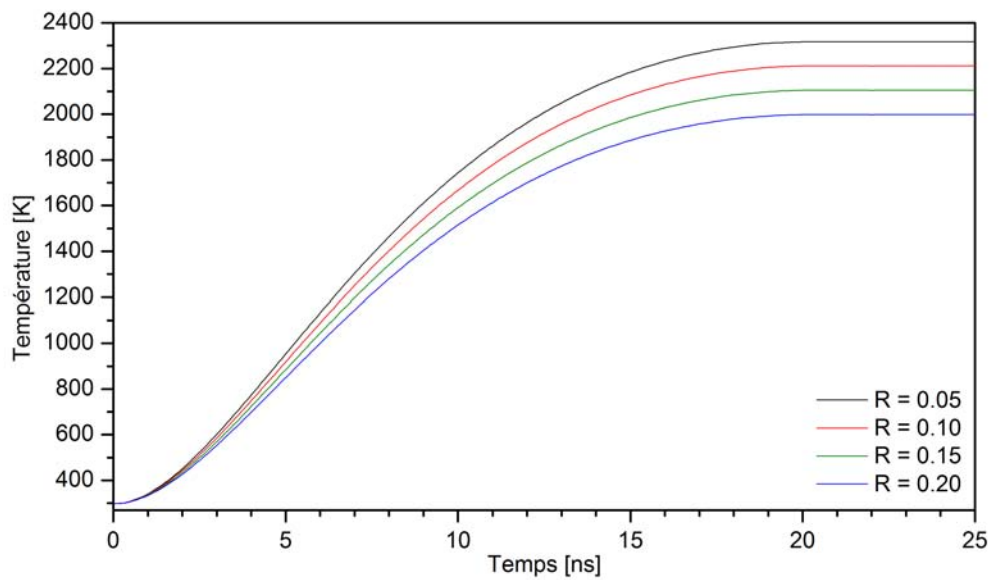
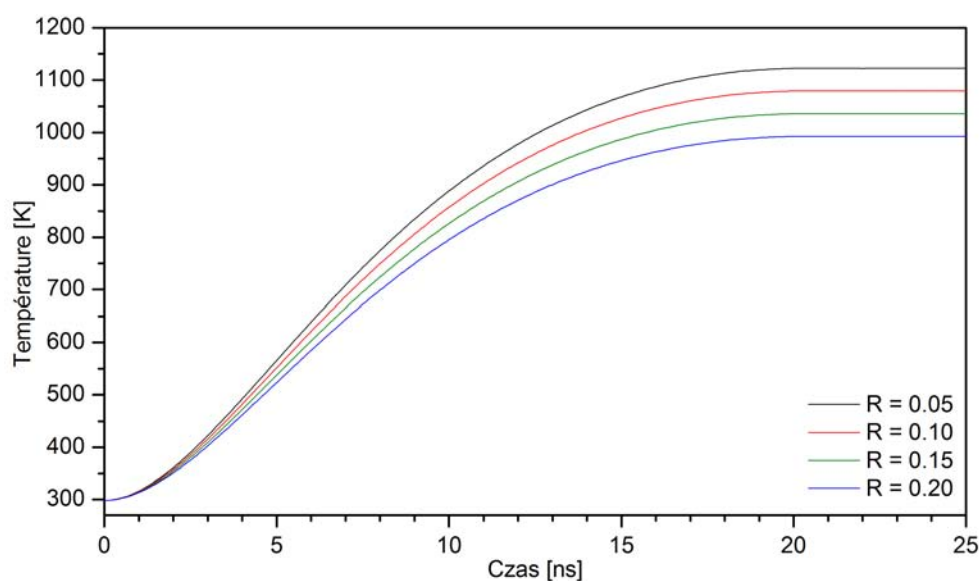


Figure 47. Changement de température de surface. A) Au ITO-A, b) Au ITO-B

a)



b)

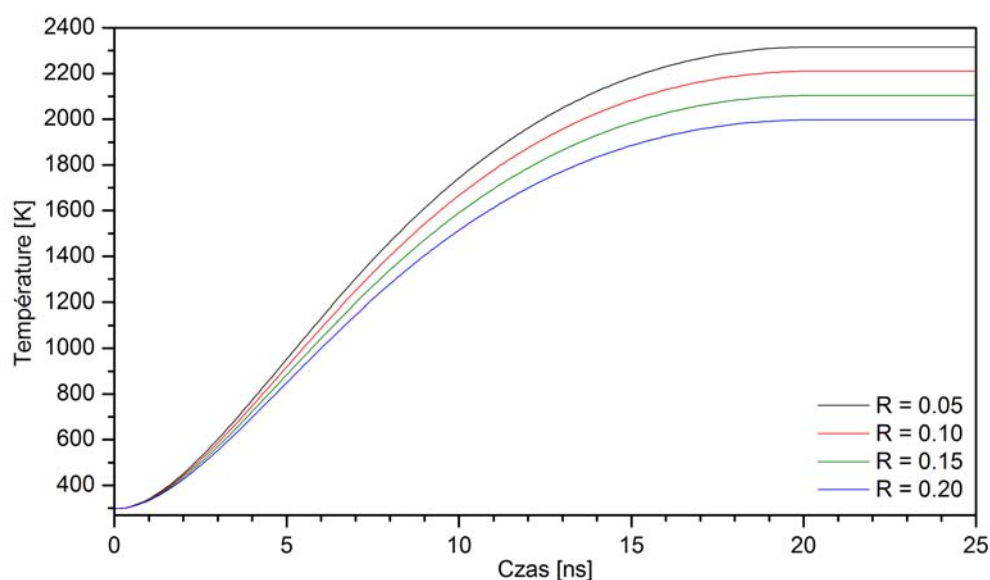


Figure 48. Changement de température de surface. A) Ag ITO-A, b) Ag ITO-B

Des résultats similaires ont été obtenus pour des échantillons contenant de métallos-composites d'argent sur les surfaces ITO-A et ITO-B (Figure 48). Dans le domaine $R = (0,05 \div 0,20)$, la température du Ag ITO-A est égale à 992K à 1122 K. La distribution de la température de l'échantillon Ag ITO-B est très similaires à la distribution de l'échantillon Au ITO-B. On a calculé que la température maximale de surface est K 2316, avec l'hypothèse de la valeur de la réflectivité $R = 0,05$. Les calculs ne sont pas effectuées pour l'échantillon Ag FTO, parce que ne pas obtenir d'informations précises sur la densité et la chaleur spécifique du matériau.

5.7 Analyse des résultats

Dans les recherches préliminaires, les échantillons ont été modifiés par seule impulsion laser. Chaque échantillon a été irradiée par une, trois et cinq impulsions laser. Les propriétés physiques de seule impulsion laser sont présentés dans le Tableau 20.

Type de laser	Longueur d'onde	Pulse énergie	La durée de l'impulsion	Diamètre du faisceau	Densité d'énergie	Densité de puissance
Pulse Nd:YAG laser	1064 nm	100 mJ	20 ns	0.20 cm ²	0.5 J/cm ² 5 kJ/m ²	25 MW/cm ² 250 GW/m ²

Tableau 20. Les propriétés physiques de impulsion utilisée à l'expérimentation.

Des impulsions laser ont changé la morphologie de surface. La Figure 49 présente le changement de la taille moyenne des grains par rapport à la région non-irradiée. On voit que les plus fortes augmentations de la taille moyenne des grains ont été dans des régions irradiées par les premières impulsions. La première impulsion a irradié toujours le surface non modifié. Avant irradiation, la morphologie de la surface a été régulière. Par conséquent, le première impulsion a causé de grandes changements morphologiques sur la surface de l'échantillon. Le plus grand changement de la valeur m a été observé par l'échantillon Ag ITO-A (de résistance carrée 50 Ω). Dans cette région, a révélé de la structure des périodiques. Le plus petit changement de la taille moyenne des grains a été observé par l'échantillon Au ITO-B. Les échantillons Ag ITO-A et Au ITO-B sont différents de résistance carrée et de type de métal – composite.

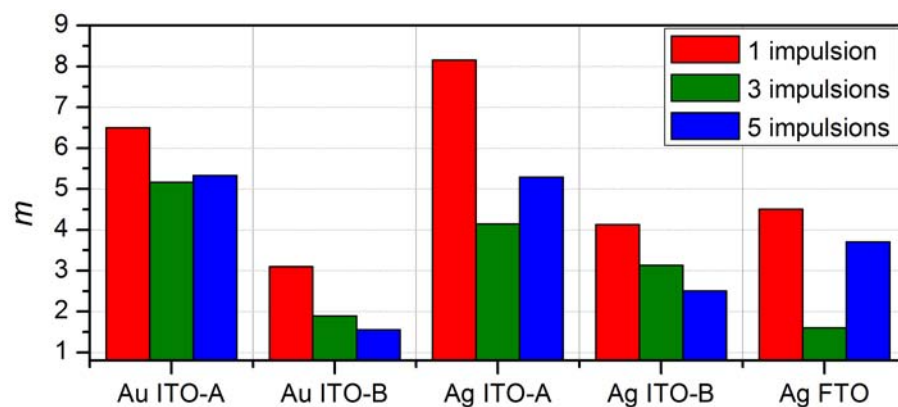


Figure 49. Le changement de la taille moyenne des grains.

Dans le cas du second paramètre n (Figure 50) la nature du changement est très similaire à celle du paramètre m . Le plus grand le changement du coefficient RMS a été observé pour l'échantillon Ag ITO-A, le plus petit pour l'échantillon Au ITO-B.

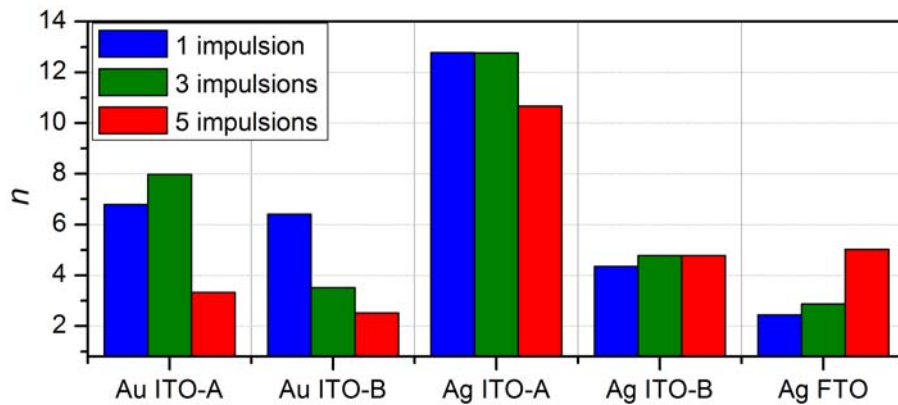


Figure 50. Le changement du coefficient RMS.

Sur la surface des échantillons Ag ITO-A et Ag ITO-B ont été observés les structures périodiques. Les profils de ces structures montre Figure 51. Les structures périodiquement phot-induit n'occupent pas de la toute région irradiée par l'impulsion laser, mais sont situés à la périphérie de la place éclairé. Leur durée et l'amplitude sont déterminés par le résistance carrée du substrat.

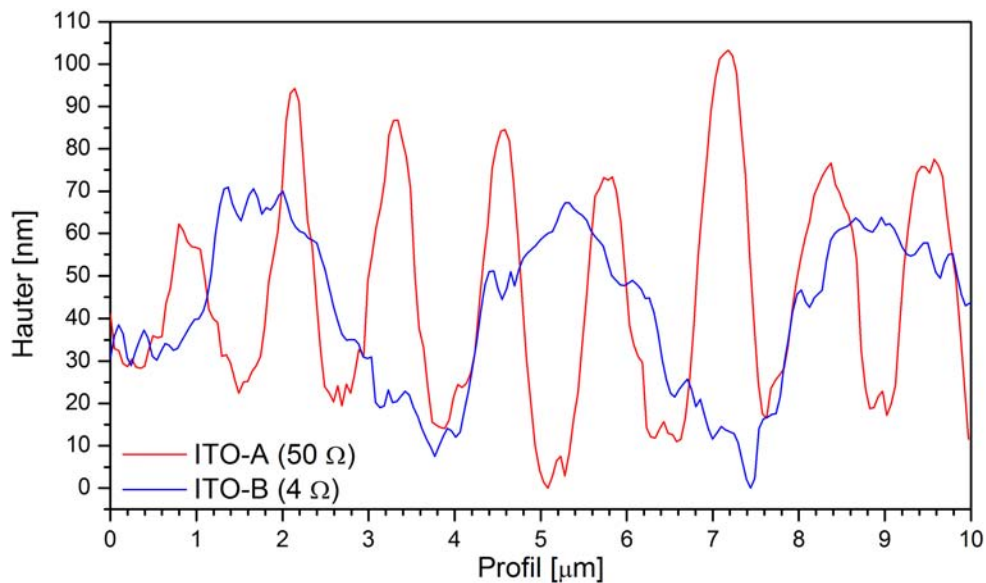


Figure 51. Les profils des structure périodiques à la surface Ag ITO-A et Ag ITO-B.

Dans le cas l'échantillon Ag ITO-A, la période de la structure est égale à $(1,15 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Dans le cas du second échantillons la periode est égale à $(3,32 \pm 0,2) \mu\text{m}$. La résistance ITO dépende de la concentration des dopants SnO_2 dans In_2O_3 structure. Modification de la résistance ITO un changement de la transmission et l'absorption de la matière. La lumière de longueur d'onde 1064 nm (laser Nd :YAG) est mieux transmis par le matériel ITO à résistance plus grand. Ces différences sont

importantes, parce que, comme le montrent des spectres de la transmission des échantillons ITO-A et Ag ITO-B, les transmissions pour lumière de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm sont respectivement égales 86% et 58%. Les transmissions en fonction de la longueur d'onde est présentée dans la Figure 52.

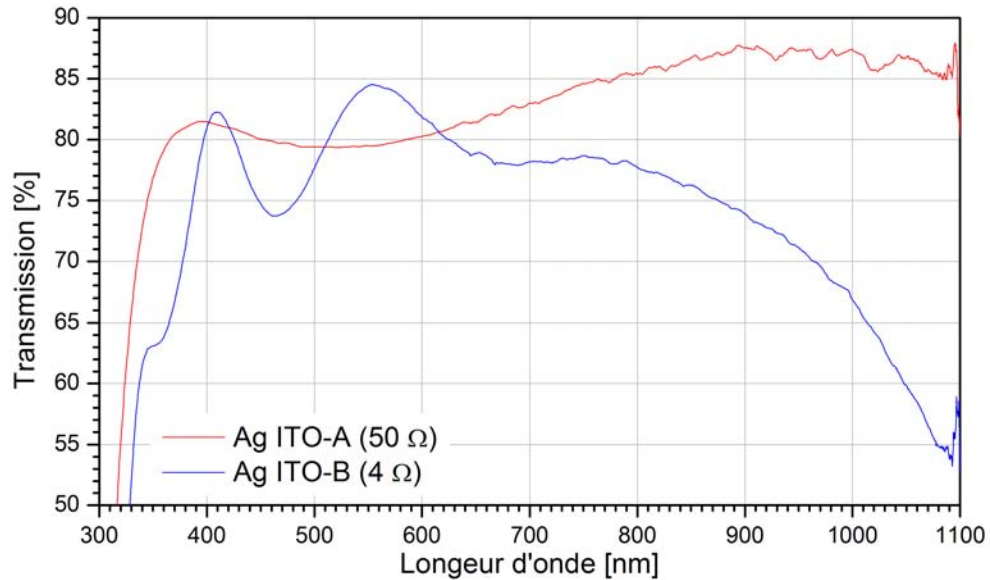


Figure 52. Le spectre de transmission de les échantillons Ag ITO-A et Ag ITO-B pour la région non – irradiée.

En gamme visible de transmission ces deux matériaux est similaire (75 - 85%), des différences significatives apparaissent seulement dans du rayonnement de la lumière rouge et proche infrarouge. Dans cette région, la transmission de la lumière, de l'échantillon Ag-ITO A est considérablement plus grand, que pour l'échantillon Ag-ITO-B. Diminution de la transmission de ITO-B est liée à la plasma minimum, qui trouve dans la région du proche infrarouge. L'échantillon ITO-A a un minimum du plasma à hors la région spectral le spectromètre utilisé à l'expérimentation.

Sur la base de calculs théoriques relatifs de la variation d'une température des régions irradiée, il a été constaté que l'énergie d'impulsion laser est suffisante pour atteindre la température de fusion des métallos-composites l'argent et l'or sur les couches ITO-B. Cette calculs sont des estimations et ne respectent pas de tout mécanismes qui se produisent au moment du transfert et l'échange de chaleur. Les calculs montrent que la densité de puissance du laser utilisé dans l'expérimentation est suffisante pour atteindre la température de fusion des particules Ag et Au. Sur la base des calculs, ont été constaté que le plus important le rôle dans le processus de chauffage des échantillon joue la résistance du substrat ITO. Comme déjà mentionné, elle est liée à la

concentration des porteurs libres dans la matière. Dans le plasma fréquence, coefficient de réflexion et de la perméabilité diélectrique approche de zéro et tout de l'énergie de la laser lumière est absorbée par la couche de matériau. Analyse des changements de température mener à la conclusion que les structures périodiques pouvaient lever au résultat de thermo - déformation de surface. Matériau absorbant l'énergie de la lumière laser à s'étendre. Des frais bords ne sont pas aussi chaud que le centre de région irradiée, l'expansion de la masse de matériau chaud pressé bords formant la structure périodique, similaire à l'impact des impulsions de métaux purs [16]. En outre, il n'y avait pas de corrélation entre le plan de polarisation de la lumière laser et l'emplacement des structures sur la surface du échantillon.

6. RÉFÉRENCE

1. Yoon-Heung Tak, Ki-Beom Kim, Hyoung-Guen Park, Kwang-Ho Lee, Jong-Ram Lee, *Thin Solid Films* 411 (2002) 12–16
2. Tadatsugu Minami, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5822–5828
3. C. Daniel, F. Mucklich, *Applied Surface Science* 242 (2005) 140–146
4. C. Daniel, F. Mucklich, Z. Liu, *Applied Surface Science* 208–209 (2003) 317–321
5. M. Csete, A. Kohazi-Kis, Cs. Vass, A. Sipos, G.Szekeres, M. Deli, K.Osvay, Zs. Bor, *Appl. Sur. Sci.* 253 (2007) 7662–7671
6. Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2933–2940
7. Gang Chang, Jingdong Zhang, Munetaka Oyama, Kazuyuki Hirao, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1204-1209
8. Nikhil R. Jana, Latha Gearheart, and Catherine J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4065-4067
9. B. D. Busbee, S.O. Obare, C.J. Murphy *Adv. Mater.* 2003, 15 No. 5
10. I. Horcas et al. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007)
11. I.V.Kityk, J.Ebothe, I.Fuks-Janczarek, A.A.Umar, K.Kobayashi, M.Oyama, B.Sahraoui, *Nanotechnology (UK)*, V.16, (2005), pp.1687-1692
12. F.Charra, F.Kajzar, J. M.Nunzi, P.Raimond, E.Idiart, *Optics Letters*, (1993) Vol. 18, No. 12
13. M. Lewandowska, *Heat and Mass Transfer* 37 (2001) 333-342
14. *Tablice fizyczno-astronomiczne*, Adamantan, Wrzesień 2005, ISBN 83-7350-065-0
15. Dirk Hohnholz, Karl-Heinz Schweikart, Michael Hanack, *Adv. Mater.* (1999) 11 No. 8
16. H.Liu, M.Bussmann, J.Mostaghimi, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009) 1177–1184

1. WPROWADZENIE	3
2. PRZEGLĄD LITERATURY	5
2.1 Nanokompozyty srebra i złota	5
2.2 Charakterystyka materiałów ZnO oraz In ₂ O ₃	7
2.3 Oddziaływanie światła z materią.	10
2.4 Oddziaływanie plazmonów powierzchniowych.....	14
2.5 Przekazywanie energii cieplnej przez laser	18
2.6 Fotoindukowane struktury periodyczne.....	23
3. ANALIZA OBRAZÓW AFM.....	27
3.1 Ogólna zasada pracy mikroskopu sił atomowych.	27
3.2 Analiza topografii powierzchni.....	29
3.3 RMS w analizie fraktalnej.....	32
4. MATERIAŁY I ICH SYNTEZA	34
5. UKŁAD EKSPERYMENTALNY.....	37
5.1 Jednostki badawcze	37
5.2 Badania wstępne	37
5.3 Badania zasadnicze.....	39
6. REZULTATY BADAŃ WSTĘPNYCH	42
6.1 Metalokompozyty złota na warstwie ITO-A (50Ω/arkusz).	42
6.2 Metalokompozyty złota na warstwie ITO-B (4Ω/arkusz)	45
6.3 Metalokompozyty oraz ziarna złota na warstwie ZnO.....	49
6.4 Metalokompozyty srebra na warstwie ITO-A (50Ω/arkusz)	51

6.5 Metalokompozyty srebra na warstwie ITO-B (4Ω/arkusz).....	54
6.6 Analiza wyników	57
7. REZULTATY BADAŃ ZASADNICZYCH.....	60
7.1 Metalokompozyty złota na warstwie ITO-A (50Ω/arkusz)	60
7.2 Metalokompozyty złota na warstwie Au ITO-B (4Ω/arkusz)	65
7.3 Metalokompozyty srebra na warstwie ITO-A (50Ω/arkusz)	69
7.4 Metalokompozyty srebra na warstwie ITO-B (4Ω/arkusz).....	75
7.5 Metalokompozyty srebra na warstwie FTO (14Ω/arkusz).....	79
7.6 Obliczenia teoretyczne.....	84
7.7 Analiza wyników	87
8. PODSUMOWANIE.....	94
9. UZUPEŁNIENIE.....	97
9.1 Analiza AFM – Badania Wstępne	97
9.2 Analiza AFM – Badania Zasadnicze	110
Bibliografia.....	131

1. WPROWADZENIE

Niniejsza praca poświęcona jest analizie fotoindukowanych zjawisk optycznych w metalokompozytach z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych. Przedmiotem analizy niniejszej rozprawy są materiały zawierające metalokompozyty srebra i złota wyhodowane na cienkich warstwach: ITO (Indium Tin Oxide), FTO (Fluorine Tin Oxide) oraz ZnO. Wielkości pojedynczych metalokompozytów są rzędu 60 – 80 nm. Należy podkreślić, że warstwy, na których wyhodowano metalokompozyty, posiadają interesujące właściwości optyczne i elektryczne, szczególnie w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Dzięki temu, wyżej wymienione materiały znajdują zastosowanie przy budowie organicznych diod świecących [1], baterii słonecznych, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych i plazmowych [2] czy też różnego rodzaju biosensorów.

Główny cel pracy polegał na zbadaniu zasadniczych mechanizmów fizycznych wywołanych impulsami laserowymi. W przypadku metalokompozytów mamy do czynienia z oddziaływaniem monochromatycznego spójnego światła laserowego z plazmonami na powierzchni materiału (SPR – Surface Plasmon Resonance).

Wyniki badań, przedstawione w rozprawie, uzyskano dzięki eksperymentom prowadzonym w dwóch ośrodkach – w Instytucie Fizyki Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, oraz w Laboratorium Mikroskopii i Badań Nanostruktur Uniwersytetu w Reims we Francji. Eksperyment przeprowadzony w Instytucie Fizyki AJD polegał na naświetlaniu powierzchni badanych materiałów przez pojedyncze impulsy nanosekundowego lasera Nd:YAG o gęstości mocy do 25 MW/cm^2 . Prace prowadzone były z wykorzystaniem wiązki laserowej o długości fali 532 oraz 1064 nm. Tak zmodyfikowane powierzchnie analizowane były w Laboratorium Uniwersytetu w Reims przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM – atomic force microscopy). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów ustalono, iż powierzchnie badanych materiałów mogą posiadać trwałe struktury o charakterze periodycznym wywołane pojedynczym impulsem laserowym. Dzięki temu możliwe jest zbadanie procesów oddziaływania kwantów światła laserowego z plazmonami powierzchniowymi.

Procesy tworzenia się trwałych struktur periodycznych w różnych materiałach z wykorzystaniem dwóch lub więcej wiązek laserowych są dobrze znane i szeroko opisywane w literaturze [3], [6]. Na przykład w eksperymencie Daniel-a i Mucklich-a [3]–[4] wiązka światła laserowego była rozdzielana na dwie spójne wiązki, które

w wyniku interferencji tworzyły na powierzchni materiału struktury periodyczne. Jednak współczesna literatura rzadko opisuje procesy tworzenia się takich struktur z wykorzystaniem pojedynczych impulsów laserowych. W związku z powyższym, do najważniejszych celów niniejszej pracy należy:

- a) Wyjaśnienie mechanizmu odpowiedzialnego za powstawanie fotoindukowanych struktur periodycznych w materiałach zawierających metalokompozyty Ag i Au.
- b) Określenie zależności między długością fali światła laserowego, a zmianami morfologicznymi powstałymi w wyniku naświetlenia powierzchni zawierających metalokompozyty.
- c) Określenie zależności między opornością podłoża oraz rodzajem metalokompozytu, a topografią powierzchni materiału.
- d) Ustalenie wpływu oddziaływania pojedynczych impulsów laserowych na morfologię powierzchni badanych materiałów.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1 NANOKOMPOZYTY SREBRA I ZŁOTA

Nano cząsteczki złota i srebra o wielkościach powyżej kilku nanometrów posiadają unikalne właściwości optyczne leżące w zakresie światła widzialnego [7]. Za te właściwości odpowiadają wspólne drgania swobodnych elektronów, zwane plazmonami powierzchniowymi. Częstotliwość rezonansowa plazmonów powierzchniowych (SPR – Surface Plasmon Resonance) zależy od następujących czynników:

- Koncentracji swobodnych nośników (opór przewodnika),
- Kształtu metalokrystalitów,
- Rozmiarów metalokrystalitów,
- Rodzaju metalu lub metali wchodzących w skład metalokrystalitów,
- Wzajemnej odległości pomiędzy metalokrystalitami,
- Przenikalności dielektrycznej materiału otaczającego metalokrystality.

Zmiana jakiegokolwiek z tych parametrów powoduje zmianę rezonansowej częstotliwości plazmowej, a co za tym idzie, zmianę w widmie absorpcyjnym danego materiału. Te unikalne cechy powodują, iż te nano cząsteczki (szczególnie Ag) znalazły zastosowanie w detekcji chemicznej, biochemicznej [9], czy też w medycynie przy diagnozowaniu komórek nowotworowych [10]. Dla tych zastosowań, parametry nano cząsteczek dobierane są w ten sposób, aby częstotliwość plazmonów powierzchniowych leżała w zakresie widma bliskiej podczerwieni gdzie transmisja światła dla ludzkich tkanek jest największa. Badania eksperymentalne i rozważania teoretyczne poszukują takich rozwiązań, dla których niewielka zmiana parametrów otoczenia (przede wszystkim przenikalność dielektryczna), w których znajdują się nano cząsteczki powoduje dużą zmianę w widmie absorpcyjnym [11]. W przybliżeniu quasi – statycznym [12], absorpcja losowo rozmieszczonych elipsoidalnych nano cząsteczek opisana jest równaniem:

$$\sigma_{ABS}(\omega) = \frac{V}{3c} \epsilon_s^{3/2} \sum_{i=1}^3 (Y_i + 1)^2 \frac{\omega \epsilon_2}{(\epsilon_1 + Y_i \epsilon_s)^2 + \epsilon_2^2}. \quad (2.1.1)$$

Gdzie:

ω – częstotliwość optyczna,

V – objętość nano cząsteczki,

c – prędkość rozchodzenia się światła,

ε_s – przenikalność dielektryczna ośrodka otaczającego nano cząsteczki,

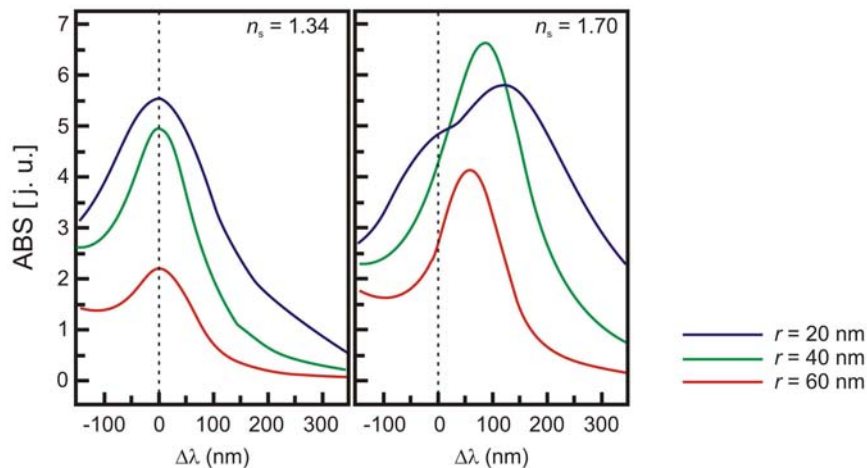
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – odpowiednio rzeczywista i urojona przenikalność dielektryczna nano cząsteczki

$$\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2.$$

Występująca w równaniu (2.1.1) wielkość Y_i związana jest z kształtem nano cząsteczki. Wielkość Y_i oraz współczynnik depolaryzacji L_i (wzdłuż osi i) powiązane są równaniem:

$$Y_i = 1/L_i - 1. \quad (2.1.2)$$

W przypadku, gdy $L = 1/3$ wówczas nano cząsteczki mają kształt sferyczny, gdy zaś $L = 1$ nano cząsteczki mają kształt płaskiego dysku. Rysunek 1 przedstawia teoretyczne widma absorpcji sferycznych nano cząsteczek złota o różnej średnicy w materiale o dwóch różnych współczynnikach załamania.



Rysunek 1. Teoretyczne widma absorpcji sferycznych nano cząsteczek złota o różnej średnicy znajdujące się w ośrodkach o współczynnikach załamania 1.34 (wykres po lewej) i 1.70 (wykres po prawej) [12].

Oś odciętych przedstawia względne przesunięcie pików absorpcyjnych po zmianie współczynnika załamania ośrodka otaczającego nano cząsteczki. Widma absorpcji na wykresie po lewej stronie odnoszą się do nano cząsteczek umieszczonych w materiale o współczynniku załamania $n_s = 1.34$. Jak widać, wysokość pików absorpcyjnych jest zależna od średnicy r nano cząsteczek. Najniższą wartość absorpcji posiada materiał z nano cząsteczkami o średnicy 60 nm (linia czerwona), największą zaś o średnicy 20 nm (linia niebieska). Gdy współczynnik załamania ośrodka, w którym

znajdują się nano cząsteczki zwiększy się, wówczas położenie pików absorpcyjnych zmieni się. Wykres po prawej stronie pokazuje sytuację, w której te same nano cząsteczki znalazły się w ośrodku o współczynnik załamania $n_s = 1.70$. Jak widać, wszystkie piki absorpcyjne uległy silnemu przesunięciu w kierunku dłuższych fal. W przypadku nano cząsteczek o średnicy 20 nm, przesunięcie wynosi około 150 nm.

2.2 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW ZnO ORAZ In_2O_3

Półprzewodniki ZnO (tlenek cynku) i In_2O_3 (tlenek indy) są materiałami powszechnie wykorzystywanymi w optoelektronice. Do badań optycznych często przygotowywane są w postaci cienkich warstw naniesionych na podłoża szklane lub kwarcowe. Cienkie warstwy tych materiałów posiadają dużą transmisję w zakresie światła widzialnego, co sprawia, że buduje się z nich przezroczyste elektrody wykorzystywane do budowy podzespołów elektronicznych [2]. Materiały ZnO i In_2O_3 znajdują zastosowanie przy budowie:

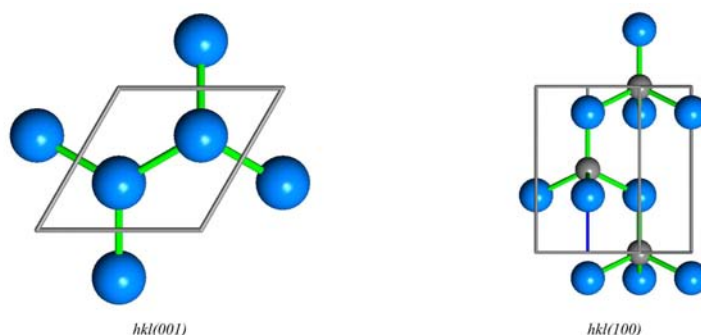
- Wyświetlaczy ciekłokrystalicznych [13]
- Wyświetlaczy plazmowych [14]
- Diod elektroluminescencyjnych [15] emitujących światło w szerokim zakresie spektralnym (widzialnym, podczerwonym oraz ultrafioletowym)
- Organicznych diod elektroluminescencyjnych (tzw. OLED od ang: Organic Light-Emitting Diode) [16], [17]
- Diod emitujących światło laserowe LD (ang. Laser Diode)

Ponadto, ZnO i In_2O_3 odgrywają ważną rolę w konstrukcjach baterii słonecznych, gdzie są wykorzystywane jako transparentne anody [18]–[21] (TCA od ang. – Transparent Conductive Anode). W Tabeli 1 przedstawiono najczęściej używane związki chemiczne wykorzystywane jako transparentne anody.

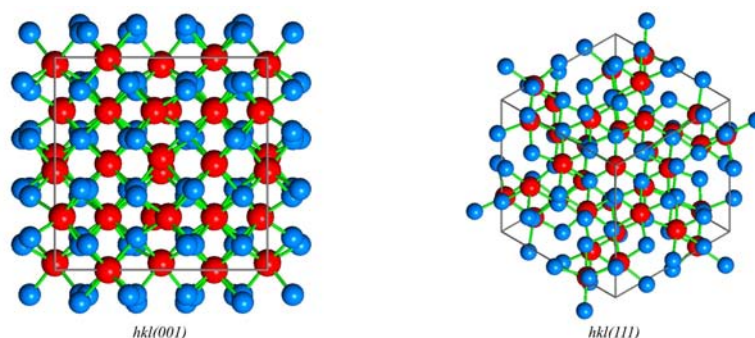
Związek chemiczny	Pierwiastki domieszek
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, F
Ga_2O_3	Sn
SnO_2	Sb, As, Nb, Ta, F
TiO_2	Nb, Ta

Tabela 1. Najczęściej używane związki chemiczne wraz z ich domieszkami używane jako transparentne anody [2].

Spośród materiałów wymienionych w tabeli najlepszymi przewodnikami w tej grupie są: ZnO, CdO oraz In_2O_3 , natomiast najslabszymi są Ga_2O_3 i TiO_2 . Szczególną rolę odgrywa tlenek indowo – cynowy, czyli związek In_2O_3 domieszkowany dwutlenkiem cyny SnO_2 , który nazywany jest w literaturze ITO od ang. – Indium Tin Oxide [23]. Zwiększenie pierwiastków domieszek cyny powoduje wzrost przewodnictwa materiału kosztem jego gęstości optycznej. Cienkie warstwy ITO (~ 200 nm) o oporności podłoża mniejszej niż $10 \Omega/\text{arkusz}$ posiadają transmisję światła około 80%. Zwiększenie oporności ITO do około $100 \Omega/\text{arkusz}$ przez mniejsze domieszkowanie dwutlenkiem cyny powoduje wzrost transmisji materiału do około 90% [22]. Materiał ten, podobnie jak metale, posiada podobną częstotliwość plazmową – światło dla częstotliwości poniżej częstotliwości plazmy jest całkowicie odbijane od powierzchni materiału. W przypadku ITO odpowiada ona światłu podczerwonemu o długości fali $\sim 1\mu\text{m}$. Częstotliwość plazmowa jest związana z koncentracją swobodnych nośników, czyli jest zależna od oporności podłoża materiału. Dla oporności ITO $< 30 \Omega/\text{arkusz}$, współczynnik odbicia dla fal podczerwonych wynosi $> 80\%$. Zwiększenie koncentracji swobodnych elektronów powoduje zmianę częstotliwości plazmowej i przesunięcie granicy odbicia fal. Ze względu na te właściwości, materiał In_2O_3 jest wykorzystywany do budowy gorących zwierciadeł, czyli elementów optycznych przepuszczających światło w zakresie widzialnym i odbijających światło podczerwone. Dwutlenek cyny nie jest jedyną domieszką dla In_2O_3 . Jeżeli w strukturze ITO znajdują się dodatkowe domieszki fluoru wówczas mamy do czynienia z materiałem nazywanym FTO od ang. – Fluorine – doped Tin Oxide [25].



Rysunek 2. Struktura krystaliczna ZnO. Sieć przestrzenna jest siecią heksagonalną, w tym układzie jako komórkę elementarną wybiera się zwykle graniastosłup prosty o podstawie rombowej 60° . Niebieskim kolorem zaznaczono atomy tlenu, szarym atomy cynku [28].



Rysunek 3. Struktura krystaliczna In_2O_3 . Niebieskim kolorem zaznaczono atomy tlenu, czerwonym atomy indy [29]–[30].

Cienkie warstwy półprzewodników ITO, FTO i ZnO są często wykorzystywane jako podłoża do wzrostu metalicznych nanokrystalitów, czyli pojedynczych kryształów metali o wielkościach rzędu 50 – 100 nanometrów [26]–[27]. Związki chemiczne ZnO oraz In_2O_3 w warunkach standardowych są ciałami stałymi. Siecią Bravais’go [31]–[32] ZnO jest sieć heksagonalna o symetrii 6mm i grupie przestrzennej $P6_3mc$. Komórka elementarna kryształu ZnO ma wymiary $a = b = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$. Tlenek cynku, znany jest również jako biel cynkowa i dostępny jest w postaci białego proszku.

	ZnO	In_2O_3
Numer CAS ¹	[1314-13-2]	[1312-43-2]
Masa molowa	81.4084 g/mol	277.64 g/mol
Gęstość	5.606 g/cm ³ , ciało stałe	7.179 g/cm ³ , ciało stałe
Temperatura topnienia	1975 °C	1910°C
Rozpuszczalność w wodzie	1.6 g/L dla temp. 28°C	nierozpuszczalny

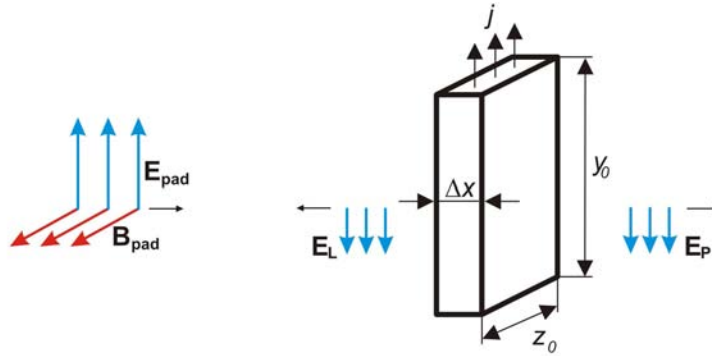
Tabela 2. Podstawowe właściwości fizyczne ZnO i In_2O_3 . Jeśli nie podano inaczej dane dotyczą warunków standardowych (25 °C, 100 kPa).

In_2O_3 posiada sieć regularna przestrzennie centrowana, grupą przestrzenną jest $Ia\bar{3}$. Komórka elementarna tego kryształu ma wymiary $a = b = c = 10.117 \text{ \AA}$. Cienkie warstwy In_2O_3 , w zależności od zawartości domieszek SnO_2 , posiadają zabarwienie koloru od blado żółtego do zielonego. Struktury krystaliczne tych materiałów pokazano na Rysunku 2 (ZnO) i 3 (In_2O_3). Podstawowe właściwości fizyczno – chemiczne zamieszczone są w Tabeli 2.

¹ Numer CAS jest jednym z najpowszechniej stosowanych sposobów identyfikacji substancji chemicznych przypisanych przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service.

2.3 ODDZIAŁYWANIE ŚWIATŁA Z MATERIAŁ.

Rozchodzące się światło będące falą elektromagnetyczną unosi pewną energię. Jeżeli na drodze fali płaskiej ustawimy przeszkodę np.: płytkę, wówczas światło może przekazać swoją energię do płytki. Na Rysunku 4 przedstawiono falę płaską padającą na cienki fragment nieskończonej prostokątnej płytki o grubości Δx , szerokości z_0 i wysokości y_0 [33].



Rysunek 4. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z fragmentem płytki przewodnika. Prąd j indukowany w płytce wytwarza swoje własne pole promieniowania, które rozchodzi się w prawo i w lewo [33].

Padająca fala indukuje w przewodzącej płytce prąd o natężeniu $I = j(z_0\Delta x)$, gdzie j jest indukowaną gęstością prądu. Pomiędzy górną a dolną krawędzią istnieje różnica potencjałów równa $V = Ey_0$. Strata mocy promieniowania na jednostkę objętości wynosi:

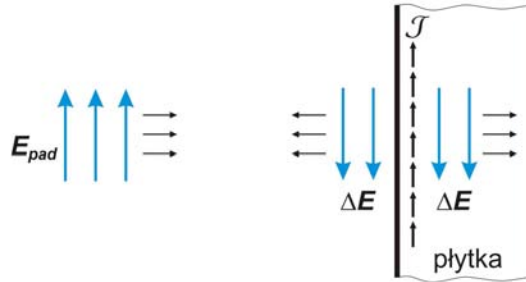
$$\frac{dU}{dt} = IV = (jz_0\Delta x)(Ey_0) = jE(y_0z_0\Delta x). \quad (2.3.1)$$

Zatem, sinusoidalna fala płaska po zderzeniu z przewodzącą płytką wytwarza w niej ciepło jE [W/m³]. Zgodnie z równaniami Maxwella indukowany w płytce prąd musi promieniować swoją własną falę elektromagnetyczną. Każda fala $\mathbf{E}_P$ wypromieniowana na prawo ma kierunek przeciwny do pola, które ją wytworzyło. Gdy przewodnictwo elektryczne σ płytki jest dostatecznie małe (np.: dla grafitu) fala $\mathbf{E}_L$ wypromieniowana na lewo jest słabą falą odbitą. Moc promieniowania tej fali opisuje wektor Poyntinga:

$$\mathbf{S} = \frac{c^2}{4\pi k_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (2.3.2)$$

gdzie c – prędkość światła, k_0 – przenikalność dielektryczna, $\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$ – wektory pola elektrycznego i magnetycznego fali elektromagnetycznej. W przypadku bardzo dobrych przewodników takich jak złoto, srebro czy miedź, tylko część fali elektromagnetycznej

zostanie pochłonięta. Zjawisko to jest jeszcze lepiej widoczne w przypadku nadprzewodnika ($\sigma = \infty$). Na Rysunku 5 przedstawiono omawiany powyżej przypadek.



Rysunek 5. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z powierzchnią nadprzewodnika. Prąd powierzchniowy jest taki, że jego pole ΔE ma wartość bezwzględna równą E_{pad} [33].

Padająca fala E_{pad} indukuje prąd powierzchniowy emitujący pole $\Delta E = -E_{pad}$. Wypadkowe pole wewnątrz płytki jest równe $E = E_{pad} + \Delta E = 0$. Na zewnątrz płytki powstaje fala stojąca z węzłami i strzałkami. Jest ona superpozycją sinusoidalnej fali odbitej i padającej, których natężenia są jednakowe.

W przypadku izolatora, oddziaływanie fali elektromagnetycznej z powierzchnią płytki jest nieco inne ze względu na brak elektronów swobodnych w materiale. Zgodnie ze współczesną teorią kwantową, zewnętrzny elektron jest reprezentowany przez sferyczną chmurę elektronową. Przesunięcie powłoki elektronowej o pewną odległość y (zakładając jednorodny rozkład ładunku w chmurze elektronowej) względem środka atomu spowoduje powstanie siły proporcjonalnej do y . Chmura elektronowa zacznie oscylować ruchem harmonicznym wokół środka atomu. Siła działająca na chmurę elektronu zewnętrznego wynosi:

$$F_{atom} = -m\omega_1^2 y, \quad (2.3.3)$$

gdzie m – jest masą elektronu. Padająca fala elektromagnetyczna o natężeniu pola:

$$E_{pad} = E_0 \cos \omega(t - x/c), \quad (2.3.4)$$

gdzie x jest odległością od źródła, daje dodatkowy wkład do siły działającej na chmurę elektronową:

$$F_{wyp} = F_{atom} + (-e)E_{pad}, \quad (2.3.5a)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -m\omega_1^2 y - eE_{pad}, \quad (2.3.5b)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -\omega_1^2 y - \frac{eE_0}{m} \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (2.3.5c)$$

Wielkość ω_1 jest naturalną częstością oscylacji elektronu atomowego. Rozwiązaniem równania (2.3.5c) jest:

$$y = -\frac{eE_0}{m(\omega_1^2 - \omega^2)} \cos \omega \left(t - \frac{t}{c} \right). \quad (2.3.6)$$

Jeżeli elektromagnetyczna fala płaska pada na płytkę o grubości Δx , wówczas zgodnie z przedstawionym równaniem, elektrony w atomach zaczynają oscylować. Oscylacje elektronów powodują powstanie fali elektromagnetycznej odbitej i fali elektromagnetycznej transmitowanej [33]. Pole w przezroczystym dielektryku można opisać wektorami $\mathbf{E}$ i $\mathbf{H}$, gdzie $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ oraz $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, gdzie $\mathbf{P}$ jest wektorem polaryzacji, ϵ – tensorem przenikalności elektrycznej, ϵ_0 i μ_0 – przenikalnością elektryczną i magnetyczną w próżni [34]. Z równania (2.3.5b) otrzymuje się równanie na wektor polaryzacji :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_1^2 \right) \mathbf{P} = \frac{Ne^2}{m} \mathbf{E}. \quad (2.3.7)$$

Opierając się na równaniach Maxwella:

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\mu_0 \dot{\mathbf{H}}, \quad \text{rot} \mathbf{H} = \epsilon_0 \dot{\mathbf{E}} + \dot{\mathbf{P}}, \quad (2.3.8)$$

można zapisać:

$$\epsilon_0 \mu_0 \ddot{\mathbf{E}} + \mu_0 \ddot{\mathbf{P}} = -\text{rot}(\text{rot} \mathbf{E}) = \Delta \mathbf{E}. \quad (2.3.9)$$

Działając operatorem $(\partial^2/\partial t^2 + \omega_1^2)$ na równanie (2.3.9) i operatorem $(\mu_0 \partial^2/\partial t^2)$ na równanie (2.3.7) oraz dodając stronami wyniki, otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_1^2 \right) \left(\frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{E}} - \Delta \mathbf{E} \right) + \frac{Ne^2}{m} \mu_0 \ddot{\mathbf{E}} = 0. \quad (2.3.10)$$

Gdzie N – jest koncentracją elektronów, a e – ładunkiem elektronu. Rozpatrując płaską falę monochromatyczną rozchodzącą się wzdłuż osi Ox , o polaryzacji wzdłuż osi Oy , opisaną zależnością: $E_y = Ae^{i(kx - \omega t)}$, równanie (2.3.10) przyjmuje postać:

$$(-\omega^2 + \omega_1^2) \left(-\frac{\omega^2}{c^2} + k^2 \right) = \frac{\mu_0 N e^2}{m} \omega^2. \quad (2.3.11)$$

Zakładając, że k^2 :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + \frac{(\mu_0 c^2 N e^2) / m}{\omega_1^2 - \omega^2} \right]. \quad (2.3.12)$$

Wielkość $u = \omega/k$, jest prędkością fazową fali płaskiej w ośrodku dyspersyjnym. Zgodnie z prawami optyki elektromagnetyczna fala świetlna rozchodzi się w płycie z prędkością $u < c$. Iloraz prędkości światła c do prędkości rozchodzenia się światła w ośrodku jest z definicji współczynnikiem załamania:

$$n = \frac{c}{u} = \frac{ck}{\omega}. \quad (2.3.13)$$

Na podstawie definicji (2.3.13) oraz zależności $\mu_0 c^2 = 1/\epsilon_0$ otrzymuje się:

$$n^2 = 1 + \frac{N e^2 / m \epsilon_0}{\omega_1^2 - \omega^2}. \quad (2.3.14)$$

Z równania (2.3.14) wynika, że współczynnik załamania zależy od częstości fali. Taka zależność nazywana jest dyspersją. Jeżeli częstość drgań własnych elektronów ω_0 jest bardzo duża, wówczas równanie można rozłożyć w szereg względem potęg ω/ω_0 . Ograniczając się do pierwszego członu szeregu otrzymuje się:

$$n^2 = 1 + \frac{N e^2}{m \epsilon_0 \omega_1^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_1^2} \right). \quad (2.3.15)$$

Podstawiając $\lambda = 2\pi c / \omega$, gdzie λ jest długością fali w próżni otrzymuje się następujące równanie:

$$n^2 = 1 + R \left(1 + \frac{D}{\lambda^2} \right). \quad (2.3.16)$$

Literą R oznaczono współczynnik refrakcji, literą D współczynnik dyspersji. Wielkość współczynnika załamania jest zależna również od podczerwonych drgań własnych jonów. Uwzględniając powyższe oddziaływanie, polaryzację $\mathbf{P}$ należy przedstawić w postaci: $\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$, gdzie $\mathbf{P}_1$ – polaryzacja elektronowa, $\mathbf{P}_2$ polaryzacją jonową. Uwzględniając powyższe oznaczenia równanie (2.3.7) należy zapisać następująco:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_1^2 \right) \mathbf{P}_1 = \frac{N e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (2.3.17)$$

W opisie drgań jonów, uwzględnia się efektywną masę elektronów m i jonów M :

$$\frac{1}{M^*} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}. \quad (2.3.18)$$

Przyjmując, za liczbę jonów wielkość N/p (liczba elektronów dzielona przez wielokrotność jonizacji) oraz za ich ładunek $Q = ep$, otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_2^2 \right) \mathbf{P}_2 = \frac{Npe^2}{M^*} \mathbf{E}. \quad (2.3.19)$$

Obie zależności (2.3.17) i (2.3.19) oraz równania Maxwella prowadzą do równania:

$$\varepsilon_0 \mu_0 \ddot{\mathbf{E}} + \mu_0 (\ddot{\mathbf{P}}_1 + \ddot{\mathbf{P}}_2) = \Delta \mathbf{E}. \quad (2.3.20)$$

Eliminacja z równania $\mathbf{P}_1$ i $\mathbf{P}_2$ daje równanie szóstego rzędu, a w rezultacie:

$$k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} = \mu_0 \omega^2 \left(\frac{Ne^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)m} + \frac{pNe^2}{(\omega_2^2 - \omega^2)M^*} \right). \quad (2.3.21)$$

Korzystając z definicji współczynnika załamania przedstawionej w równaniu (2.3.13), kwadrat współczynnika załamania z uwzględnieniem drgań własnych jonów wynosi:

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_1^2 - \omega^2)} + \frac{pNe^2}{M^*\varepsilon_0(\omega_2^2 - \omega^2)}. \quad (2.3.22)$$

Jeżeli występuje więcej niż jedna częstotliwość drgań własnych jonów i elektronów wówczas zwiększa się liczba członów z prawej strony równania (2.3.22) [34].

2.4 ODDZIAŁYWANIE PLAZMONÓW POWIERZCHNIOWYCH

W fizyce bardzo często mamy do czynienia z ośrodkami, w których znajdują się swobodne nośniki prądu elektrycznego. Metale zawierają gaz elektronowy, którego koncentracja jest rzędu 10^{29} m^{-3} . Wartość ta, jest praktycznie stała i niezależna od temperatury, ciśnienia, oświetlenia, czy też innych czynników zewnętrznych. W półprzewodnikach koncentracja swobodnych nośników jest kilka rzędów wielkości mniejsza niż dla metali. Wartość ta zależy silnie od czynników zewnętrznych. Powodem tak dużej różnicy pomiędzy metalami, a półprzewodnikami jest istnienie w nich przerwy energetycznej pomiędzy zapełnionym pasmem walencyjnym, a prawie pustym pasmem przewodnictwa. Czyste półprzewodniki w niskich temperaturach w ogóle nie przewodzą prądu. Niemniej jednak, w obu przypadkach mamy do czynienia

ze swobodnymi nośnikami prądu elektrycznego. Tego typu ośrodki nazywane są plazmą [35]. Najprostszym przypadkiem jest plazma jednoskładnikowa (np. tylko elektrony w ciele stałym), w której nośniki nie zderzają się ze sobą. Na skutek zagęszczenia nośników, powstają oddziaływania odpychające i ładunki przemieszczają się. Po chwili dochodzi do sytuacji, w której rozkład ładunków jest jednorodny. Jednak na skutek bezwładności ładunki poruszają się nadal i w miejscu dawnego zagęszczenia powstaje rozrzedzenie. Powstające lokalne pole elektryczne zatrzymuje ładunki, które po pewnym czasie znów zaczynają poruszać się w kierunku dawnego zagęszczenia. Proces ten jest cykliczny, a powstające w układzie drgania nazywane są drganiami plazmowymi.

W celu opisanego omawianego zjawiska, należy znaleźć związek pomiędzy polem elektrycznym i prądem danego ośrodka, w którym istnieje plazma. Jeżeli jeden nośnik o masie m i ładunku q znajduje się w polu elektrycznym:

$$E_x = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.4.1)$$

o kierunku równoległym z osią Ox , jego równanie ruchu i obliczona na tej podstawie prędkość wynoszą:

$$m\ddot{x} = qE_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.4.2)$$

$$v_x = i \frac{qE_0}{m\omega} e^{-i\omega t}. \quad (2.4.3)$$

Gęstość prądu w jednostce objętości o koncentracji nośników N , wywołana przez periodyczne zmienne pole elektryczne wynosi:

$$j_x = Nqv_x = i \frac{Nq^2}{m\omega} E_x = -\frac{Nq^2}{m\omega^2} \frac{\partial E_x}{\partial t}, \quad (2.4.4)$$

$$\mathbf{j} = i \frac{Nq^2}{m\omega} \mathbf{E} = -\frac{Nq^2}{m\omega^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.4.5)$$

Równanie (2.4.5) dotyczy dowolnego kierunku pola. Podstawiając otrzymane wyrażenie na gęstość prądu do równań Maxwella z uwzględnieniem polaryzacji dielektrycznej otrzymujemy

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.4.6)$$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{\epsilon_L}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \mathbf{j} = \frac{1}{c^2} \left(\epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.4.7)$$

Rozwiązaniem w postaci fali biegnącej:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.4.8)$$

jest

$$-\mathbf{k}(\mathbf{E}_0\mathbf{k}) + k^2\mathbf{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_L - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right) \mathbf{E}_0. \quad (2.4.9)$$

W przypadku, gdy $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E}_0$

$$-\mathbf{k}(\mathbf{E}_0\mathbf{k}) + k^2\mathbf{E}_0 = 0, \quad (2.4.10)$$

$$\omega^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_L \varepsilon_0 m} \equiv \omega_p^2. \quad (2.4.11)$$

Częstotliwość ω_p jest częstotliwością plazmonową (drgania własne plazmy). Jak pokazuje równanie (2.4.11), częstotliwość ta w ogóle nie zależy od fali $\mathbf{k}$, natomiast jest zależna jedynie od koncentracji nośników swobodnych.

Rozpatrując falę poprzeczną $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}_0$ mamy:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_L - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right). \quad (2.4.12)$$

W przypadku, gdy częstotliwość $\omega > \omega_p$, k jest rzeczywiste i stałą dielektryczną dla tego przedziału częstotliwości można zdefiniować jako:

$$\varepsilon = \varepsilon_L \left(1 - \omega_p^2 / \omega^2 \right). \quad (2.4.13)$$

Współczynnik odbicia fali od ośrodka jest zdefiniowany według równania [36]:

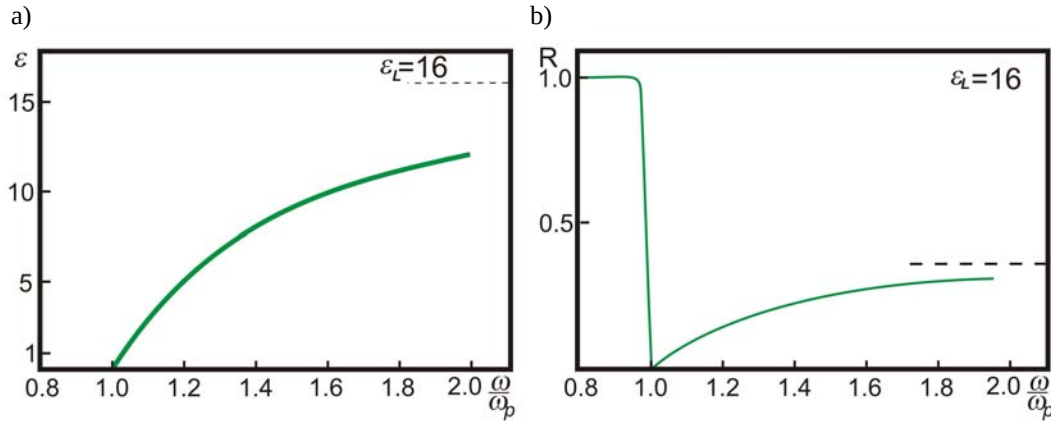
$$R = \left(\frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \right)^2 = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (2.4.14)$$

W przypadku, gdy częstotliwość fali padającej jest dużo większa od częstotliwości plazmonowej, współczynnik odbicia definiuje się następująco:

$$R = \left(\frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \right)^2. \quad (2.4.15)$$

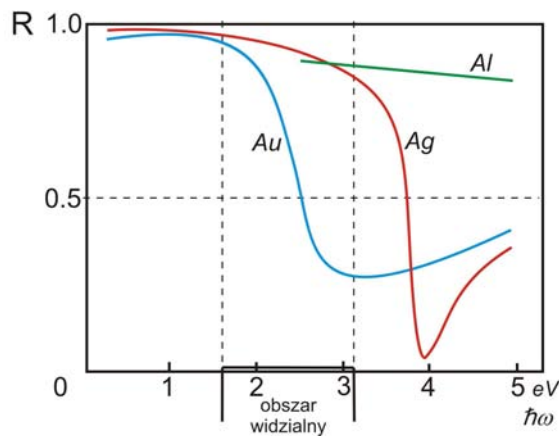
Zależność stałej dielektrycznej i współczynnika odbicia w funkcji ω/ω_p dla materiału którego $\varepsilon_L = 16$ pokazuje Rysunek 6. Gdy częstotliwość fali padającej jest równa

częstotliwości plazmonowej, stała dielektryczna jest równa 0 i fala nie może się rozchodzić.



Rysunek 6. Zależność stałej dielektrycznej (a) i współczynnika odbicia (b) od stosunku częstotliwości fali padającej do częstotliwości plazmonowej [35].

Jeśli częstotliwość ω rośnie stała dielektryczna dąży do pewnej granicy. W omawianym przypadku do $\epsilon_L = 16$. Fala elektromagnetyczna jest całkowicie odbijana, gdy częstotliwość $\omega/\omega_p < 1$. Jeśli częstotliwość fali padającej jest równa częstotliwości plazmy, wówczas wartość współczynnika odbicia gwałtownie spada do 0 – jest to tak zwane minimum plazmowe. Kiedy częstotliwość fali padającej rośnie i jest większa od częstotliwości plazmonowej, współczynnik odbicia R rośnie asymptotycznie do pewnej określonej wartości. Na Rysunku 7 pokazano zmianę wartości współczynnika odbicia w zależności od energii fali padającej dla złota, srebra i aluminium. Minimum plazmowe dla złota leży w obszarze fioletu blisko granicy obszaru widzialnego. Charakterystyczny kolor złota bierze się stąd, iż światło czerwone i pomarańczowe jest lepiej odbijane niż światło niebieskie i fioletowe.



Rysunek 7. Współczynnik odbicia metali w funkcji energii fali padającej [35].

Dla srebra minimum plazmowe przypada w ultrafiolecie (~ 4 eV). Srebro jest bardzo dobrym zwierciadłem, gdyż współczynnik odbicia R dla całego obszaru widzialnego jest w przybliżeniu równy 1. Podobnie zachowuje się aluminium, dla którego $R \approx 1$ w obszarze widzialnym. Przedstawione na rysunku minima plazmowe złota i srebra są znacznie bardziej rozmyte niż te przewidziane na podstawie obliczeń. Dzieje się tak, ponieważ przeprowadzone rozważania teoretyczne nie brały pod uwagę strat energii związanych rozpraszaniem nośników [35].

2.5 PRZEKAZYWANIE ENERGII CIEPLNEJ PRZEZ LASER

W wyniku oddziaływania światła laserowego lub ogólniej strumienia promieniowania z powierzchnią jakiegokolwiek materiału obserwowane są następujące oddziaływania [37] [39]:

- Część strumienia ulega odbiciu (R), przy czym w zależności od struktury powierzchni następuje odbicie zwierciadlane albo zachodzi rozpraszanie powierzchniowe.
- Część strumienia przechodzi przez ciało (transmisja – T).
- Część strumienia jest pochłaniana przez ciało (absorpcja – A), a energia promieniowania jest przekształcana w inny rodzaj energii np.: ciepło.
- Część promieniowania zostaje przekształcona w wyższe harmoniczne światła [40].

Wielkość R , jest równa stosunkowi strumienia promieniowania S_R , odbitego przez powierzchnię danego ciała do strumienia promieniowania padającego na powierzchnię S . Wielkość ta jest nazywana współczynnikiem odbicia:

$$R = \frac{S_R}{S}. \quad (2.5.1)$$

Stosunek T strumienia S_T , promieniowania przepuszczonego przez dane ciało do strumienia S promieniowania padającego na dane ciało nosi nazwę współczynnika transmisji (przepuszczalności):

$$T = \frac{S_T}{S}. \quad (2.5.2)$$

Wielkość A , zdefiniowana jako stosunek strumienia promieniowania S_A , pochłoniętego (zaabsorbowanego) przez dane ciało do strumienia S promieniowania padającego nazywa się współczynnikiem absorpcji (pochłaniania):

$$A = \frac{S_A}{S}. \quad (2.5.3)$$

Zgodnie z zasadą zachowania energii:

$$S = S_R + S_T + S_A. \quad (2.5.4)$$

skąd

$$R + T + A = 1. \quad (2.5.5)$$

Współczynniki refrakcji, transmisji i absorpcji danego ciała są zależne od długości fali promieniowania padającego oraz od temperatury danego ciała:

$$R = f(\lambda, T), \quad T = f(\lambda, T), \quad A = f(\lambda, T). \quad (2.5.6)$$

Przy ustalonej temperaturze T i dla określonej długości fali (promieniowanie monochromatyczne), współczynniki te, nazywane są spektralnymi współczynnikami odbicia R_λ , transmisji T_λ i absorpcji A_λ [37].

W przypadku transformacji absorbowanej energii promieniowania na ciepło, istotne jest poznanie rozkładu temperatury materiału w czasie. Wymagane jest ustalenie funkcji [39] $T(x, y, z, t)$, gdzie: x, y, z są współrzędnymi punktu o temperaturze T w danej chwili t . Przewodzenie ciepła opisane jest prawem Fouriera w postaci:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{g}{\rho c_p}, \quad (2.5.7)$$

Gdzie:

a – współczynnik przewodzenia temperatury [m^2/s],

c_p – ciepło właściwe [J/kg K],

g – wydajność przestrzennego źródła ciepła [W/m^3],

ρ – gęstość [kg/m^3].

Powyższe równanie może zostać sprowadzone do prostszych postaci. Jeżeli w rozpatrywanym materiale nie działają żadne wewnętrzne źródła ciepła wówczas, równanie (2.5.7) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T. \quad (2.5.8)$$

W przypadku przewodnictwa cieplnego ustalonego w czasie, pochodna $\partial T/\partial t = 0$ i równanie (2.5.8) upraszcza się do równania Laplace'a (brak źródeł ciepła):

$$\nabla^2 T = 0, \quad (2.5.9)$$

lub równania Poissona (w przypadku obecności wewnętrznych źródeł ciepła):

$$\nabla^2 T + \frac{g}{\lambda} = 0. \quad (2.5.10)$$

Występujący w równaniu współczynnik λ jest przewodnością cieplną. W prostych przypadkach, w których przewodzenie ciepła jest ustalone i odbywa się tylko w jednym kierunku, równanie (2.5.9) przyjmuje postać:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0, \quad \frac{dT}{dx} = \text{const}. \quad (2.5.11)$$

Jeżeli przewodnictwo cieplne rozpatrywane jest w ciałach o kształcie walca, stożka lub kuli, wówczas zamiast układu współrzędnych prostokątnych stosuje się układ biegunowy [39].

Do opisu przewodnictwa cieplnego przez materiał, którego temperatura zmienia się pod wpływem absorpcji światła laserowego, stosuje się równanie (2.5.7), które uwzględnia istnienie dodatkowych źródeł ciepła. Wydajność przestrzennego źródła ciepła związana jest z energią dostarczoną do materiału przez promieniowanie laserowe i może zostać opisana poniższą zależnością [4] [41][42]:

$$g(x, t) = I(t)(1 - R)\mu \exp(-\mu x). \quad (2.5.12)$$

Oznaczenia występujące w równaniu:

$I(t)$ – czasowo zależna funkcja opisująca intensywność wiązki laserowej [W/m^2],

R – współczynnik odbicia,

μ – spektralny współczynnik absorpcji [m^{-1}].

Powyższe równanie zakłada brak rozchodzenia się ciepła w kierunku prostopadłym do wiązki laserowej, a wiązka światła laserowego jest prostopadła do powierzchni materiału. Ponadto około 99% energii jest absorbowana w głębokości $\delta = 4.6/\mu$ [41].

Dla metali spektralny współczynnik absorpcji μ mieści się w przedziale $(10^7 \div 10^8) \text{ m}^{-1}$, co oznacza pochłanianie prawie całej energii światła laserowego na głębokości warstwy $(45 \div 450) \text{ nm}$. Z tego powodu w wielu pracach [4][43] upraszcza się model

przewodzenia ciepła i zakłada się, że energia wewnętrznego źródła ciepła rozchodzi się tylko w jednej osi – wzdłuż promienia lasera.

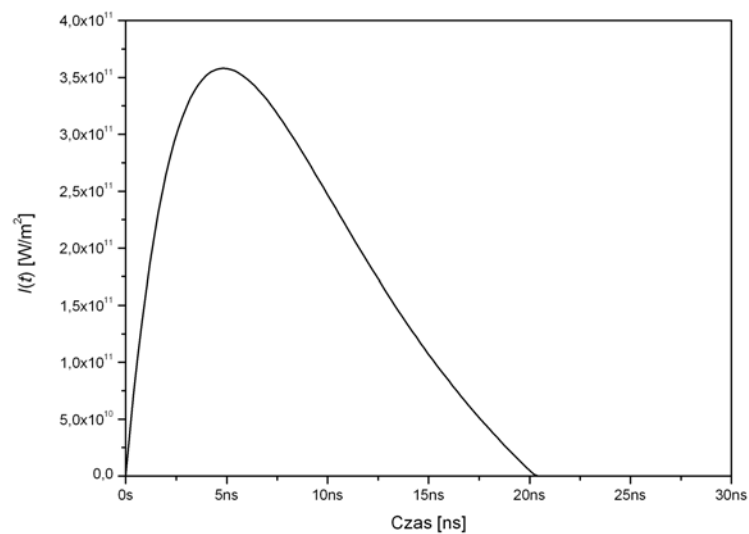
Funkcja $I(t)$ występująca w równaniu (2.5.12) przyjmuje różne postacie w zależności od rodzaju zastosowanego lasera. Jeżeli materiał jest oświetlany laserem dającym wiązkę ciągłą, wówczas $I(t) = \text{const}$. W przypadku oddziaływania pojedynczego impulsu funkcję $I(t)$ najczęściej wyraża się równaniem [41], [44]:

$$I(t) = \begin{cases} A_1(\exp(-c_1 t) - \exp(-c_2 t)) - A_2 \left(\frac{t}{t_i}\right)^2 & \text{gdy } t \leq t_i \\ 0 & \text{gdy } t > t_i \end{cases} \quad (2.5.13)$$

gdzie t_i jest czasem trwania impulsu a parametry A_1 , A_2 , c_1 , c_2 określają kształt impulsu. Gdy energia przekazywana jest przez laser impulsowy, funkcję $I(t)$ można zapisać w postaci $\sin(\omega t) + 1$.

W pracy rozpatrywany jest przypadek oddziaływania pojedynczego impulsu światła laserowego padającego prostopadle na powierzchnię badanych materiałów. Czas trwania impulsu lasera zastosowanego w eksperymencie wynosił ~ 20 ns, a jego gęstość energii wynosiła $\sim 400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. W oparciu o wyniki eksperymentalne, kształt krzywej $I(t)$ opisano równaniem:

$$I(t) = \begin{cases} 200[\exp(-2.00 \cdot 10^{+8} t) - \exp(-2.05 \cdot 10^{+8} t)] - \\ - 0.3234 \left(\frac{1.00 \cdot 10^{+9} t}{20}\right)^2 & \text{gdy } t \leq t_i \\ 0 & \text{gdy } t > t_i \end{cases} \quad (2.5.14)$$



Rysunek 8. Wykres funkcji $I(t)$, modelującej kształt impulsu lasera ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) wykorzystywanego w eksperymencie.

Równanie (2.5.14) wyznaczono za pomocą programu, który generował krzywe $I(t)$ z różnymi parametrami a następnie porównywał je z krzywą eksperymentalną zarejestrowaną przez mikroskop. Jako kryterium przyjęto współczynnik korelacji Pearsona, który odzwierciedla stopień liniowej zależności pomiędzy dwoma zestawami danych. W rezultacie otrzymano impuls, którego charakterystyka czasowa przedstawiona jest na Rysunku 8. Dodatkowo funkcja (2.5.14) została przemnożona przez stałą k w celu zachowania zgodność gęstości mocy pomiędzy impulsem wymodelowanym równaniem, a impulsem rzeczywistym z lasera Nd:YAG:

$$k \int I(t) dt = \frac{100 \text{ mJ}}{0.20 \text{ cm}^2}.$$

Przewodzenie ciepła opisane prawem Fouriera nie uwzględnia czasu relaksacji strumienia ciepła t_k , który uwzględniony jest w modelu hiperbolicznym przewodnictwa ciepła [41] [42] [45]:

$$t_k \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{1}{\rho C_p} \left(t_k \frac{\partial g}{\partial t} + g \right). \quad (2.5.15)$$

Równanie (2.5.15) oparte jest na prawie Cattaneo [46], które wyrażone jest w postaci:

$$t_k \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{q} = -k \nabla T. \quad (2.5.16)$$

W równaniu (2.5.16) $\mathbf{q}$ jest wektorem strumienia ciepła, którego jednostką jest $[\text{W/m}^2]$. Wielkość t_k określona jest jako:

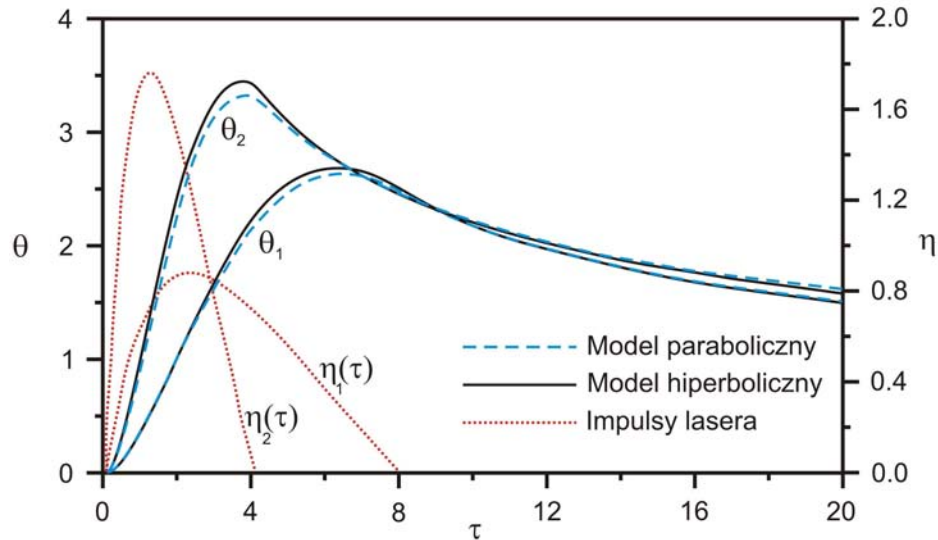
$$t_k = \frac{a}{w^2}. \quad (2.5.17)$$

Gdzie:

t_k – czas relaksacji strumienia ciepła [s],

w – prędkość propagacji ciepła [m/s].

W pracy [41] dokonano porównania modelu parabolicznego opartego na klasycznym prawie Fouriera z modelem hiperbolicznym opisanym równaniem (2.5.15). Na Rysunku 9 pokazano wykres zmiany temperatury od czasu (wyniki przedstawiono w jednostkach bezwymiarowych) dla dwóch różnych impulsów laserowych.



Rysunek 9. Zmiana temperatury materiału opisana równaniem parabolicznym i hiperbolicznym pod wpływem oddziaływania dwóch różnych impulsów laserowych z powierzchnią oświetlanego materiału na pewnej niewielkiej głębokości $X = 1$ [41].

Bezwymiarowe jednostki widoczne na rysunku zdefiniowane są następująco:

$\tau = t / (2t_k)$	Bezwymiarowy czas (t – czas [s], t_k – czas relaksacji strumienia ciepła[s]).
$X = wx / (2a)$	Bezwymiarowa głębokość liczona od powierzchni materiału (w – szybkość propagacji strumienia ciepła [m/s], x – głębokość [m], a - współczynnik przewodzenia temperatury [m^2/s])
$\theta = (T - T_0) / (T_m - T_0)$	Bezwymiarowa temperatura (T – temperatura [K], T_0 , T_m – temperatury odniesienia [K]).
$\eta(\tau) = I(2t_k \tau) / I_r$	Bezwymiarowa wielkość gęstości mocy lasera (I – gęstość mocy lasera [W/m^2], I_r – referencyjna gęstość mocy lasera [W/m^2]).

Na rysunku przedstawiono krzywe temperatury opisane równaniem parabolicznym i hiperbolicznym. Jak widać pokrywają się one ze sobą, gdy czas τ jest większy od czasu trwania impulsu τ_i . W przypadku, gdy $\tau < \tau_i$, temperatura opisana równaniem parabolicznym, jest nieco mniejsza od temperatury opisanej równaniem hiperbolicznym. Na głębokości $X = 1$, temperatura zwiększa się do chwili, gdy gęstość mocy lasera jest równa gęstości mocy odbieranej i przekazywanej głębszym warstwom materiału. Po ustaniu impulsu laserowego ($\tau > \tau_i$) temperatura rozpatrywanej warstwy maleje na skutek przekazywania ciepła w głąb materiału.

2.6 FOTOINDUKOWANE STRUKTURY PERIODYCZNE

Oddziaływanie światła laserowego z silnie absorbującym materiałem, może prowadzić do deformacji fototermicznej jego powierzchni. Wówczas na powierzchni może

powstać termicznie indukowana siatka dyfrakcyjna lub hologram [3–5, [47]–[49]. Termiczne siatki dyfrakcyjne są efektem działania krótkich impulsów laserowych o dużej intensywności z powierzchnią materiału [50]. Najobszerniej poznanymi materiałami, w których występuje ten efekt są polimery i kryształy fotorefrakcyjne [47] [50]. Zjawisko fotorefrakcji, czyli przestrzennej modulacji współczynnika załamania w ośrodkach elektrooptycznych po raz pierwszy zaobserwowano w kryształach LiNbO_3 i LiTaO_3 . Kryształami fotorefrakcyjnymi są również: SBN, BaTiO_3 oraz KNbO_3 . Ich właściwości zostały szerzej opisane w pracach [53]–[55]. W materiałach tych temperatura wpływa na transport swobodnych ładunków elektrycznych, które zmieniają polaryzację materiału. W rezultacie indukowane jest przestrzenne pole elektryczne będące skutkiem efektu piroelektrycznego i jednocześnie zapisywana jest refrakcyjna struktura periodyczna opisywana tensorami 4 rzędu. Amplituda termicznej siatki dyfrakcyjnej, powstałej w wyniku oddziaływania szeregu prostokątnych impulsów laserowych z warstwą materiału może być wyrażona jako:

$$\Delta T = \Delta T_{st} [1 - \exp(-t / \tau_\Lambda)], \quad (2.6.1)$$

Występująca w równaniu amplituda ΔT_{st} oraz czas formowania się struktury periodycznej τ_Λ wyrażone są w postaci:

$$\Delta T_{st} = \frac{m I \mu \Lambda^2}{4 \pi \sigma_t}, \quad \tau_\Lambda = \frac{\rho c_p \Lambda^2}{4 \pi^2 \sigma_t}, \quad (2.6.2)$$

gdzie:

m – współczynnik modulacji ($m = 2\pi d/\lambda$; d – amplituda, λ – długość fali światła),

I – gęstość mocy [W/m^2],

μ – spektralnie zależny współczynnik absorpcji [m^{-1}],

Λ – okres fotoindukowanej struktury [m],

ρ – gęstość [kg/m^3],

c_p – ciepło właściwe,

σ_t – przewodność cieplna [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$].

W silnie absorbujących materiałach ($\mu \gg 1 \text{ cm}^{-1}$), światło pochłaniane jest przez przypowierzchniowe warstwy struktury krystalicznej [47]. W rezultacie obserwowany jest wzrost temperatury, która powoduje termorozszerzanie kryształu. Zakładając liniową rozszerzalność, wydłużenie kryształu w danym kierunku (zmiana drogi

optycznej) będzie równe: $\Delta h = \beta \Delta T$, gdzie β jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Współczynnik ten jest wielkością tensorową drugiego rzędu, jednakże dla kryształów kubicznych (np. kryształ BSO) β jest skalarem [47].

Struktury periodyczne na powierzchni materiału można również wytworzyć za pomocą dwóch interferujących ze sobą wiązek laserowych. Matematycznie wiązki te można przedstawić jako [34]:

$$\begin{aligned} U_1(\mathbf{r}, t) &= A_1(\mathbf{r}) \exp[i\omega t - ig_1(\mathbf{r})], \\ U_2(\mathbf{r}, t) &= A_2(\mathbf{r}) \exp[i\omega t - ig_2(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

gdzie $A_i(\mathbf{r})$ - są amplitudami fal składowych a $g_i(\mathbf{r})$ to ich fazy. Pole wypadkowe w pewnym punkcie P określonym przez wektor wodzący $\mathbf{r}$ będzie ich sumą, którą można zapisać jako:

$$I = UU^* = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(g_1 - g_2). \quad (2.6.4)$$

Wprowadzając do równania (2.6.4) oznaczenia $I_1 = A_1^2$, $I_2 = A_2^2$ otrzymujemy:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1I_2} \cos(\delta). \quad (2.6.5)$$

Jak widać z równań (2.6.4) i (2.6.5) natężenie w punkcie P jest zależne od amplitud obu fal oraz różnicy ich faz $\delta = (g_1 - g_2)$. W przypadku interferencji identycznych fal elektromagnetycznych, których natężenia wynoszą $I_1 = I_2$, równanie (2.6.5) upraszcza się do:

$$I = 4I_1 \cos^2\left(\frac{1}{2}\delta\right). \quad (2.6.6)$$

Zgodnie z powyższym, natężenie I , dwóch identycznych fal, które interferują w pewnym punkcie P mieści się w przedziale $0 \leq I \leq 4I_1$ [34]. Dwie (lub więcej) spójne i liniowo spolaryzowane wiązki laserowe interferujące ze sobą, mogą wytworzyć na powierzchni materiału struktury periodyczne, których rozkład przestrzenny jest zależny od konfiguracji przestrzennej fal interferujących [3–5]. Kierując na powierzchnię materiału dwie wiązki laserowe o jednakowych natężeniach (najlepiej z jednego lasera stosując z wykorzystaniem tzw. „sześcienu dzielącego” do rozdzielania wiązek) można wytworzyć siatkę dyfrakcyjną, której rozkład można przybliżyć równaniem:

$$I(x) = 2I_0 \left(\cos \left[\frac{4\pi x}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + 1 \right), \quad (2.6.7)$$

gdzie

I_0 – intensywność wiązki laserowej,

θ – kątem pomiędzy interferującymi wiązkami laserowymi.

Jak widać, głębokość struktury periodycznej, zależy od intensywności światła laserowego. Period powstałej siatki jest zależny tylko od długości fali światła laserowego oraz od kąta pomiędzy interferującymi falami:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)}. \quad (2.6.8)$$

Interferencja więcej niż dwóch wiązek laserowych powoduje powstanie bardziej złożonych struktur periodycznych [3–5]. Wykorzystując wiązkę podstawową lasera Nd:YAG lub jedną z jego wyższych harmoniczných można w szybki sposób zmienić period siatki dyfrakcyjnej przy zastosowaniu tego samego układu eksperymentalnego (Tabela 3).

Długość światła laserowego		Period siatki
Podstawowa Nd:YAG	$\lambda = 1064 \text{ nm}$	$3.60 \text{ }\mu\text{m}$
Druga harmoniczna Nd:YAG	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$1.80 \text{ }\mu\text{m}$
Trzecia harmoniczna Nd:YAG	$\lambda = 355 \text{ nm}$	$1.20 \text{ }\mu\text{m}$
Czwarta harmoniczna Nd:YAG	$\lambda = 266 \text{ nm}$	$0.90 \text{ }\mu\text{m}$

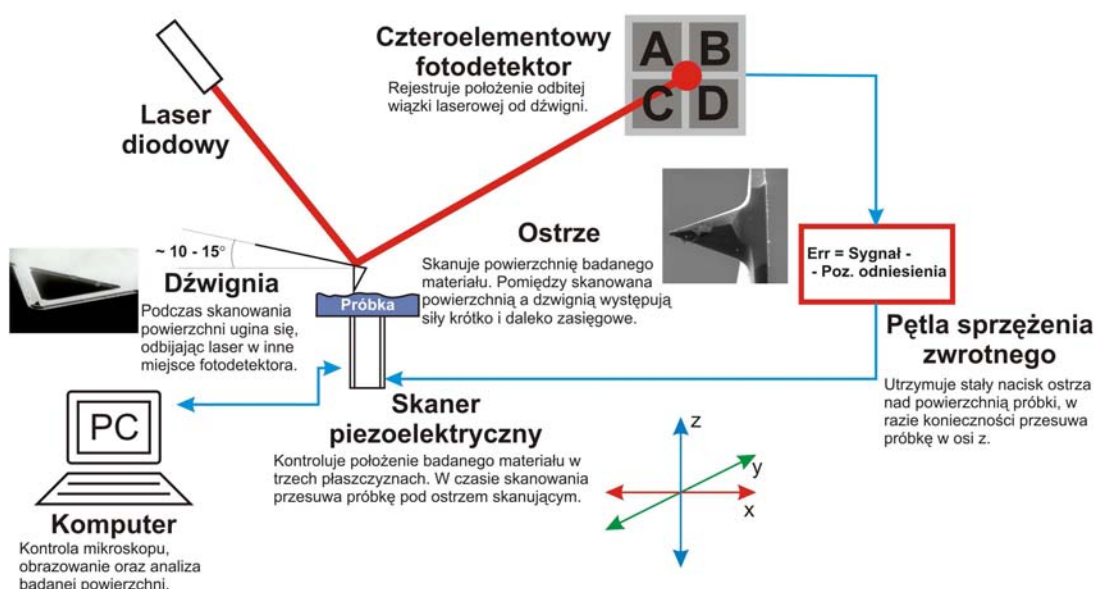
Tabela 3. Period siatki dyfrakcyjnej w zależności od zastosowanej długości fali światła laserowego, dla wiązek interferujących pod kątem $\theta/2 = 8.5^\circ$

Stosując kąt $\theta/2 = 8.5^\circ$ i czwartą harmoniczną lasera Nd:YAG, powstanie fotoindukowana nano siatka, której period wyniesie 900 nm. Opisaną metodą można wytworzyć fotoindukowane struktury periodyczne na cienkich warstwach materiałów takich jak złoto, srebro czy też krzem.

3. ANALIZA OBRAZÓW AFM

3.1 OGÓLNA ZASADA PRACY MIKROSKOPU SIŁ ATOMOWYCH.

Pierwszy mikroskop sił atomowych (AFM – od ang. *Atomic Force Microscopy*) został skonstruowany w 1986 r. przez G. Binnig-1, C. F. Quate-a i Ch. Gerber-a, czyli pięć lat później od skonstruowania pierwszego skaningowego mikroskopu tunelowego stworzonego przez firmę IBM. Typowy mikroskop AFM składa się z głowicy skanującej, modułu elektroniki sterującej głowicą i z komputera[56]–[58]. Ogólny schemat mikroskopu AFM wraz z wyszczególnionymi głównymi komponentami i opisem ich funkcji został pokazany na Rysunku 10. Próbkę umieszcza się na piezo elemencie, który może nią poruszać w trzech osiach z bardzo dużą dokładnością. Nad próbką znajduje się skanująca dźwignia z ostrzem.

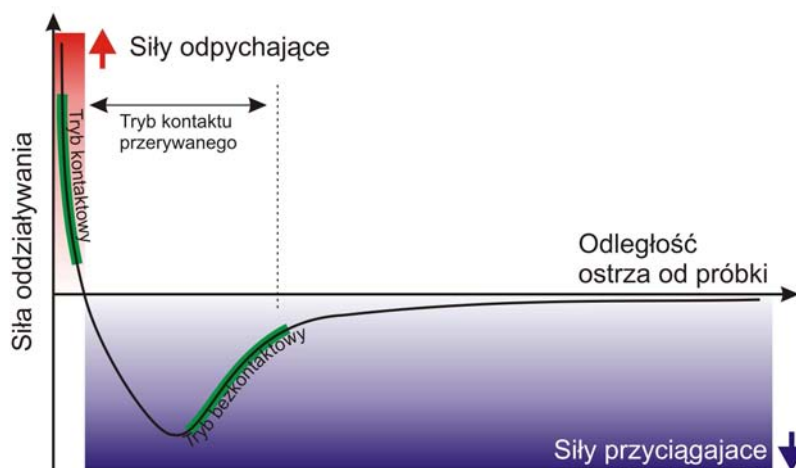


Rysunek 10. Główne komponenty mikroskopu AFM i ich funkcje.

Górna powierzchnia dźwigni odbija wiązkę światła laserowego w kierunku dwu lub cztero elementowej fotodiody. W pozycji równowagi, kiedy dźwignia nie jest ugięta, światło laserowe pada dokładnie w centralne miejsce fotodiody, oświetlając jednakowo wszystkie elementy detektora. Ugięcie dźwigni powoduje, iż światło laserowe odbijane jest w inne miejsce fotodetektora, który jest w stanie wykryć ruchy dźwigienki z nanometryczną dokładnością ($<0.1 \text{ nm}$). Sygnały z detektora przekazywane są do jednostki sterującej, która na podstawie otrzymywanych informacji tworzy cyfrową mapę topografii badanej powierzchni. Jednostka sterująca głowicą skanującą

mikroskopu podłączona jest do komputera, który kontroluje proces eksperymentu i wyświetla obrazy badanej powierzchni. Rozmieszczenie punktów pomiarowych badanej powierzchni przedstawiane jest w postaci matrycy $[n \times m]$ punktów. Współrzędne n i m odnoszą się do punktów pomiarowych o współrzędnych X i Y , wartość reprezentuje współrzędną wysokości Z . Mikroskop AFM może pracować w różnych trybach pomiarowych w zależności od zastosowanego ostrza czy też badanego materiału:

TRYB KONTAKTOWY. W tym trybie ostrze „styka” się z podłożem badanego materiału wywierając nacisk rzędu $(10^{-7} \div 10^{-11})$ N. Ostrza pracujące w tym trybie posiadają niską stałą sprężystości. Odległości pomiędzy ostrzem, a próbką są na tyle małe, że pomiędzy atomami ostrza a atomami powierzchni badanego materiału, występują oddziaływania sfer elektronowych (siły krótko zasięgowe – Rysunek 11).



Rysunek 11. Siły działające pomiędzy ostrzem a powierzchnią badanego materiału [58].

Przy dużej odległości sondy od powierzchni próbki, siła oddziaływania jest w przybliżeniu równa zero. Kiedy sonda zbliża się do powierzchni, atomy zaczynają się przyciągać. Dalsze zbliżanie ostrza do próbki powoduje nakładanie się chmur elektronowych, które na skutek sił elektrostatycznych zaczynają się odpychać i wypadkowa siła oddziaływania spada do zera. Gdy odległość ostrza od powierzchni jest rzędu długości wiązań atomowych siły oddziaływania są siłami odpychającymi. Poruszająca się dźwigienka nad powierzchnią próbki, wychyla się proporcjonalnie do zmian topografii badanego obszaru. Stosując dźwignie o dużej sztywności istnieje możliwość zarysowania powierzchni niektórych materiałów. Efekt ten znalazł zastosowanie w nano – litografii, w której specjalnie dobrana dźwignia z ostrzem

porusza się nad powierzchnią, zarysowując ją według założonego projektu. W trybie kontaktowym można wyróżnić dwa tryby pracy mikroskopu:

1. Mod, w którym sonda może utrzymywana jest na stałej wysokości – tzw. mod CHM – od ang.: *constant height mode*.
2. Mod, w którym utrzymywana jest stała siła nacisku ostrza na powierzchnię – tzw. mod CFM – od ang.: *constant force mode*.

Obraz powierzchni w modzie CHM budowany jest bezpośrednio na podstawie wychyleń dźwigienki. W modzie CFM sygnały przekazywane przez fotodetektor przekazywane są do pętli sprzężenia zwrotnego, która porusza głowicą skanującą w osi Z, utrzymując stałe wychylenie dźwigienki (stała siła oddziaływania na dźwignie). Obraz topografii powierzchni tworzony jest na podstawie ruchów w górę i w dół piezoelementu kontrolowanego przez pętlę sprzężenia zwrotnego [57]. W niniejszej pracy wszystkie badania AFM odbywały się w trybie kontaktowym przy zastosowaniu modu CFM.

TRYB BEZKONTAKTOWY. Mikroskop pracując w tym trybie umieszcza ostrze na niewielkiej odległości od powierzchni badanego materiału (<100 nm). Dźwignia jest wprawiana w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej. Ostrze poruszając się nad powierzchnią próbki zmienia swoją częstotliwość oraz amplitudę drgań. Pętla sprzężenia zwrotnego usiłuje utrzymać te parametry (amplitudę lub częstotliwość) na stałym poziomie, poprzez zmianę położenia skanera w osi Z. Podobnie jak w trybie kontaktowym CFM, topografia obszaru budowana jest na podstawie ruchów skanera wywołanych przez pętlę sprzężenia zwrotnego. W tym trybie pracy siły oddziaływania pomiędzy ostrzem a powierzchnią materiału są bardzo małe (10^{-12} N), dlatego też ten tryb jest pożądany podczas skanowania delikatnych powierzchni.

TRYB KONTAKTU PRZERYWANEGO jest połączeniem dwóch uprzednio opisanych trybów. Ostrze oscyluje nad pewną niewielką odległością uderzając, co pewien czas w jej powierzchnię. W tym trybie występuje oddziaływanie sił długo i krótko zasięgowych (Rysunek 11).

3.2 ANALIZA TOPOGRAFII POWIERZCHNI

Dysponując cyfrowymi obrazami AFM, można w bardzo szybki sposób zbadać i scharakteryzować morfologię badanej powierzchni. W tym celu wyznacza się odpowiednie współczynniki, będące miarą rozkładu badanej powierzchni [51].

Współczynniki te otrzymuje się bezpośrednio z macierzy $[n \times m]$, która zawiera informacje o wysokości Z badanego obszaru. Przed skanowaniem ustala się rozmiar macierzy, reprezentującej topografię badanego obszaru. Najczęściej macierz ta ma rozmiar 512 x 512 punktów, co w rezultacie daje 262 144 współrzędne wysokości, rozmieszczone na płaszczyźnie XY . Odpowiednie oprogramowanie pracujące z cyfrowymi mapami AFM jest w stanie policzyć szereg współczynników, które charakteryzują morfologię badanej powierzchni. Najczęściej wyznaczanymi parametrami są:

WYSOKOŚĆ MAKSYMALNA (R_{MAX})

Maksymalna pionowa odległość pomiędzy najniższym i najwyższym punktem analizowanej powierzchni.

ŚREDNIA CHROPOWATOŚĆ (R_a)

Średnia arytmetyczna wartości bezwzględnych wysokości wszystkich punktów n badanej powierzchni:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |Z_j|. \quad (3.2.1)$$

ŚREDNIOKWADRATOWA CHROPOWATOŚĆ RMS (R_q)

Średnia kwadratowa wartości wysokości Z_j wszystkich punktów n badanej powierzchni obliczona według równania:

$$RMS = R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_j)^2}{n}}. \quad (3.2.2)$$

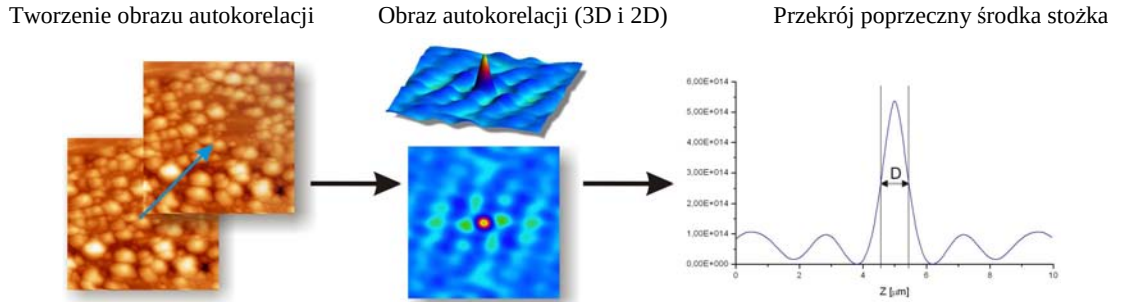
ŚREDNIA WYSOKOŚĆ (R_z)

Średnia wartość położenia Z punktów badanej powierzchni. Parametr ten może przyjmować wartości ujemne.

PRZECIĘTNA ŚREDNICA ZIAREN (D)

Przeciętna średnica ziaren tworzących strukturę badanej powierzchni. Metoda obliczania tej wielkości została przedstawiona na Rysunek 12. W pierwszej kolejności wyznaczany jest obraz autokorelacji badanej powierzchni. Z obrazu autokorelacji wyznacza się przekrój poprzeczny stożka, który znajduje się w jego centrum. Szerokość

połówkowa stożka przedstawionego na wykresie odpowiada przeciętnej szerokości ziaren D [59].



Rysunek 12. Metoda obliczania przeciętnej średnicy ziaren (D).

WSPÓŁCZYNNIK ASYMETRII (A)

Współczynnik asymetrii A może przyjmować wartości dodatnie, ujemne i zero. Kiedy rozkład jest symetryczny $A = 0$. Jeśli $A < 0$ rozkład posiada lewostronną asymetrię, gdy $A > 0$ prawostronną.

KURTOZA ($Kurt$)

Porównuje badany rozkład z rozkładem normalnym. Może przyjmować wartości dodatnie (duża szczytowość rozkładu) i ujemne (rozkład płaski). Jeśli kurtoza wynosi 0, wówczas analizowany rozkład jest rozkładem normalnym. Kurtoza obliczana jest według równania:

$$Kurt = \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum_{i=1}^N \left(\frac{z_i - R_z}{s} \right)^4 - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}. \quad (3.2.3)$$

gdzie s – jest odchyleniem standardowym.

Współczynnik RMS oraz przeciętna średnica ziaren D są najważniejszymi parametrami, będącymi miarą zróżnicowania badanego obszaru [51]. Wielkości zmian obu parametrów zostały zdefiniowane następująco:

$$m = \frac{D}{D_0}, \quad (3.2.4)$$

oraz

$$n = \frac{RMS}{RMS_0}, \quad (3.2.5)$$

gdzie:

D – przeciętną średnicą ziarna obszaru naświetlonego,

D_0 – przeciętna średnica ziarna obszaru nienaświetlonego,

RMS – średniokwadratowy współczynnik chropowatości powierzchni obszaru naświetlonego,

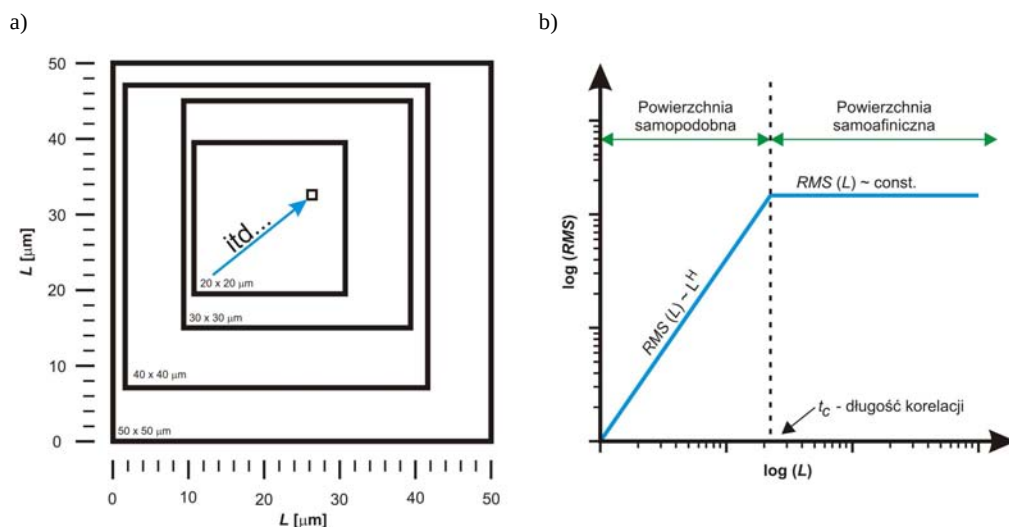
RMS_0 – średniokwadratowy współczynnik chropowatości powierzchni obszaru nienaświetlonego.

3.3 RMS W ANALIZIE FRAKTALNEJ

Opisany w poprzednim punkcie współczynnik RMS , podlega prawu skalowania, co oznacza, że jego wartość jest zależna od wielkości analizowanego obszaru. Dlatego kolejnymi parametrami morfologicznymi charakteryzującymi analizowaną powierzchnię mogą być: wymiar samopodobieństwa (wymiar fraktalny) i współczynnik Hursta [60]–[61]. Istnieje wiele metod służących do wyznaczenia tych parametrów. Jedną z nich jest metoda RMS , która polega na wyznaczeniu funkcji [56], [62]:

$$RMS = f(L), \quad (3.3.1)$$

gdzie L jest wielkością badanego obszaru. W celu wyznaczenia funkcji (3.3.1) należy rozpatrzyć kilka lub kilkanaście obrazów AFM o różnej skali odwzorowania. Można stosować skalowanie „w dół” polegające na wyznaczeniu maksymalnego obszaru skanowania, z którego wybiera się kolejno, co raz to mniejsze obszary (Rysunek 13a).



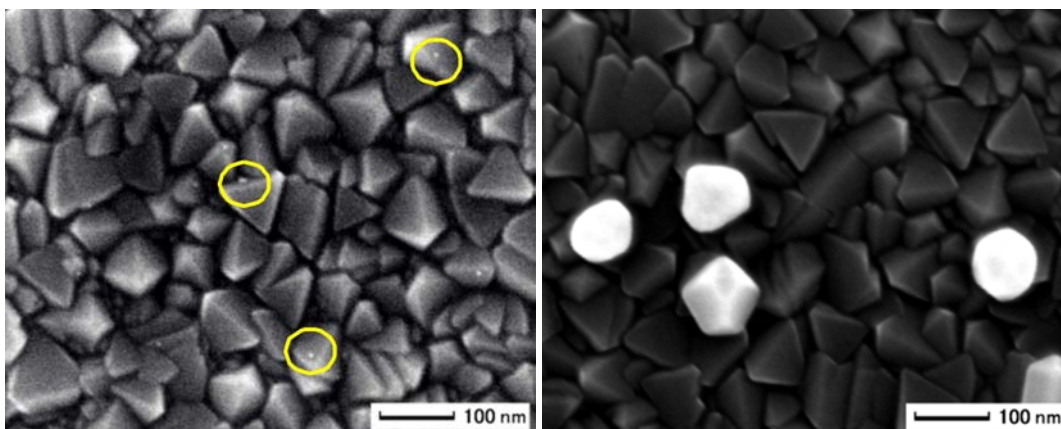
Rysunek 13. Przykład skanowania powierzchni metodą „w dół” (a). Przykładowy przebieg funkcji $RMS = f(L)$ z zaznaczoną długością korelacji t_c (b).

Dla każdego zeskanowanego obszaru oblicza się współczynnik RMS a następnie funkcję tą przedstawia się w logarytmicznym układzie współrzędnych. Możliwy przebieg tej funkcji pokazany jest na Rysunku 13b. Na wykresie widoczne są dwa obszary, których granicą jest długość korelacji t_c . W pierwszym obszarze ($L < t_c$)

funkcję (3.3.1) można przybliżyć równaniem $RMS \sim L^H$. Powierzchnie należące do tego rejonu posiadają cechy samopodobne i można je scharakteryzować współczynnikiem Hursta H oraz wymiarem samopodobieństwa: $D = 2 - H$. Drugi obszar ($L > t_c$) wyszczególniony na wykresie to obszar, w którym skanowane powierzchnie są samoafiniczne. W tym obszarze wykresu, współczynnik RMS jest w przybliżeniu stały i niezależny od wielkości boku L skanowanej powierzchni. W takim przypadku badaną powierzchnię można scharakteryzować poprzez podanie współczynnika RMS [56]. W niniejszej pracy współczynnik RMS odnoszący się do powierzchni samoafinicznych, oznaczono jako RMS_{saf} .

4. MATERIAŁY I ICH SYNTEZA

Materiały badane w niniejszej pracy to metalokompozyty srebra i złota wyhodowane na półprzewodnikowych podłożach: ZnO, ITO i FTO o różnych opornościach. Płytki z półprzewodnikowymi warstwami ITO zostały zakupione w firmie Kuramoto Seisakusho Co., Ltd. Szklane podłoża z warstwami FTO dostarczyła firma FlexiTec Electronica Organica. Wszystkie badane materiały zostały przygotowane w Uniwersytecie Kyoto w Japonii. Wzrost nano – kryształów odbywał się w cieczach metodą „seed mediated growth”, opisaną szerzej w [26], [27][63]. Metoda ta, opiera się na procedurze zaproponowanej przez Murphy i jej współpracowników [64][65]. Proces przygotowania próbek składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie, płytki szklane z cienkimi warstwami półprzewodnikowymi umieszczane są w koloidzie zawierającym nano – cząsteczki srebra lub złota o wielkościach drobin rzędu 4 nm. W tym roztworze nano – cząsteczki są przyłączane do powierzchni półprzewodnika, tworząc w ten sposób zarodki przyszłych metalokompozytów (Rysunek 14a).



a)

b)

Rysunek 14. Obrazy wykonane mikroskopem elektronowym powierzchni ITO z nano kryształami srebra; a) powierzchnia próbki po dwu godzinnej kąpieli w roztworze 1, b) powierzchnia próbki po zakończeniu procesu wzrostu kryształitów srebra

Po dwóch godzinach próbki są dokładnie płukane wodą destylowaną i suszone w atmosferze azotu, po czym umieszczane są w drugim roztworze, w którym następuje ich wzrost (Rysunek 14b). Po dwudziestu czterech godzinach, próbki opuszczają roztwór, po czym kolejny raz są kilkakrotnie płukane w wodzie destylowanej i suszone w atmosferze azotu. Proces przygotowania metalokompozytów jest zakończony. Wielkości pojedynczych metalokompozytów są rzędu 60 – 80 nm.

W Tabeli 4 przedstawiono roztwory chemiczne użyte w procesie przygotowania próbek. Należy zwrócić uwagę, że związki chemiczne wchodzące w skład roztworów 1 i 2 są bardzo podobne, a różnica polega na zawartości kwasu czterochlorozłotowego – HAuCl_4 i azotanu srebra – AgNO_3 .

	Złoto	Srebro
Roztwór 1	18ml H_2O	0.6 ml H_2O zawierającej:
	0.5ml 0.1M NaBH_4	0.01M NaBH_4
	0.5ml 0.01M HAuCl_4	20 ml H_2O zawierającej:
	2.0ml 0.01M $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	0.25mM AgNO_3 0.25mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$
Roztwór 2	0.1ml 0.1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0.1ml 0.1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
	0.1ml 0.1M NaOH	0.1ml 1.0M NaOH
	0.5ml 0.01M HAuCl_4	0.5ml 10mM AgNO_3
	18ml 0.1M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	18ml 0.1M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$

Tabela 4. Roztwory chemiczne użyte w procesie przygotowywania próbek. Roztwór 1 to koloid zawierający nano cząsteczki srebra lub złota o rozmiarach około 4nm. Roztwór 2 to koloid, w którym następuje wzrost nano kryształów.

Pierwszy związek chemiczny jest stosowany przy hodowli nano cząsteczek złota, drugi przy hodowli nano cząsteczek srebra.

Według opisanego procesu przygotowano następujące materiały:

- **Ag ITO-A** – nano krystaliny srebra wyhodowane na warstwie ITO o oporności podłoża 50 Ω /ark (roztwory 1 i 2).
- **Ag ITO-B** – nano krystaliny srebra wyhodowane na warstwie ITO o oporności podłoża 4 Ω /ark (roztwory 1 i 2).
- **Au ITO-A** – nano krystaliny złota wyhodowane na warstwie ITO o oporności podłoża 50 Ω /ark (roztwory 1 i 2).
- **Au ITO-B** – nano krystaliny złota wyhodowane na warstwie ITO o oporności podłoża 4 Ω /ark (roztwory 1 i 2).
- **Ag FTO** – nano krystaliny srebra wyhodowane na warstwie FTO o oporności podłoża 14 Ω /ark (roztwory 1 i 2).
- **Au ZnO** – nano krystaliny złota wyhodowane na warstwie ZnO (roztwory 1 i 2)
- **Au ZnO-z** – zarodki złota umieszczone na warstwie ZnO (próbka została umieszczona tylko w roztworze 1)

Grubości warstw półprzewodników dla wszystkich materiałów wynoszą około 200 nm. Oporności podłoża podane są w jednostkach [Ω/arkusz]. Rezystancja przewodnika R o jednakowym przekroju poprzecznym do kierunku przepływu prądu jest wyrażona równaniem:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.1)$$

gdzie: S – pole powierzchni przekroju poprzecznego przewodnika

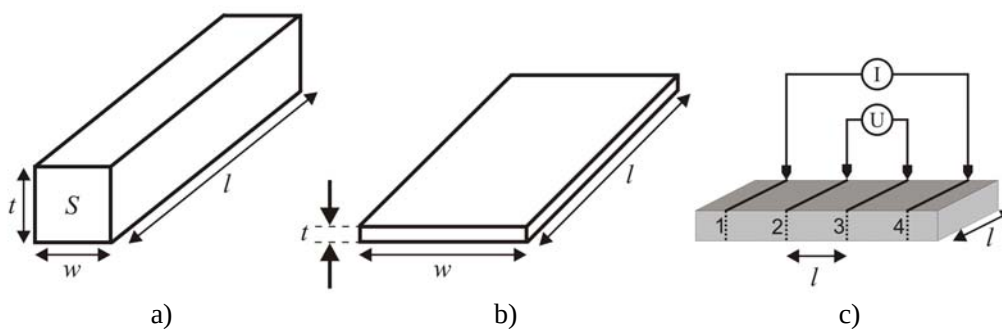
l – długość przewodnika

ρ - rezystywność

W przypadku cienkiej warstwy, pole przekroju możemy zapisać jako: $S = t \cdot w$. Jeżeli rozpatrzmy cienką płytkę o niewielkiej grubości t , szerokości w , długości l , rezystywności ρ (analogicznie jak pokazuje Rysunek 15 a i b), wówczas zgodnie z powyższym możemy zapisać że:

$$R = \rho \frac{l}{wt} = R_s \frac{l}{w} \quad (5.2)$$

Jednostką jest 1Ω , który odnosi się do warstwy o długości l i szerokości w . Dlatego też, w niniejszej pracy podobnie jak z ogólnie przyjętą konwencją, stosowana będzie jednostka 1Ω na arkusz – w skrócie $1\Omega/\text{ark}$. W anglojęzycznych publikacjach naukowych najczęściej używa się symboli: Ω/sheet , Ω/sq . lub $\Omega/\square$.



Rysunek 15. Przewodnik o przekroju poprzecznym o powierzchni S (a). Przewodnik w postaci cienkiej warstwy (b). Sposób pomiaru oporności podłoża (c).

Istnieje kilka metod pozwalających zmierzyć opór podłoża materiału cienko warstwowego. Do najprostszej i powszechnie stosowanej należy metoda czterech sond, którą obrazuje Rysunek 15c. Sondy rozmieszczone są w odległościach proporcjonalnych, równych, co do szerokości badanej próbki. Pomiedzy punktami 1-4 przepływa prąd o natężeniu I , na odcinku 2-3 na skutek oporu podłoża powstaje różnica potencjałów U . Rezystancję podłoża oblicza się z Prawa Ohma a wynik podaje się w $\Omega/\square$ lub Ω/arkusz .

5. UKŁAD EKSPERYMENTALNY

5.1 JEDNOSTKI BADAWCZE

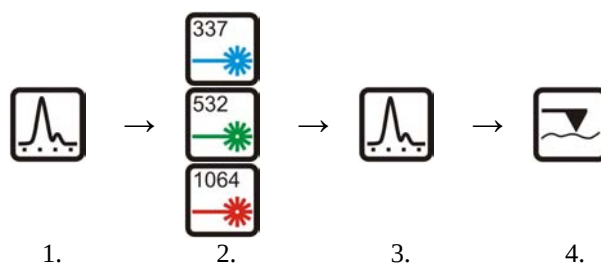
Prace eksperymentalne przedstawione w niniejszej pracy, przeprowadzone zostały w następujących jednostkach badawczych:

- W KATEDRZE FIZYKI CIAŁA STAŁEGO
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
- W LABORATORIUM MIKROSKOPII & BADAŃ NANOSTRUKTUR
Uniwersytet w Reims Szampania – Ardeny

Prace prowadzone w Katedrze Fizyki Ciała Stałego (KFCS) związane były przede wszystkim z badaniami zjawisk fotoindukowanych z wykorzystaniem nanosekundowego lasera Nd:YAG pracującego w trybie pojedynczych impulsów. W Laboratorium Mikroskopii & Badań Nanostruktur (LMBN) powierzchnie badanych materiałów analizowane były za pomocą mikroskopii sił atomowych AFM (Atomic Force Microscopy).

5.2 BADANIA WSTĘPNE

Badania wstępne składały się z czterech głównych etapów, które symbolicznie przedstawiono na Rysunku 16.



Rysunek 16. Etapy badań wstępnych. 1. Analiza spektralna. 2 Naświetlenie obszarów światłem o długościach fali 337, 532, 1064 nm. 3. Analiza spektralna obszarów naświetlonych. 4. Analiza AFM

Według tego schematu przebadano następującą grupę materiałów:

- **Ag ITO-A**
- **Ag ITO-B**
- **Au ITO-A**
- **Au ITO-B**
- **Au ZnO**
- **Au ZnO-z**

Etap 1. Na początku eksperymentu mierzono widma absorpcji i transmisji materiałów. Do badań wykorzystano spektrometr HR4000UV-VIS-NIR firmy OceanOptics, pracujący w zakresie światła 200 – 1100 nm i rozdzielczości spektralnej 0.27 nm. Jako źródła światła użyto lampy deuterowo (3.8W) – wolframowo (1.8W) – halogenowej (1.8W) DT-MINI-2-GS również firmy OceanOptics, pokrywającej zakres spektralny wykorzystanego spektrometru.

Etap 2. W tej części eksperymentu każda próbka została naświetlona światłem laserowym o trzech różnych długościach fali światła. Wybrano trzy obszary, które następnie naświetlono. Wykorzystano światło impulsowego lasera azotowego (337 nm) oraz podstawową wiązkę (1064 nm) i drugą harmoniczną (532 nm) nanosekundowego lasera Nd:YAG. Próbki zostały naświetlone jednym impulsem światła laserowego o długości fali 1064 nm i energii 75 mJ, trzema impulsami światła laserowego o długości fali 532 nm i energii ~25 mJ oraz dziesięciu tysiący impulsów światła laserowego o długości fali 337 nm i energii 3μJ. Całkowita energia dziesięciu tysiący impulsów lasera azotowego odpowiada w przybliżeniu energii drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG. We wszystkich przypadkach średnica wiązki wynosiła $5.0 \cdot 10^{-3}$ m. Drugą harmoniczną lasera Nd:YAG (532 nm) uzyskano przez zastosowanie kryształu KDP o wydajności około ~30%.

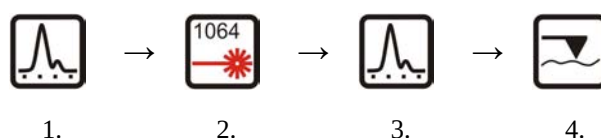
Etap 3. W tej fazie badań zmierzono absorpcję i transmisję światła obszarów naświetlonych przez poszczególne wiązki laserowe. Procedura pomiaru została przeprowadzona w ten sam sposób jak w Etapie 1.

Etap 4. Ostatnim etapem badań była analiza morfologii powierzchni materiałów za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Analizowano obszary naświetlone oraz nienaświetlone przez światło laserowe. W eksperymencie wykorzystano mikroskop SMENA firmy NT-MDT. Wszystkie badania prowadzone były w trybie kontaktowym. Maksymalny obszar skanowania tego mikroskopu to $50 \times 50 \mu\text{m}$. Uzyskane obrazy miały rozdzielczość 512 x 512 pikseli, częstotliwość skanowania została ustawiona w zakresie od 0.5 Hz dla obszarów o rozmiarze $1 \times 1 \mu\text{m}$ do 2.0 Hz dla obszarów o wielkościach $50 \times 50 \mu\text{m}$. Stała sprężystości zastosowanej dźwigni z ostrzem leżała w granicy 0.01 – 0.08 Nm^{-1} . Długość i szerokość dźwigni wynosiła odpowiednio 350 μm oraz 35 μm. Powierzchnia dźwigni odbijająca światło lasera mikroskopu sił atomowych wykonana była ze złota. Średnica zastosowanego ostrza wynosiła 10 nm.

Zasadniczym celem tych badań było określenie, dla której długości fali światła laserowego zmiany w morfologii i topografii powierzchni badanych materiałów są największe i czy w ogóle zachodzą.

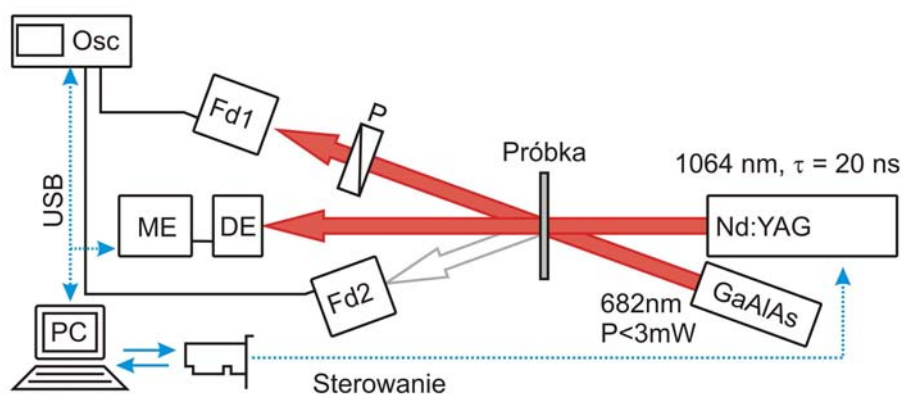
5.3 BADANIA ZASADNICZE

Na podstawie rezultatów uzyskanych w badaniach wstępnych, układ eksperymentalny został zmodyfikowany. Podobnie jak w przypadku badań wstępnych, badania zasadnicze również składały się z czterech etapów, które przedstawiono na Rysunku 17. Opierając się na rezultatach otrzymanych w badaniach wstępnych, zdecydowano się na pracę z tylko jedną wiązką laserową o długości fali 1064 nm. Ponadto etap 2 eksperymentu został zasadniczo rozbudowany i zautomatyzowany.



Rysunek 17. Etapy badań zasadniczych. 1. Analiza spektralna. 2 Naświetlenie obszarów jednym, trzema i pięcioma impulsami światła o długości fali 1064 nm. 3. Analiza spektralna obszarów naświetlonych. 4. Analiza AFM

W etapie drugim każda próbka została naświetlona jednym, trzema i pięcioma impulsami lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm. Schemat eksperymentu zastosowanego w etapie drugim przedstawia Rysunek 18.



Rysunek 18. Schemat eksperymentu Etapu 2 badań zasadniczych.

Cały układ eksperymentalny sterowany był przez komputer wyposażony w kartę Wejść/Wyjść Analogowo/Cyfrowych oraz specjalne oprogramowanie kontrolno – pomiarowe stworzone specjalnie na potrzeby eksperymentu. W pierwszej fazie eksperymentu komputer wysyłał sygnał inicjujący pracę lasera Nd:YAG. W tym samym czasie włączany był detektor energii (DE) podłączony do miernika energii (ME), oraz

oscylloskop (Osc). Detektor energii mierzył ilość energii przechodzącej próbkę pozwalając oszacować, jaka część energii zostaje przez materiał pochłonięta i rozproszona. Czas trwania tego impulsu mierzony był przez fotodiode Fd2. Fotodiode Fd1 odczytywała sygnał z półprzewodnikowego lasera GaAlAs (tzw. laser sondujący), który emitował spolaryzowaną wiązkę laserową o długości fali 682 nm. Przed rozpoczęciem eksperymentu ustawiany był poziom sygnału odniesienia odczytywanego przez fotodiode Fd1. Wiązka światła lasera GaAlAs pokrywała się dokładnie z powierzchnią naświetlaną przez impulsowy laser Nd:YAG. Oscylloskop poprzez fotodiode Fd1 odczytywał zmiany sygnału referencyjnego w trakcie naświetlania próbki laserem Nd:YAG. Dane z miernika energii oraz oscylloskopu przesyłane były do komputera poprzez interfejs USB. Dokładne informacje o zastosowanych w eksperymencie urządzeniach prezentuje Tabela 5.

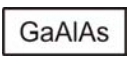
Element	Opis
	Impulsowy laser Nd:YAG o czasie trwania impulsu 20 ns. Energia impulsu 100 mJ (1064 nm). Wyzwalanie lasera kontrolowane ręcznie i przez komputer.
	Półprzewodnikowy laser ciągły emitujący wiązkę światła czerwonego o długości fali 682 nm i mocy <3mW.
	Fotodiode PIN BPB 43 spolaryzowana napięciem 18 V w kierunku zaporowym[66], [67]. Zakres pracy 350 – 1150 nm.
	Fotodiode FPD310–F firmy MenloSystem GmbH ze zintegrowanym wzmacniaczem, pracująca w zakresie 850 – 1650 nm i paśmie 1MHz – 1.8 GHz.
	Detektor energii serii 818P podłączony do miernika energii 2935C firmy Newport.
	Czterokanałowy cyfrowy oscylloskop TDS2024B firmy Tektronix, próbujący z szybkością 2GS/s.
	Karta akwizycji danych analogowych z wejściami i wyjściami cyfrowymi PCI-730 firmy EAGLE Technology.

Tabela 5. Wykaz urządzeń wykorzystanych w eksperymencie Etapu 2 badań zasadniczych.

W każdej próbce wybrano trzy obszary posiadające powierzchnię 0.20 cm^2 każda. Miejsca te następnie naświetlono jednym, trzema i pięcioma impulsami lasera Nd:YAG. Bezpośrednio po naświetleniu próbek światłem laserowym zmierzono widma absorpcji i transmisji obszarów naświetlonych. Ostatnią fazą badań zasadniczych była analiza AFM topologii obszarów naświetlonych i nienaświetlonych. Procedura pomiarowa była

taka sama jak w badaniach wstępnych. W eksperymencie przebadano metalokompozyty srebra i złota na warstwach ITO o różnej oporności podłoża (tak jak w badaniach wstępnych) oraz metalokompozyty srebra na powierzchni FTO. Zrezygnowano z badania materiałów bazujących na ZnO. Wszystkie obrazy wykonane mikroskopem sił atomowych SMENA oraz analiza powierzchni badanych materiałów została przygotowana z wykorzystaniem programu komputerowego WsxM 4.0 Develop 12.4 firmy Nanotec Electronica SL [68]. Rysunek 19 przedstawia fotografię stanowiska pomiarowego mikroskopii sił atomowych AFM znajdującego laboratorium Uniwersytetu w Reims Szampania – Ardeny.

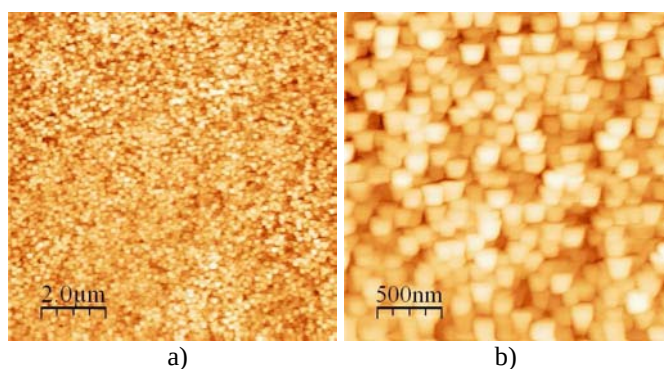


Rysunek 19 Stanowisko pomiarowe mikroskopii sił atomowych.

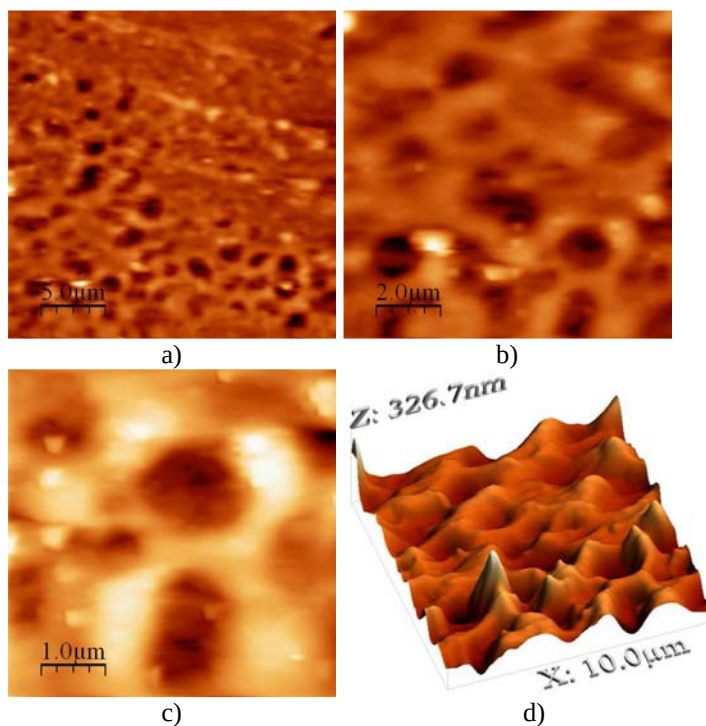
6. REZULTATY BADAŃ WSTĘPNYCH

6.1 METALOKOMPOZYTY ZŁOTA NA WARSTWIE ITO-A ($50\Omega/\text{ARKUSZ}$).

Trzy wybrane obszary powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota zostały naświetlone przez trzy różne wiązki laserowe. Obraz powierzchni nienaświetlonej wykonanej mikroskopem AFM pokazuje Rysunek 20. Przedstawione obrazy zostały zaprezentowane w różnej skali. Rysunek 20a przedstawia fragment obszaru o wielkości $10 \times 10 \mu\text{m}$, natomiast Rysunek 20b obrazuje obszar o wielkości $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$.



Rysunek 20. Morfologia powierzchni Au ITO-A przed naświetleniem. Obrazy wykonane techniką AFM: a) obszar $10 \times 10 \mu\text{m}$ b) obszar $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$

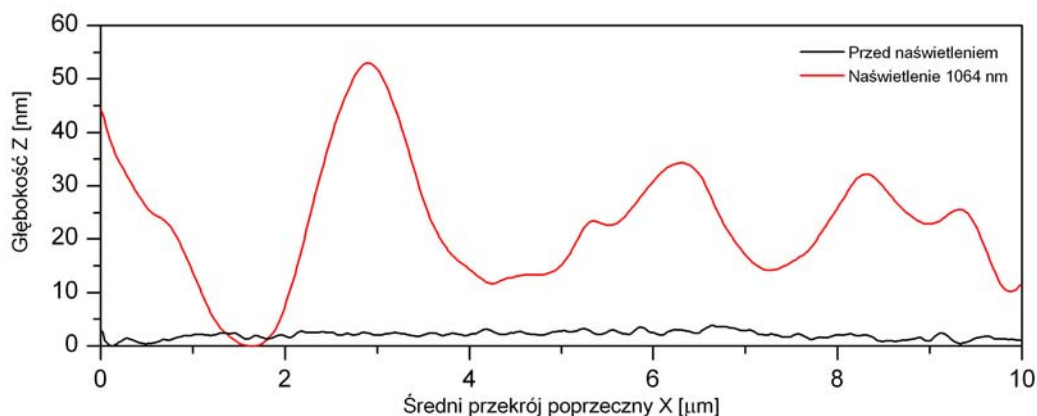


Rysunek 21. Warstwa Au ITO-A naświetlona impulsem lasera o długości fali 1064 nm . Obrazki (a), (b) i (c) pokazują dwuwymiarową wizualizację obszarów o wielkościach $25 \times 25 \mu\text{m}$, $10 \times 10 \mu\text{m}$ i $5 \times 5 \mu\text{m}$. Obrazek (d) przedstawia trójwymiarową wizualizację obszaru o wielkości $10 \times 10 \mu\text{m}$.

W wyniku oddziaływania światła laserowego o długości fali 1064 nm, morfologia powierzchni materiału została znacznie zmodyfikowana. Morfologię zmodyfikowanej powierzchni przedstawia Rysunek 21, na którym została pokazana dwuwymiarowa wizualizacja obszarów o rozmiarach 25 x 25 μm (a), 10 x 10 μm (b), 2.5 x 2.5 μm (c) oraz trójwymiarowa wizualizacja obszaru o wielkości 10 x 10 μm (d). Analiza chropowatości powierzchni obszarów o wymiarach 10 x 10 μm wykazała ponad dziesięciokrotny wzrost współczynnika RMS^2 dla obszaru naświetlonego przez pojedynczy impuls lasera. Tabela 6 przedstawia obliczone wartości statystyczne dla obszaru nienaświetlonego oraz naświetlonego impulsem laserowym o długości fali 1064 nm. Średni przekrój poprzeczny obszaru nienaświetlonego to krzywa, której amplituda nie przekracza 4 nm (Rysunek 22). Natomiast krzywa średniego przekroju poprzecznego obszaru naświetlonego osiąga maksymalną wartość ponad 50 nm.

	Obszar nienaświetlony	Naświetlenie 1064 nm
RMS [nm]	3.1509	35.2927
Średnia wysokość [nm]	18.090	105.257
Wysokość maksymalna [nm]	29.346	373.324
Przeciętna średnica ziaren [nm]	195	1130

Tabela 6. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Au ITO-A. Wyniki dotyczą powierzchni o rozmiarach 10 x 10 μm .

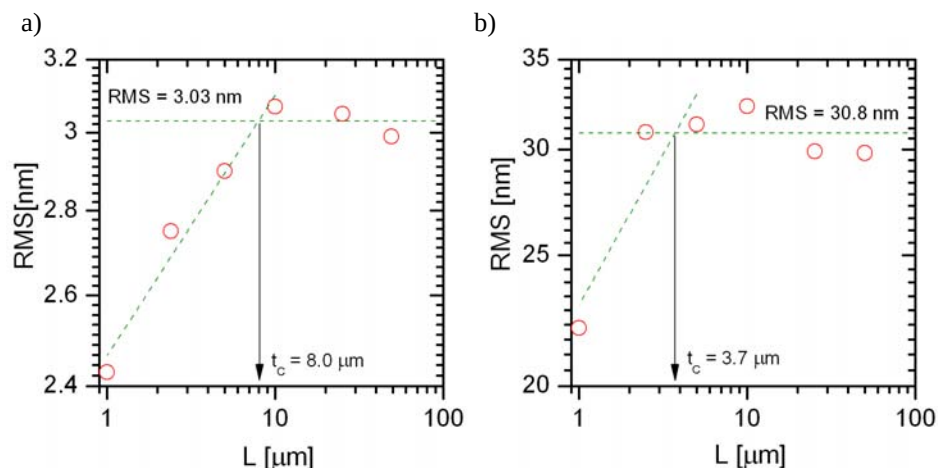


Rysunek 22. Średni przekrój poprzeczny obszaru nienaświetlonego oraz naświetlonego.

Stwierdzono również znaczny wzrost przeciętnej średnicy ziarna dla obszaru naświetlonego. Na podstawie zależności $RMS = f(L)$ obliczono długość korelacji obu obszarów oraz wartości RMS_{saf} w obszarach, dla których powierzchnie są samoafiniczne. Oszacowana długość korelacji t_c oraz współczynnik RMS_{saf} dla obszaru

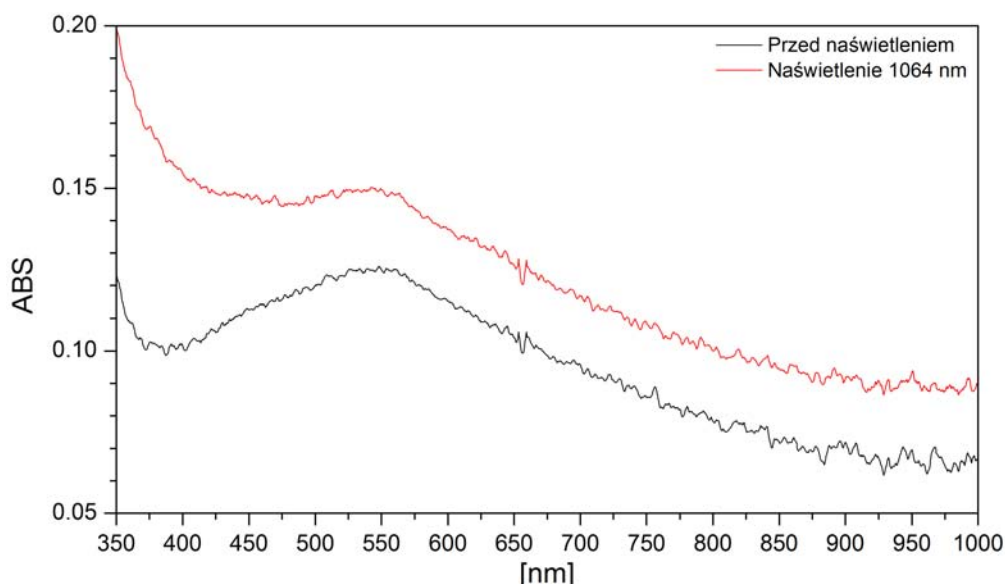
² W niniejszej pracy wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni dotyczą obszarów o wielkościach 10 x 10 μm .

nienaświetlonego wynoszą odpowiednio $t_c = 8.0 \mu\text{m}$ oraz $RMS_{\text{saf}} = (3.03 \pm 0.05) \text{ nm}$. W przypadku powierzchni naświetlonej oszacowana długość korelacji wynosi $3.7 \mu\text{m}$ a współczynnik $RMS_{\text{saf}} = (30.8 \pm 0.91) \text{ nm}$ - przy założonym poziomie ufności 95%. Wykresy zależności $RMS = f(L)$ obu obszarów przedstawia Rysunek 23,



Rysunek 23. Zależność współczynnika RMS od rozmiaru L badanego obszaru dla powierzchni nienaświetlonej (a) oraz naświetlonej (b) impulsem laserowym o długości fali 1064 nm.

na którym RMS jest średniokwadratową chropowatością obszaru o rozmiarach $L \times L$. Morfologia obszarów oświetlonych światłem laserowym o długościach fali 532 nm i 337 nm nie uległa zmianie. Może to być spowodowane niewystarczającą gęstością mocy.



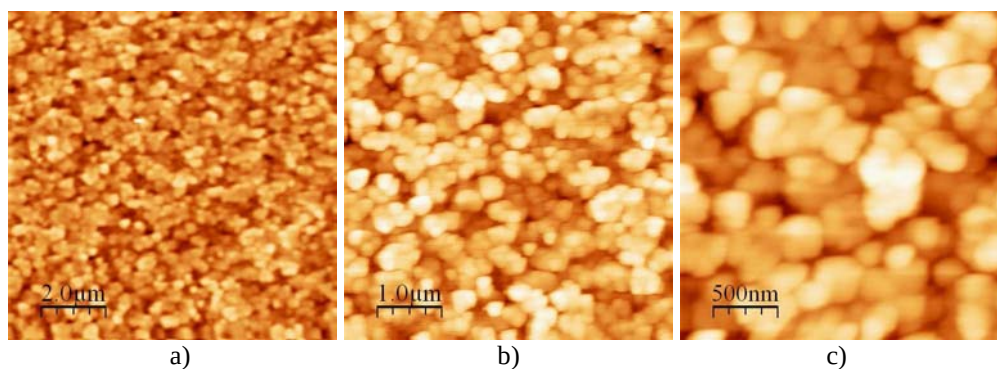
Rysunek 24. Widma absorpcji obszaru nienaświetlonego i naświetlonego.

Na Rysunku 24 przedstawiono widma absorpcji badanego materiału w obszarze nienaświetlonym oraz naświetlonym przez impuls laserowy o długości fali 1064 nm. Krzywe absorpcji w obu przypadkach posiadają szeroki pik absorpcyjny odpowiadający

550 nm. W wyniku naświetlenia impulsem laserowym, absorpcja materiału w badanym zakresie spektralnym zwiększyła się. Zaobserwowano niemal równoległe przesunięcie krzywej absorpcji względem obszaru nienaświetlonego.

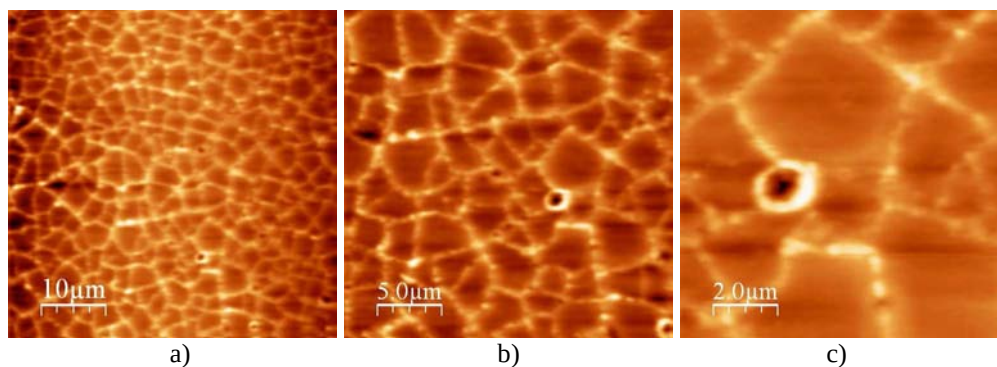
6.2 METALOKOMPOZYTY ZŁOTA NA WARSTWIE ITO-B ($4\Omega/\text{ARKUSZ}$)

Powierzchnia materiału Au ITO-B została naświetlona światłem o trzech różnych długościach fali. Impuls światła laserowego o długości fali 1064 nm, oraz 532 nm wywołał zmiany w morfologii powierzchni, natomiast laser emitujący impulsy ultrafioletowe o długości fali 337 nm, nie zmienił morfologii naświetlanej powierzchni. Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego przedstawia Rysunek 25. Średniokwadratowy współczynnik chropowatości powierzchni *RMS* obszaru nienaświetlonego wynosi 3.6277 nm i wartość ta jest porównywalna z wynikiem uzyskanym dla materiału Au ITO-A.



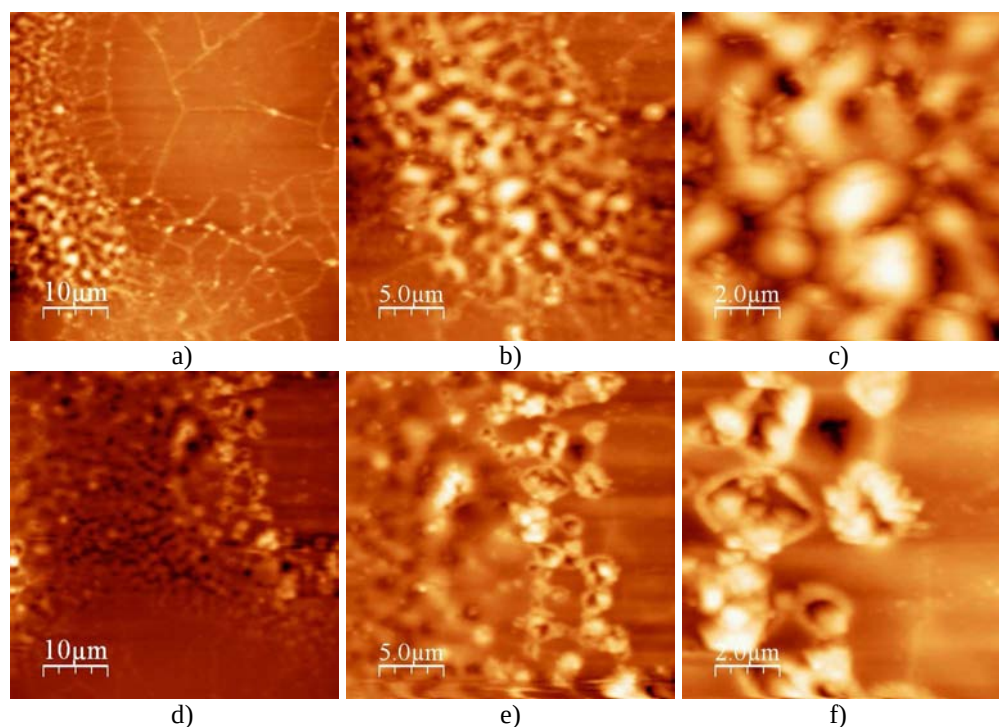
Rysunek 25. Obrazy AFM powierzchni nienaświetlonej materiału Au ITO-B: a) obszar 10 x 10 μm , b) obszar 5 x 5 μm , c) 2.5 x 2.5 μm

Strukturę powierzchni oświetlonej światłem o długości fali 1064 nm przedstawia Rysunek 26. W odróżnieniu od obszaru nienaświetlonego, powierzchnia uległa znacznej modyfikacji.



Rysunek 26. Obrazy AFM fotoindukowanych struktur powstałych w wyniku naświetlenia powierzchni materiału Au ITO-B światłem laserowym o długości fali 1064 nm: a) obszar 50 x 50 μm , b) obszar 25 x 25 μm , c) obszar 10 x 10 μm

Nie zaobserwowano charakterystycznej dla obszaru nienaświetlonego ziarnistości (Rysunek 25) a powstała fotoindukowana struktura przypomina mozaikę sąsiadujących ze sobą kraterów.



Rysunek 27. Obrazy AFM fotoindukowanych struktur powstałych w wyniku naświetlenia powierzchni materiału Au ITO-B światłem laserowym o długości fali 532 nm. Grupa obrazków a), b), c) oraz d), e), f) pokazuje różne powiększenia dwóch miejsc naświetlonych światłem 532 nm.

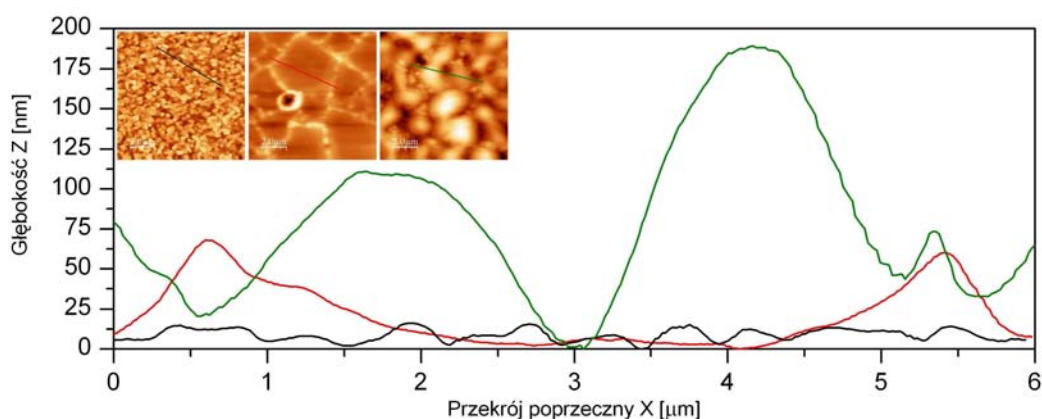
Impulsy laserowe o długości fali 532 nm również zmieniły morfologię powierzchni. W tym przypadku obszar oświetlony tym światłem zawiera fotoindukowane struktury o złożonej morfologii. Rysunek 27 pokazuje dwie różne struktury, które powstały w miejscu oświetlonym przez impulsy laserowe o długości fali 532 nm. Dodatkowo, oprócz kształtów przypominających pęknięcia, czy kratery, charakteryzujących miejsce naświetlone światłem laserowym o długości fali 1064nm, obszary widoczne na rysunku zawierają również złożone struktury o złożonych kształtach.

	Obszar nienaświetlony	Naświetlenie 1064 nm	Naświetlenie 532 nm
RMS [nm]	3.6277	26.7936	83.4212
Średnia wysokość [nm]	14.2942	121.886	271.928
Wysokość maksymalna [nm]	28.6472	273.850	532.006
Przeciętna średnica ziaren [nm]	351	1090	1054

Tabela 7. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Au ITO-B.

Porównawcza analiza chropowatości powierzchni przeprowadzona dla obszarów 10 x 10 μm wykazała, że największe zmiany w morfologii struktury zostały wywołane w obszarze naświetlonym przez impulsy laserowe o długości fali 532 nm. Jak pokazano

w Tabeli 7, współczynnik RMS , średnia wysokość oraz wysokość maksymalna przyjmują dla tego obszaru największe wartości. Przeciętna średnica ziaren obu obszarów naświetlonych światłem laserowym jest ponad trzykrotnie większa w porównaniu z obszarem nienaświetlonym. Na Rysunku 28 przedstawiono przekroje poprzeczne przez obszar nienaświetlony (linia czarna) oraz przez obszary naświetlone światłem o długościach fali 1064 nm (linia czerwona) i 532 nm (linia zielona).



Rysunek 28. Przekroje poprzeczne obszaru: nienaświetlonego (linia czarna), naświetlonego światłem laserowym o długości fali 1064 nm (linia czerwona), naświetlonego światłem laserowym o długości fali 532 nm (linia zielona).

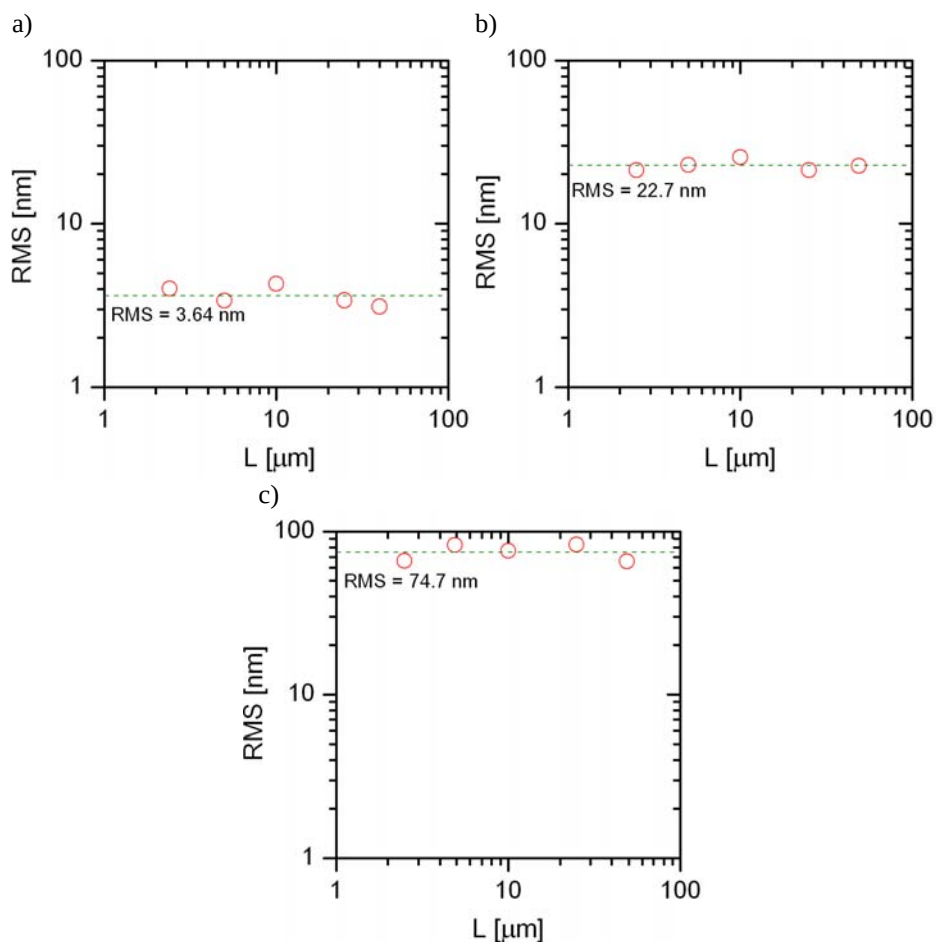
Kolorowe linie na miniaturkach pokazują miejsca, dla których wykreślono przekroje poprzeczne. Linia czerwona pokazuje przekrój poprzeczny jednego z kraterów, jakie powstały po naświetleniu obszaru impulsem podczerwonym ($\lambda = 1064$ nm). Linia zielona pokazuje przekrój poprzeczny ziaren powstałych w miejscu, w którym powierzchnia została oświetlona trzema impulsami światła laserowego o długości fali 532 nm. Obliczone średnice ziaren obszarów naświetlonych przyjmują zbliżone wartości, które wynoszą 1090 nm i 1054 nm odpowiednio dla obszaru oświetlonego światłem laserowym o długości fali 1064 nm i 532 nm.

Wykresy funkcji $RMS = f(L)$ przedstawia Rysunek 29. We wszystkich przypadkach charakter rozkładu punktów na wykresach nie pozwolił na wyznaczenie długości korelacji t_c . Wobec czego założono, że powierzchnie w badanych wielkościach L są samoafiniczne ($RMS_{saf} \approx \text{const.}$).

Obliczone współczynniki RMS_{saf} wynoszą:

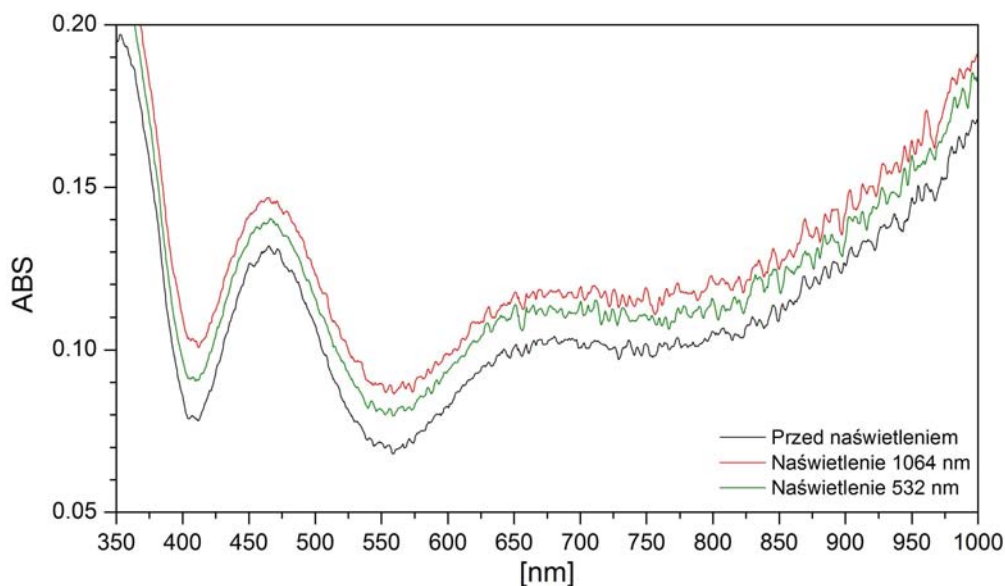
- o (3.64 ± 0.85) nm dla obszaru nienaświetlonego
- o (22.7 ± 1.53) nm dla obszaru naświetlonego impulsem 1064 nm
- o (74.7 ± 7.64) nm dla obszaru naświetlonego impulsami 532 nm

przy założonym poziomie ufności 95%.



Rysunek 29. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla powierzchni nienaświetlonej (a) naświetlonej impulsem laserowym o długości fali 1064 nm (b) oraz 532 nm (c).

Na Rysunku 30 przedstawiono widma absorpcyjne materiału wykonane dla obszaru nienaświetlonego oraz obszarów naświetlonych przez laser (532 nm, 1064 nm). Badany materiał najmniejszą absorpcję wykazywał przed naświetleniem.

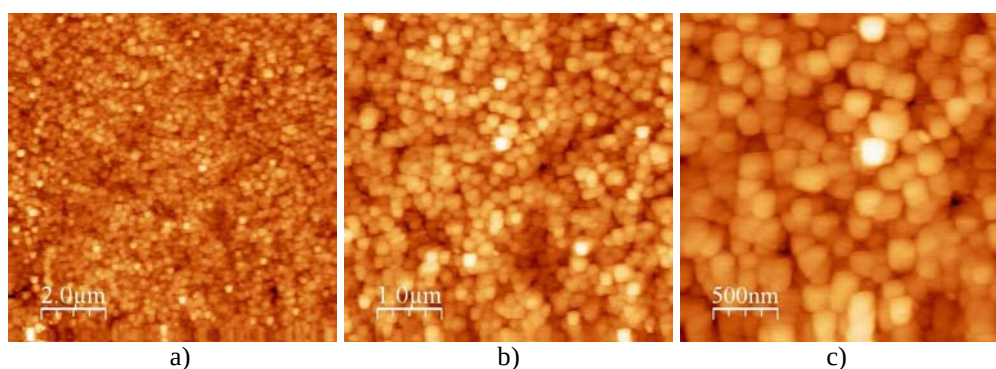


Rysunek 30. Widma absorpcji obszaru nienaświetlonego oraz obszarów naświetlonych.

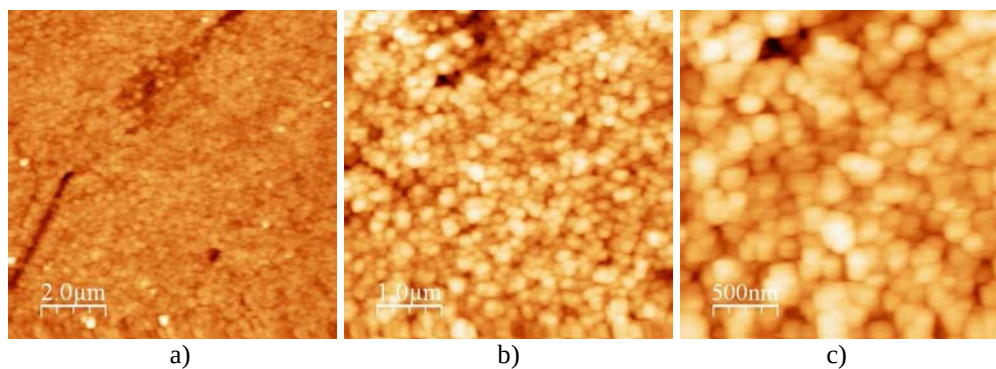
Absorpcja materiału w miejscu naświetlonym przez impulsy laserowe o długości fali 532 nm nieznacznie wzrosła. Podobny wzrost absorpcji materiału zaobserwowano w obszarze oświetlonym przez jeden impuls laserowego o długości fali 1064 nm.

6.3 METALOKOMPOZYTY ORAZ ZIARNA ZŁOTA NA WARSTWIE ZnO

Wyniki badań opisane w tej sekcji dotyczą metalokompozytów oraz ziaren złota wyhodowanych na powierzchni ZnO. W przypadku metalokompozytów złota proces ich hodowli na powierzchni ZnO odbywał się w dwóch roztworach³. W przypadku ziaren złota na warstwie ZnO proces przygotowania materiału zakończył się na roztworze 1. Obrazy AFM omawianych materiałów przedstawiono na Rysunku 31 i 32.



Rysunek 31. Obrazy AFM nienaświetlonej powierzchni ZnO zawierającej metalokompozyty złota.



Rysunek 32. Obrazy AFM nienaświetlonej powierzchni ZnO zawierającej zarodki złota.

Powierzchnie obu materiałów przedstawiono skalach: 10 x 10 μm, 5 x 5 μm oraz 2.5 x 2.5 μm w celu lepszego uwidocznienia morfologii materiału. Struktura powierzchni obu materiałów nie została zmieniona pod wpływem działania światła laserowego o długości fali 1064 nm, 532 nm oraz 337 nm. Analiza spektralna oraz AFM obszarów poddanych działaniu wyżej wymienionych wiązek laserowych nie wykazała żadnych

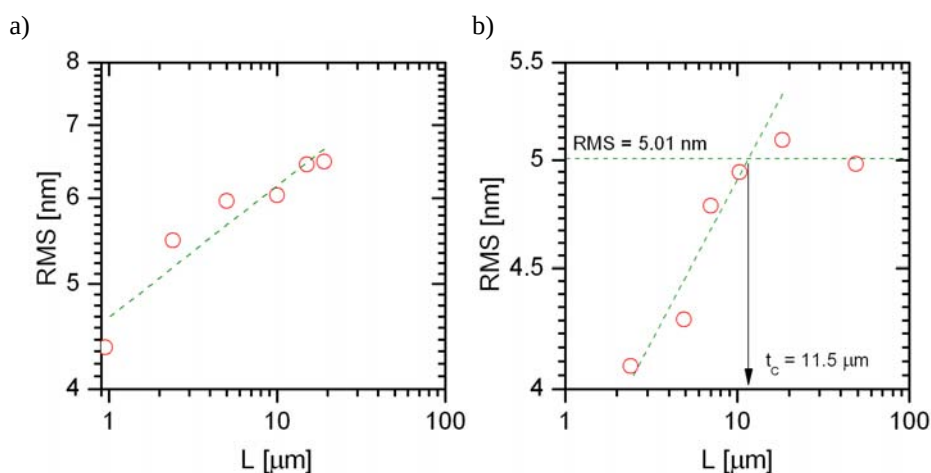
³ Proces przygotowania wszystkich materiałów został dokładnie opisany w Rozdziale 5

różnic w stosunku do obszarów nienaświetlonych. Wyniki analizy chropowatości powierzchni dla obszarów o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$ ($L \times L$) przedstawiono w Tabeli 8.

	Obszar nienaświetlony (metalokompozyty)	Obszar nienaświetlony (zarodki)
RMS [nm]	6.0341	5.2956
Średnia wysokość [nm]	26.671	36.971
Wysokość maksymalna [nm]	64.920	75.910
Przeciętna średnica ziaren [nm]	312	351

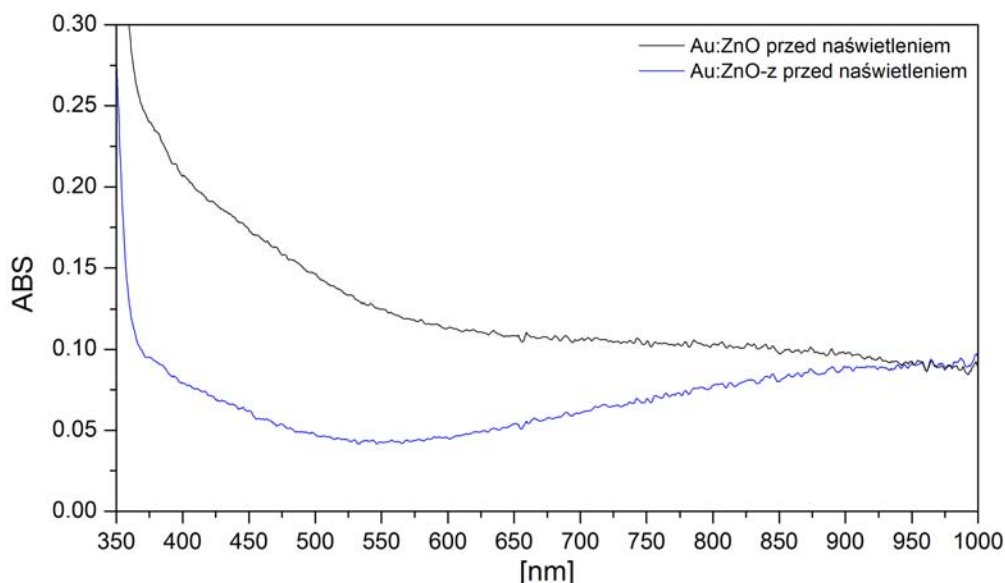
Tabela 8. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni ZnO zawierającej nanokompozyty oraz zarodki złota.

Wszystkie współczynniki analizy chropowatości powierzchni, przyjmują większe wartości dla próbki zawierającej metalokompozyty. Współczynnik RMS jest około 13% większy, a przeciętna średnica ziarna jest około 24 % większa w porównaniu z materiałem zawierającym ziarna złota.



Rysunek 33. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla powierzchni materiału ZnO zawierającego metalokrystaliny złota (a) oraz ziarna złota (b).

Na podstawie analizy współczynnika RMS w funkcji wielkości L (Rysunek 33) analizowanego obszaru (kwadrat o rozmiarach $L \times L$) stwierdzono, iż powierzchnia ZnO zawierająca metalokompozyty złota jest w badanym zakresie samopodobna. Z tego względu, określenie długości korelacji oraz wartości współczynnika RMS_{saf} dla nieoświetlonej powierzchni próbki Au-ZnO nie było możliwe. W przypadku drugiego materiału, zawierającego zarodki złota na warstwie ZnO ustalona długość korelacji wynosi $t_c = 11.5 \mu\text{m}$, co oznacza że powierzchnie obszarów o długościach boków $L < 11.5 \mu\text{m}$ są samopodobne, natomiast dla $L > 11.5 \mu\text{m}$ powierzchnie są samoafiniczne. Współczynnik średniokwadratowej chropowatości powierzchni RMS_{saf} , dla których morfologia materiału jest samoafiniczna wynosi $(5.01 \pm 0.09) \text{ nm}$.

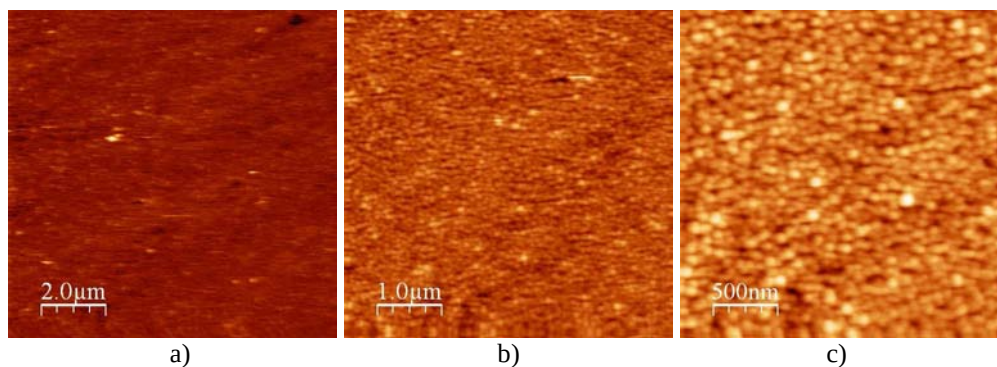


Rysunek 34. Widma absorpcji obszarów nienaświetlonych, materiałów Au ZnO oraz Au ZnO-z.

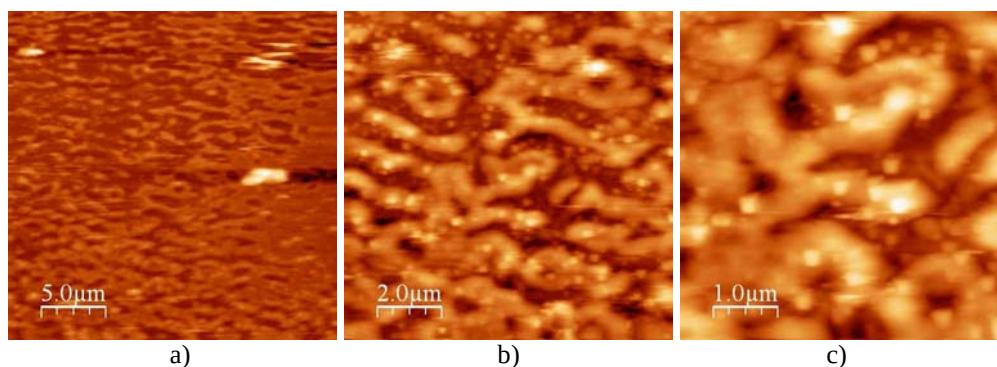
Widma absorpcji badanych materiałów przedstawiono na Rysunku 34. Materiał zawierający ziarna złota w obszarze światła widzialnego (400 – 850 nm) ma mniejszą absorpcję niż materiał z metalokompozytami złota. W obszarze bliskiej podczerwieni 900 – 1000 nm absorpcja obu materiałów jest podobna. Dla obu materiałów absorpcja jest niemalże jednakowa w całym badanym zakresie spektralnym. Obserwowany wzrost absorpcji w obszarze 350 nm jest wynikiem pochłaniania światła ultrafioletowego przez szklane podłoże, na którym znajduje się warstwa badanego materiału.

6.4 METALOKOMPOZYTY SREBRA NA WARSTWIE ITO-A (50Ω/ARKUSZ)

Analiza AFM materiału ITO o rezystancji powierzchni 50Ω/arkusz zawierającej metalokompozyty srebra wykazała, iż morfologia warstwy wierzchniej została zmodyfikowana tylko przez impuls lasera o długości fali 1064 nm. Obrazy AFM powierzchni nieoświetlonej w trzech różnych skalach powiększenia przedstawiono na Rysunku 35. Jak widać struktura powierzchni składa się z sąsiadujących ze sobą ziaren. Obrazy AFM, powierzchni zmodyfikowanej przedstawiono na Rysunku 36. Zaobserwowano, iż w wyniku oddziaływania pojedynczego impulsu lasera na powierzchnię materiału powstały struktury posiadające pewną regularność. Struktura materiału składa się z równoległe ułożonych względem siebie porożrywanych linii.

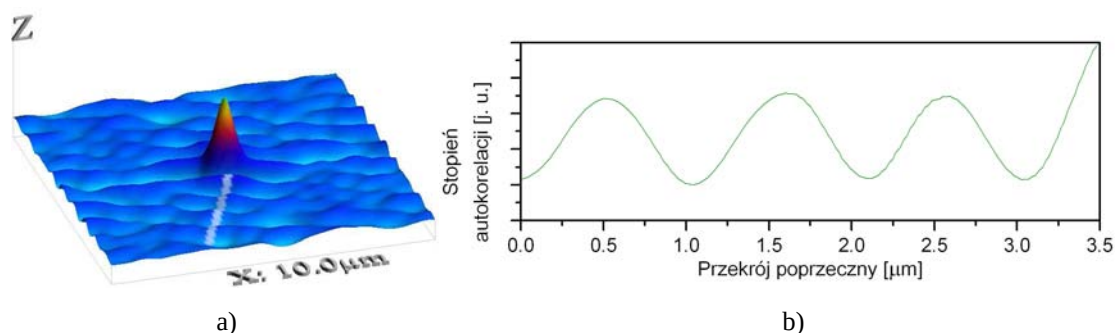


Rysunek 35. Obrazy AFM powierzchni nienaświetlonej materiału Ag ITO-A: a) obszar 10 x 10 μm , b) obszar 5 x 5 μm , c) 2.5 x 2.5 μm



Rysunek 36. Obrazy AFM fotoindukowanych struktur powstałych w wyniku naświetlenia powierzchni materiału Ag ITO-A światłem laserowym o długości fali 1064 nm: a) obszar 25 x 25 μm , b) obszar 10 x 10 μm , c) 5 x 5 μm

Jeżeli obraz AFM skanowanej powierzchni posiada nie do końca widoczną periodyczność, wówczas obraz autokorelacji może ujawnić te „ukryte” regularności [59] [69]. Taki przypadek zaobserwowano i przedstawiono na Rysunku 37.



Rysunek 37. Trójwymiarowy obraz autokorelacji (a) oraz przekrój poprzeczny (b) miejsca zaznaczonego jasną linią.

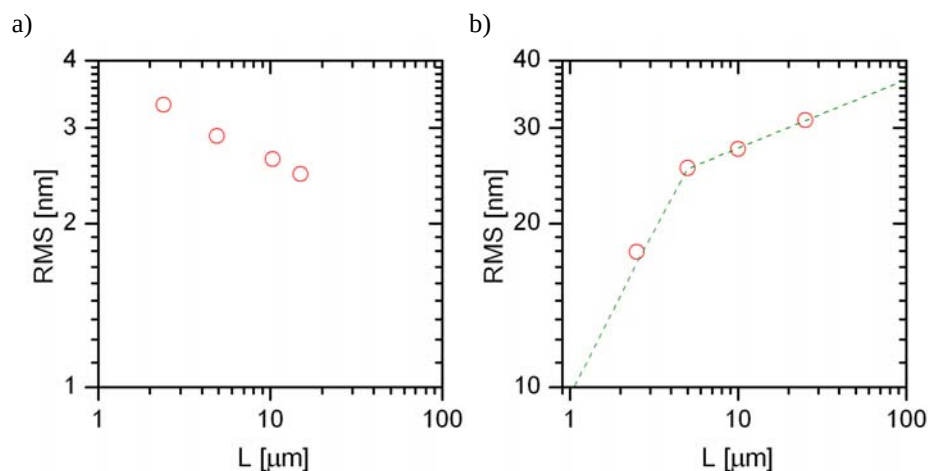
Analizę porównawczą chropowatości powierzchni, podobnie jak dla materiałów poprzednich wykonano dla obrazów AFM o rozmiarach 10 x 10 μm . Otrzymane rezultaty przedstawia Tabela 9. Odnotowano około dziesięciokrotny wzrost wartości

współczynnika RMS oraz pięciokrotny wzrost przeciętnej średnicy ziaren obszaru naświetlonego.

	Obszar nienaświetlony	Naświetlenie 1064 nm
RMS [nm]	2.6355	26.945
Średnia wysokość [nm]	11.992	74.6901
Wysokość maksymalna [nm]	63.247	201.516
Przeciętna średnica ziarna [nm]	156	781

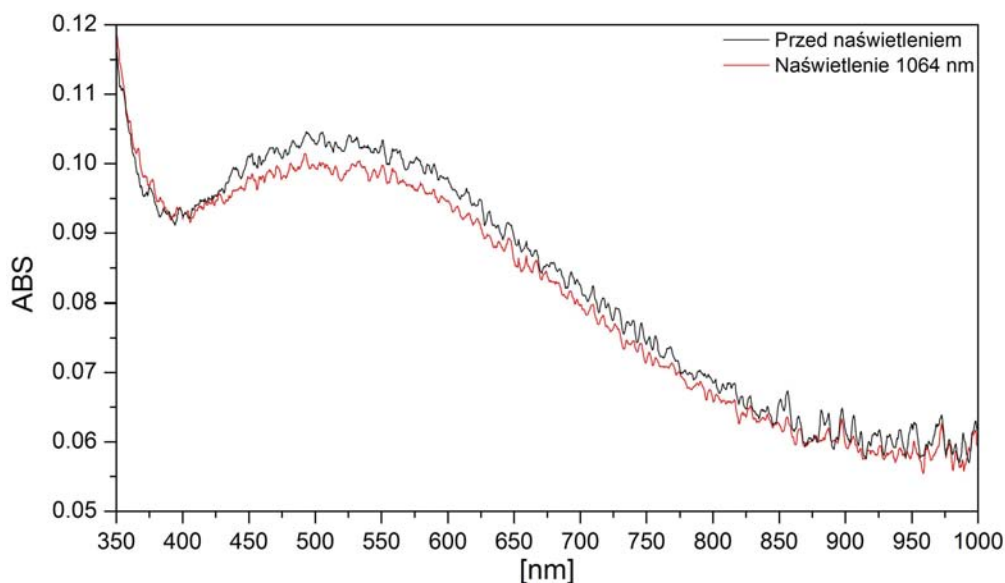
Tabela 9. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Ag ITO-A.

Na podstawie przebiegu funkcji $RMS = f(L)$, obszaru nienaświetlonego (Rysunek 38a) nie można określić długości korelacji oraz wartości współczynnika RMS_{saf} . Analizując ten wykres można jedynie stwierdzić, iż morfologia powierzchni obszaru naświetlonego impulsem laserowym o długości fali 1064 nm jest multifraktałna (Rysunek 38b). Zgodnie z powyższym, określenie długości korelacji oraz wartości współczynnika RMS_{saf} nie było możliwe.



Rysunek 38. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla powierzchni nienaświetlonej (a) oraz naświetlonej impulsem laserowym o długości fali 1064 nm (b).

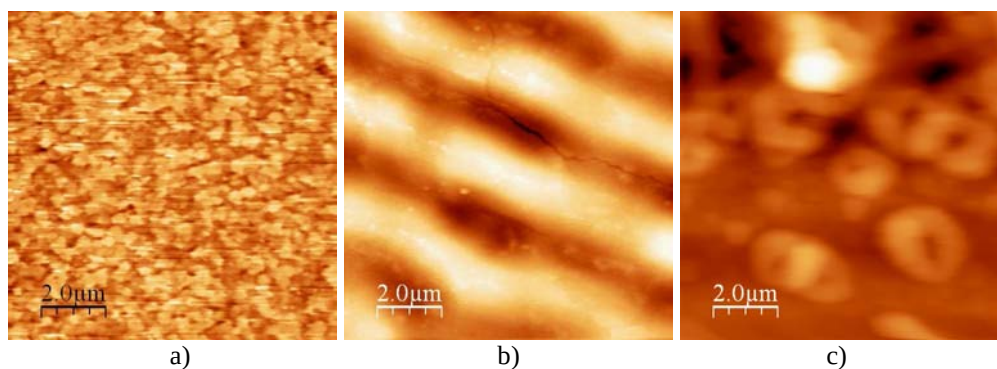
Jak pokazano na Rysunku 39, absorpcja obszaru nienaświetlonego i naświetlonego impulsem lasera o długości fali 1064 nm, jest zbliżona. Jednakże dla obszaru naświetlonego impulsem laserowym zauważalny jest niewielki spadek absorpcji w zakresie światła widzialnego (450 – 800 nm). Natomiast w zakresie spektralnym należącym do bliskiej podczerwieni, absorpcja światła dla analizowanych obszarów jest zbliżona.



Rysunek 39. Widma absorpcji obszaru nienaświetlonego i naświetlonego.

6.5 METALOKOMPOZYTY SREBRA NA WARSTWIE ITO-B ($4\Omega/\text{ARKUSZ}$)

Trzy wybrane miejsca powierzchni ITO o rezystancji podłoża $4\Omega/\text{arkusz}$ zostały oświetlone impulsowym światłem laserowym o długościach fali 1064, 532 oraz 337 nm. Analiza AFM wykazała, iż światło lasera azotowego (337 nm) nie wywołało żadnych zmian w morfologii powierzchni badanego materiału. W pozostałych dwóch przypadkach morfologia powierzchni uległa modyfikacji. Ponadto impuls lasera o długości fali 1064 nm, wygenerował na powierzchni materiału bardzo regularną strukturę periodyczną.



Rysunek 40. Powierzchnia Ag ITO-B, przed naświetleniem (a) oraz po naświetleniu światłem laserowym o długości fali 1064 nm (b) i 532 nm (c).

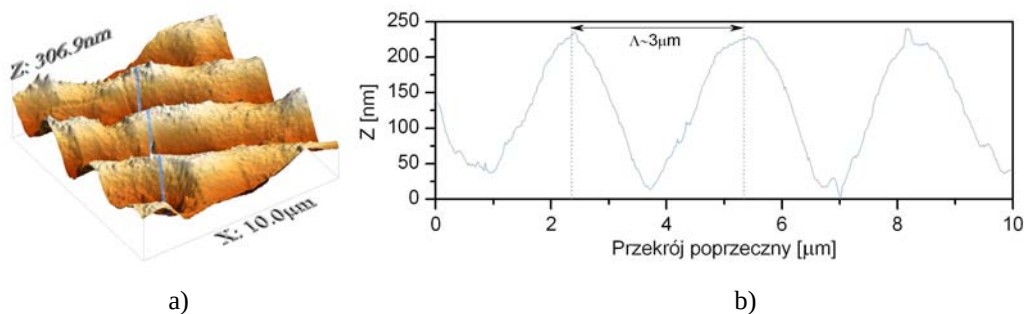
Rysunek 40 pokazuje trzy obszary powierzchni materiału Ag ITO-B. Obraz (a) pokazuje powierzchnię obszaru nienaświetlonego, drugi obraz (b) ukazuje fotoindukowaną strukturę periodyczną (siatkę dyfrakcyjną), powstałą w wyniku oddziaływania jednego impulsu laserowego o długości fali 1064 nm z powierzchnią

materiału. Ostatni obraz (c) pokazuje strukturę powierzchni zmodyfikowaną przez trzy impulsy laserowe o długości fali 532 nm. Dane statystyczne analizy chropowatości powierzchni obrazów AFM zaprezentowano w Tabeli 10. W przypadku obszaru oświetlonego impulsem laserowym o długości fali 1064 nm odnotowano około dziesięciokrotny wzrost współczynnika RMS , będącego miarą zróżnicowania rozkładu powierzchni. Na podstawie profilu poprzecznego przechodzącego prostopadłe do kierunku rozchodzenia się prążków, oszacowano period powstałej struktury, który wynosi $\Lambda \approx 3 \mu\text{m}$.

	Obszar nienaświetlony	Naświetlenie 1064 nm	Naświetlenie 532 nm
RMS [nm]	5.6428	56.009	80.384
Średnia wysokość [nm]	29.3608	173.406	210.647
Wysokość maksymalna [nm]	77.5864	306.86	620.755
Przeciętna średnica ziarna [nm]	351	2852	2226

Tabela 10. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Ag ITO-B.

Trójwymiarowy obraz powstałej siatki dyfrakcyjnej oraz jej przekrój poprzeczny pokazuje Rysunek 41. W przypadku powierzchni oświetlonej laserem o długości fali 532 nm, nie odnaleziono miejsc o regularnym charakterze, zaobserwowano natomiast nieco większy wzrost współczynnika RMS , którego wartość wynosi 80.384 nm. Ponadto, dla obu oświetlonych powierzchni zaobserwowano bardzo duży wzrost przeciętnej średnicy ziaren.

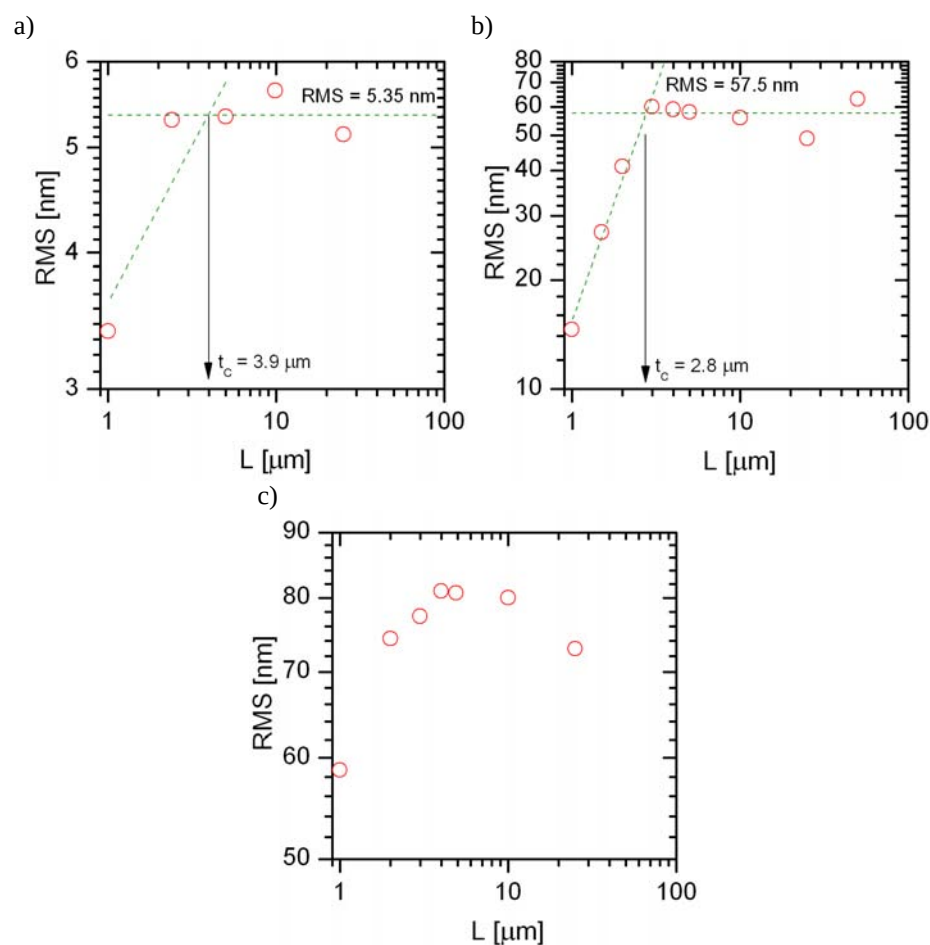


Rysunek 41. Trójwymiarowy obraz siatki dyfrakcyjnej (a) powstałej w wyniku oddziaływania impulsu laserowego o długości fali 1064 nm z powierzchnią Ag ITO-B. Niebieską linią oznaczono miejsce, dla którego wykreślono przekrój poprzeczny (b).

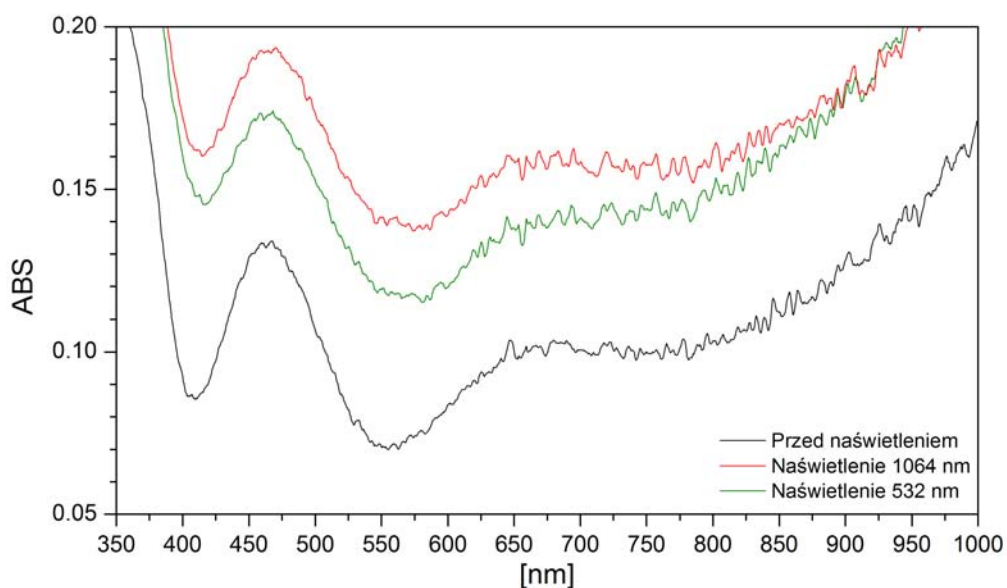
Na podstawie rozkładu zależności $RMS = f(L)$ przedstawionego na Rysunku 42, wyznaczono długości korelacji i wartości współczynnika RMS_{saf} , dla obszaru nienaświetlonego oraz naświetlonego przez impuls lasera podczerwonego ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Oszacowane wartości wynoszą:

- o $t_c = 3.9 \text{ mm}$, $RMS_{saf} = (5.35 \pm 0.20) \text{ nm}$ – obszar nienaświetlony
- o $t_c = 2.8 \text{ mm}$, $RMS_{saf} = (57.5 \pm 3.81) \text{ nm}$ – obszar naświetlony ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)

W przypadku obszaru oświetlonego impulsami drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm), charakter funkcji $RMS = f(L)$, nie pozwolił na jednoznaczne określenie wartości współczynnika RMS_{saf} i długości korelacji t_c .



Rysunek 42. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla powierzchni nienaświetlonej (a) naświetlonej impulsem laserowym o długości fali 1064 nm (b) oraz 532 nm (c).



Rysunek 43. Widma absorpcji obszaru nienaświetlonego oraz obszarów naświetlonych.

Jak pokazano na Rysunku 43, obszar nienaświetlony posiada najmniejszą absorpcję w analizowanym zakresie spektralnym z minimum absorpcji przypadającym dla światła o długości fali ~ 556 nm. Wzrost absorpcji zaobserwowano dla obu naświetlonych przez laser obszarów, przy czym większą absorpcję światła (około 3% w zakresie światła widzialnego) posiada obszar naświetlony jednym impulsem światła o długości fali 1064 nm.

6.6 ANALIZA WYNIKÓW

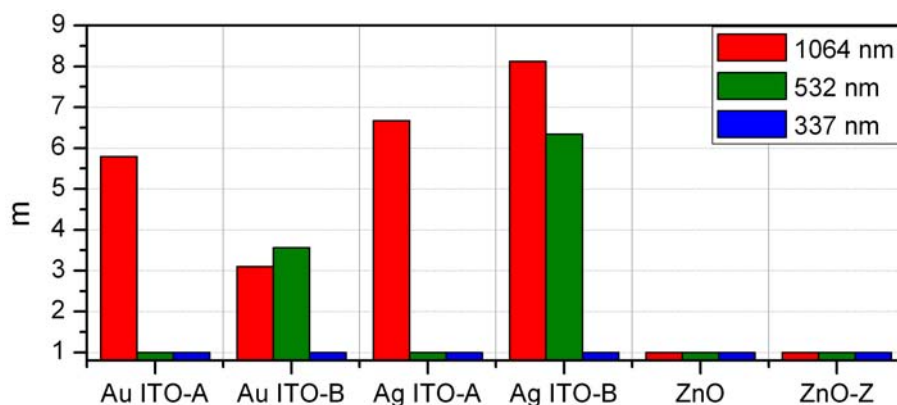
W badaniach wstępnych powierzchnie sześciu materiałów zostały naświetlone impulsami laserowymi o różnych długościach fali. W każdej próbce wyróżniono trzy obszary, które zostały naświetlone przez:

- o Jeden impuls światła laserowego o długości fali $\lambda = 1064$ nm (energia impulsu 75 mJ, gęstość energii 382 mJ/cm²)
- o Trzy impulsy światła laserowego o długości fali $\lambda = 532$ nm (energia impulsu ~ 25 mJ, gęstość energii ~ 127 mJ/cm², częstotliwość repetycji impulsu 0.25 Hz)
- o 10 tysięcy impulsów światła laserowego o długości fali $\lambda = 337$ nm (energia impulsu 3 μ J, gęstość energii 15 μ J/cm², częstotliwość repetycji 10 Hz)

Obrazy każdej powierzchni uzyskano za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM pracującego w trybie kontaktowym. Pierwszy obraz AFM danego obszaru miał rozmiar 50 x 50 μ m, następnie zawężano analizę zmniejszając skanowany obszar do 25 x 25 μ m, 10 x 10 μ m, 5 x 5 μ m, 2.5 x 2.5 μ m i w końcu do wielkości 1 x 1 μ m. Dla każdego obrazka o wielkości $L \times L$ wyznaczono współczynnik chropowatości powierzchni RMS i następnie wykreślono wykresy zależności $RMS = f(L)$ w logarytmicznym układzie współrzędnych celem określenia długości korelacji oraz wyznaczenia współczynnika RMS_{saf} . Współczynnik RMS_{saf} określa chropowatość danej powierzchni w obszarze, dla którego powierzchnia jest samoafiniczna (tj. w tym obszarze $RMS_{saf} \approx const$). Niestety opierając się na danych eksperymentalnych wyznaczenie współczynnika RMS_{saf} nie zawsze było możliwe, dlatego też analizę porównawczą współczynników statystycznych przeprowadzono dla obrazków o wielkościach 10 x 10 μ m. Topografia badanych obszarów została scharakteryzowana za pomocą szeregu wyznaczonych współczynników statystycznych.

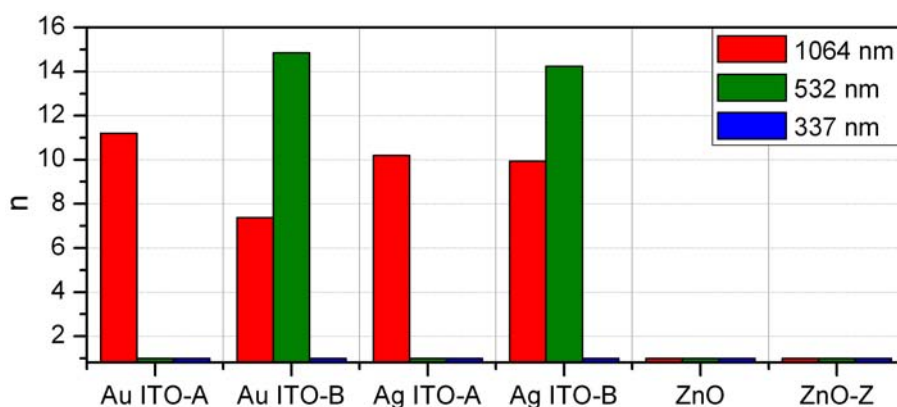
W wyniku przeprowadzonego eksperymentu zaobserwowano, iż morfologia powierzchni materiału ZnO zawierającego metalokompozyty oraz ziarna złota nie

zmieniała się. Ponadto laser azotowy emitujący impulsy o długości fali 337 nm, nie zmienił morfologii powierzchni żadnego materiału. Mimo dużej liczby emitowanych impulsów gęstość energii lasera azotowego była niewystarczająca, aby wywołać zmiany w strukturze powierzchni badanych materiałów. Impulsy lasera, którego długość fali wynosiła 532 nm zdołały zmienić morfologię powierzchni tylko dla dwóch materiałów: Au ITO-B oraz Ag ITO-B.



Rysunek 44. Obserwowane zmiany przeciętnej średnicy ziarna badanych materiałów w zależności od wykorzystanego lasera. Kolorem czerwonym zaznaczono zmiany wywołane laserem, którego długość fali wynosiła 1064 nm, zielonym 532 nm, natomiast niebieskim 337 nm.

Na Rysunku 44 przedstawiono zmianę przeciętnej średnicy ziaren w stosunku do obszaru nienaświetlonego dla wszystkich analizowanych materiałów. Największą zmianę tego współczynnika (m) odnotowano dla materiału Ag ITO-B oświetlonego przez pojedynczy impuls laserowy o długości fali 1064 nm. W porównaniu do obszaru nienaświetlonego współczynnik ten wzrósł ponad ośmiokrotnie.



Rysunek 45. Obserwowane zmiany współczynnika RMS badanych materiałów w zależności od wykorzystanego lasera. Kolorem czerwonym zaznaczono zmiany wywołane laserem, którego długość fali wynosiła 1064 nm, zielonym 532 nm, natomiast niebieskim 337 nm.

W przypadku oddziaływania impulsów laserowych o długości fali 532 nm, wzrost współczynnika m zaobserwowano tylko dla dwóch przypadków. Pierwszy z nich to materiał zawierający metalokompozyty złota na warstwie ITO o rezystancji podłoża 4 Ω /arkusz (Au ITO-B), natomiast drugi to materiał zawierający metalokompozyty srebra również na powierzchni ITO o tej samej rezystancji podłoża (Ag ITO-B). Zmiany współczynnika RMS wywołane oddziaływaniem światła laserowego z powierzchnią materiału przedstawia Rysunek 45. Światło laserowe o długości fali 1064 nm, wywołało zmiany w morfologii powierzchni dla czterech badanych materiałów. Były to materiały: Au ITO-A, Au ITO-B, Ag ITO-A oraz Ag ITO-B. Dla tych materiałów współczynnik RMS wzrósł około dziesięciokrotnie. W przypadku metalokompozytów srebra i złota wyhodowanych na warstwie ITO o rezystancji podłoża 4 Ω /arkusz, największe zmiany współczynnika n odnotowano dla obszarów oświetlonych impulsami $\lambda = 532$ nm. Dla tych obszarów współczynnik RMS wzrósł ponad czternastokrotnie.

W przypadku oddziaływania pojedynczego impulsu laserowego o długości fali 1064 nm z powierzchniami badanych materiałów, zmiany morfologii powierzchni zaobserwowano w przypadku metalokompozytów złota i srebra wyhodowanych na obu powierzchniach ITO. Struktury periodyczne odkryto tylko na powierzchniach materiałów zawierających metalokompozyty srebra na warstwach ITO-A⁴ oraz ITO-B. Zaobserwowany efekt tworzenia się struktur periodycznych (siatek dyfrakcyjnych) wywołany przez pojedynczą wiązkę nanosekundowego impulsu laserowego jest odkryciem tej pracy, gdyż do tej pory uważano, iż takie struktury mogą powstać jedynie przy interferencji dwóch lub więcej wiązek laserowych [3–5, [47]–[49].

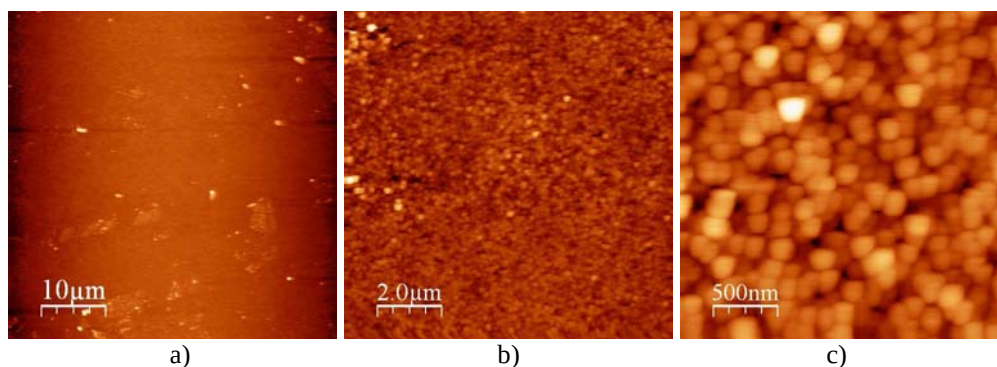
Opierając się na rezultatach uzyskanych w tej części eksperymentu, zdecydowano się na pracę z laserem emitującym światło o długości fali 1064 nm. Impulsy tego lasera zmodyfikowały powierzchnie czterech materiałów. W dwóch przypadkach uzyskano struktury periodyczne, a wyjaśnienie procesu tworzenia się tych struktur wymaga przeprowadzenia głębszej analizy i wykonania dodatkowych badań.

⁴ W tym przypadku periodyczność powierzchni jest znacznie lepiej widoczna na obrazie autokorelacji.

7. REZULTATY BADAŃ ZASADNICZYCH

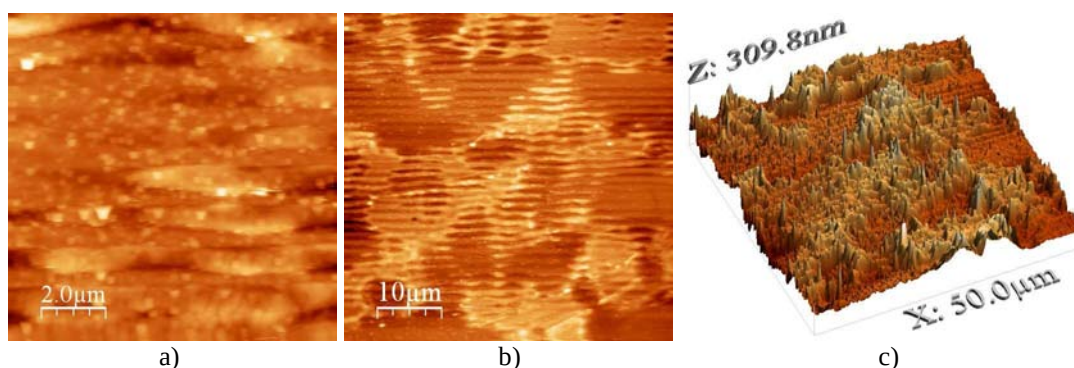
7.1 METALOKOMPOZYTY ZŁOTA NA WARSTWIE ITO-A (50Ω/ARKUSZ)

Powierzchnia ITO o oporności podłoża 50Ω/arkusz została naświetlona pojedynczymi impulsami światła laserowego. W materiale wyszczególniono trzy obszary, które następnie naświetlono jednym, trzema i pięcioma impulsami lasera Nd:YAG. Badania powierzchni nienaświetlonych zostały już przedstawione w Rozdziale 7, lecz ze względu na długi czas pomiędzy badaniami wstępnymi, a badaniami zasadniczymi, zdecydowano się na powtórny analizę AFM tych obszarów. Ewentualne różnice w obrazach AFM powierzchni nienaświetlonych mogą być spowodowane niewielką degradacją powierzchni materiałów, oraz zastosowaniem innego ostrza w mikroskopie AFM (ten sam typ i producent ostrza, lecz inna partia produkcji). Morfologię powierzchni obszaru nienaświetlonego pokazano na Rysunku 46. W celu lepszego uwypuklenia ziarnistości i struktury powierzchni materiału, obrazy AFM zostały przedstawione w trzech różnych skalach: 50 x 50 μm (obrazek a), 10 x 10 μm (obrazek b), oraz 2.5 x 2.5 μm (obrazek c).



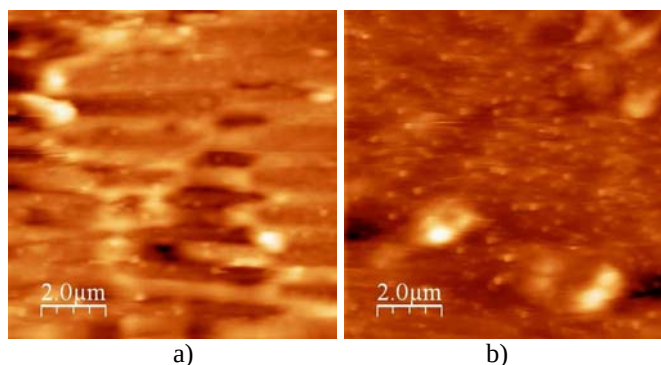
Rysunek 46. Obrazy AFM powierzchni Au ITO-A przed naświetleniem. Rozmiary powierzchni 50x50 μm (a), 10x10 μm (b), 2.5x2.5 μm (c).

Morfologia powierzchni oświetlonych jednym, dwoma i pięcioma impulsami światła laserowego uległa znacznej modyfikacji. Pewne regiony, miejsca oświetlonego przez jeden impuls laserowy, posiadają nieregularne struktury periodyczne. Obrazy AFM ukazały wyraźną siatkę dyfrakcyjną, której period wynosi ~1.3 μm. Amplituda tej siatki nie jest jednakowa. Jak widać na Rysunku 47a, istnieją miejsca dla których amplituda jest zróżnicowana lub w przybliżeniu równa. Złożoność powstałej struktury periodycznej jest dobrze widoczna na trójwymiarowej wizualizacji topografii badanego obszaru (Rysunek 47c).



Rysunek 47. Warstwa Au ITO-A naświetlony przez pojedynczy impuls światła laserowego o długości fali 1064 nm. Obrazki (a) i (b) pokazują dwu wymiarową wizualizację obszaru wielkościach 10 x 10 μm i 50 x 50 μm. Obrazek (c) pokazuje trójwymiarową wizualizację obszaru o wielkości 50 x 50 μm.

Obszary oświetlone dwoma i pięcioma impulsami laserowymi przedstawione są na Rysunku 48a i 48b. Oba obrazki przedstawiają fragmenty powierzchni o wielkości 10 x 10 μm. Po naświetleniu materiału trzema impulsami, w materiale można zaobserwować jeszcze struktury periodyczne, które ulegają całkowitej degradacji po naświetleniu powierzchni pięcioma impulsami.



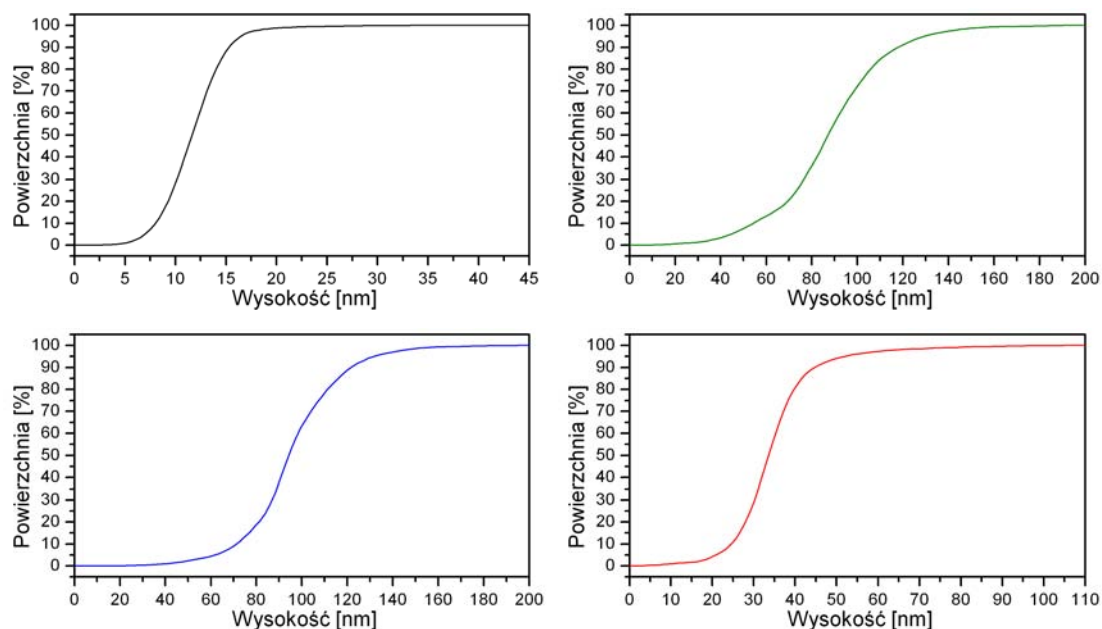
Rysunek 48. Morfologia powierzchni obszarów naświetlonych przez trzy (a) i pięć (b) impulsów lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm.

W Tabeli 11 przedstawiono wyniki analizy chropowatości powierzchni dla obszaru nienaświetlonego i trzech obszarów naświetlonych przez impulsy laserowe. Podobnie jak w badaniach wstępnych, analiza chropowatości powierzchni odnosi się do obrazów AFM o boku skanowania $L = 10 \mu\text{m}$ wykonanych w rozdzielczości 512 x 512 punktów.

	Obszar nienaświetlony	Jeden impuls.	Trzy impulsy.	Pięć impulsów.
RMS [nm]	3.2026	21.747	25.570	10.679
Średnia wysokość [nm]	11.862	96.696	88.237	34.944
Wysokość maksymalna [nm]	46.770	226.66	213.60	116.59
Przeciętna średnica ziaren [nm]	234.38	1523.4	1210.9	1250.0

Tabela 11. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Au ITO-A.

Wszystkie przedstawione w tabeli wartości statystyczne przyjmują najmniejsze wartości dla obszaru nienaświetlonego. Po naświetleniu materiału jednym impulsem laserowym, zaobserwowano znaczny wzrost wszystkich rozpatrywanych w tabeli współczynników. W tym obszarze przeciętna średnica ziaren przyjmuje największe wartości. Po części jest to spowodowane istnieniem w tym obszarze struktur periodycznych, o chaotycznie zmieniającej się amplitudzie. Współczynnik *RMS*, przyjmuje największą wartość w obszarze, który został naświetlony przez trzy impulsy. Oznacza to, że obszar ten jest najbardziej zróżnicowany. Struktury periodyczne, widoczne w regionie naświetlonym przez jeden i trzy impulsy, zostały zniszczone przez kolejne impulsy laserowe. Obszar naświetlony przez pięć impulsów posiada stosunkowo płaską powierzchnię z dużymi lokalnymi wypukłościami.

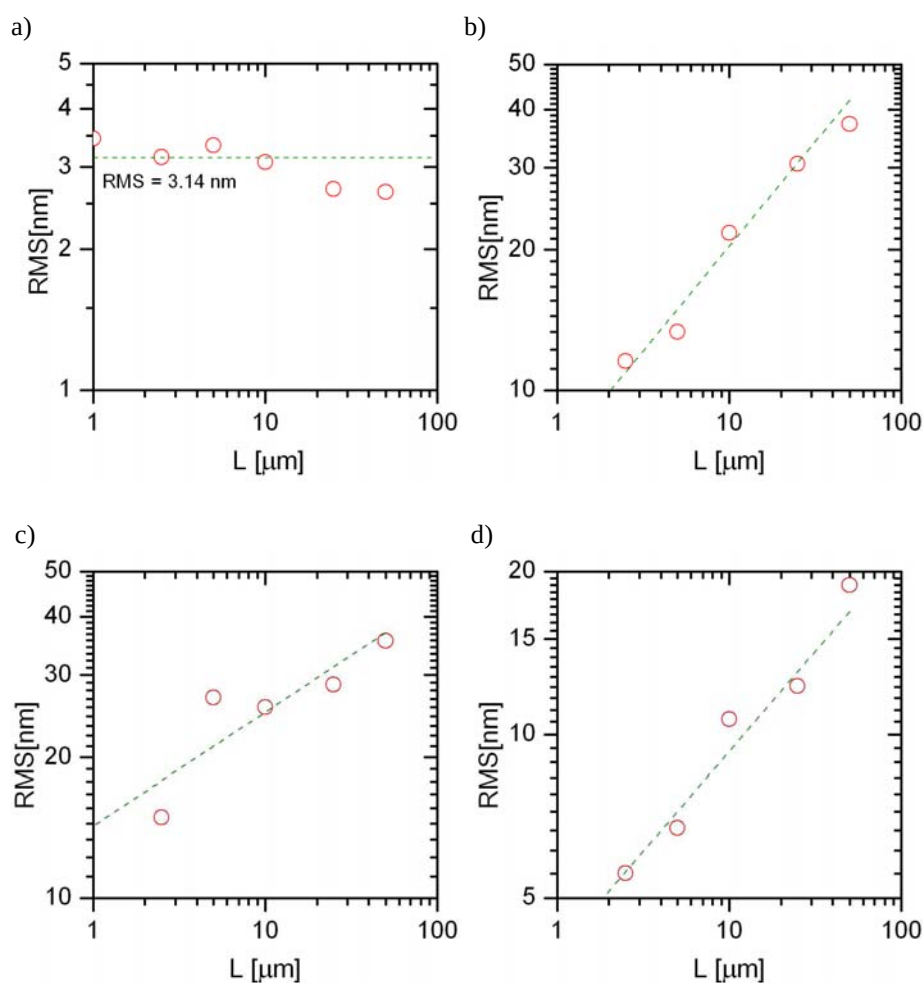


Rysunek 49. Rozkład wysokości powierzchni materiału. Krzywa czarna – obszar nienaświetlony, krzywa: niebieska, zielona i czerwona – obszary naświetlone odpowiednio: jednym, trzema i pięcioma impulsami laserowymi.

Wyniki analizy chropowatości powierzchni uzupełniono wykresami pokazanymi na Rysunku 49. Wykresy dotyczą obrazów AFM o wielkości 10 x 10 μm , a więc tych samych obrazów, dla których przeprowadzono analizę chropowatości powierzchni. Krzywe pokazują rozkład wysokości w zależności od ilości zajmowanej powierzchni. Jak widać, wysokość niemal całej powierzchni obszaru nienaświetlonego mieści się w przedziale 7.5 – 15.0 nm. W przypadku obszarów oświetlonych jednym i trzema impulsami, proporcje w rozkładzie wysokości powierzchni są podobne (~40 – 140 nm). Podobieństwo wynika z występowania struktur periodycznych w obu obszarach.

Zróźnicowanie wysokości powierzchni próbki oświetlonej pięcioma impulsami jest nieco mniejsze. Jak widać z wykresu narysowanego linią czerwoną, większość powierzchni ma wysokość leżącą w przedziale 20 – 50 nm.

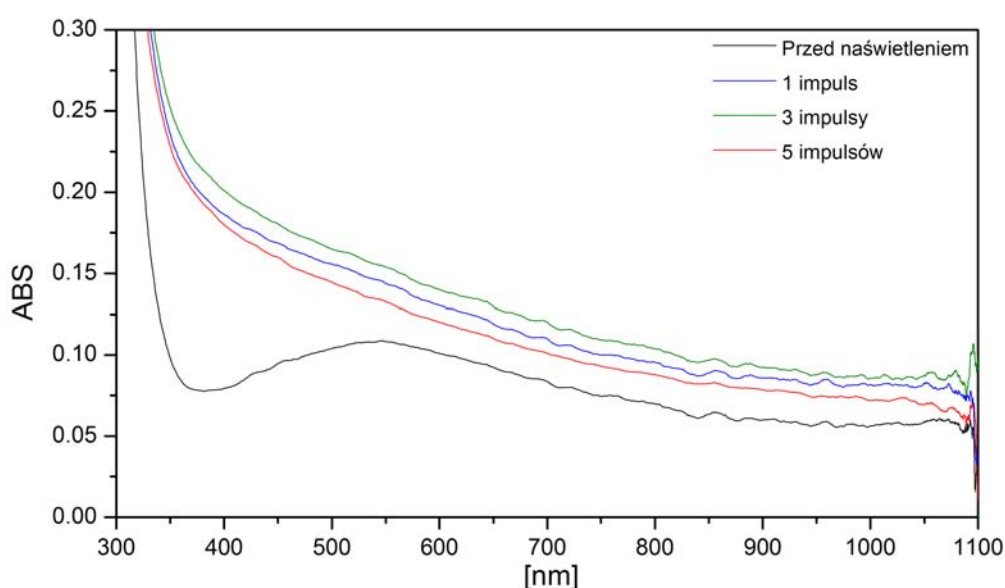
Na podstawie wykresów funkcji $RMS = f(L)$ przedstawionych na Rysunku 50, oszacowano wartość współczynnika RMS_{saf} , tylko dla obszaru nienaświetlonego. Dla tego przypadku założono, że powierzchnie w rozpatrywanych skalach są samoafiniczne i wartość RMS_{saf} ustalono na (3.14 ± 0.26) nm. W pozostałych trzech przypadkach, charakter funkcji nie pozwolił na wyznaczenie długości korelacji i wartości współczynnika RMS_{saf} .



Rysunek 50. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla fragmentu powierzchni nienaświetlonej (a), naświetlonej jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami laserowymi o długości fali 1064 nm.

Oddziaływanie pojedynczych impulsów laserowych z materiałem, oprócz zmian w morfologii powierzchni, wywołało również zmiany w widmie absorpcji (Rysunek 51). W ultrafioletowej części widma, zaobserwowano wyraźne krawędzie absorpcji, za które odpowiedzialne jest szkło, na którym znajduje się badany materiał. Przed

naświetleniem materiału, absorpcja w badanym przedziale spektralnym była najmniejsza. Nienaświetlony materiał Au ITO-A, posiada szeroki pik absorpcyjny odpowiadający fali światła o długości ~ 547 nm. Absorpcja materiału wzrosła w miejscach oświetlonych pojedynczymi impulsami laserowymi. Największą absorpcję zaobserwowano w miejscu oświetlonym przez trzy impulsy laserowe, najmniejszą zaś w obszarze oświetlonym pięcioma impulsami. Obszary naświetlone impulsami laserowymi nie posiadają żadnych wyraźnych pików absorpcyjnych. Związane jest to ze zmianą morfologii powierzchni a co za tym idzie zmianą częstotliwości rezonansowej plazmonów powierzchniowych, które silnie zależy m.in. od wzajemnego położenia metalokompozytów [11].



Rysunek 51 Widma absorpcji materiału Au ITO-A, dla obszaru nieoświetlonego i oświetlonego przez 1, 3 i 5 impulsów laserowych.

Energia każdego impulsu światła laserowego wynosiła $E_I = 100$ mJ. W wyniku naświetlenia powierzchni próbki, część tej energii została przez próbkę pochłonięta, część rozproszona i część została transmitowana.

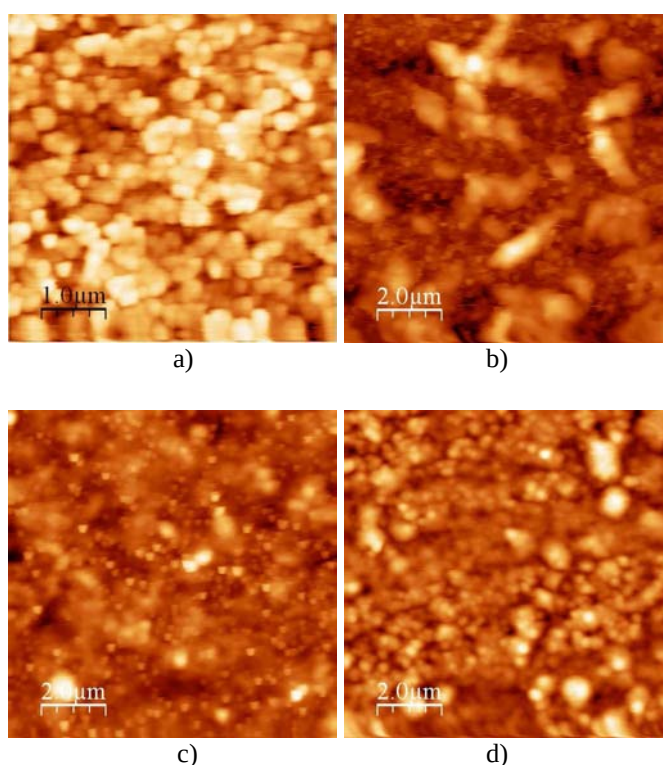
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Ilość impulsów	1	3	5
Energia impulsów padających	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
		1) 65 mJ	1) 67 mJ
		2) 63 mJ	2) 65 mJ
Energia E_T poszczególnych impulsów	1) 66 mJ	3) 67 mJ	3) 66 mJ
			4) 72 mJ
			5) 73 mJ

Tabela 12. Energia impulsów laserowych po przejściu przez próbkę.

Energia transmitowana (E_T) została zmierzona przez miernik energii ustawiony tuż za próbką⁵. W Tabeli 12, przedstawiono wartości energii E_T , zarejestrowane podczas eksperymentu. Obszary 1, 2 i 3 to obszary próbki oświetlone odpowiednio przez jeden, trzy i pięć impulsów laserowych. Energia E_T dla pierwszych impulsów oddziałujących z powierzchniami danych obszarów wynosi około 66 mJ. Wartość ta nieznacznie zwiększa się, gdy liczba impulsów rośnie (Obszar 3).

7.2 METALOKOMPOZYTY ZŁOTA NA WARSTWIE AU ITO-B (4Ω/ARKUSZ)

Obrazy AFM, przedstawiające analizowane obszary materiału zawierającego metalokompozyty złota na warstwie ITO o rezystancji podłoża 4Ω/arkusz, przedstawiono na Rysunku 52. Obrazek (a) pokazuje morfologię powierzchni przed naświetleniem, kolejne obrazki (b – d) pokazują powierzchnię zmodyfikowaną przez jeden, trzy i pięć impulsów laserowych o długości fali 1064 nm.



Rysunek 52. Obrazy AFM powierzchni materiału Au ITO-B, przed naświetleniem (a) i po naświetleniu jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami lasera Nd:YAG.

Z obrazków wynika, iż powierzchnie po naświetleniu uległy pewnej modyfikacji. Na powierzchni materiału zaobserwowano nieregularne struktury, których stopień zróżnicowania zależy od ilości impulsów oddziałujących z powierzchnią

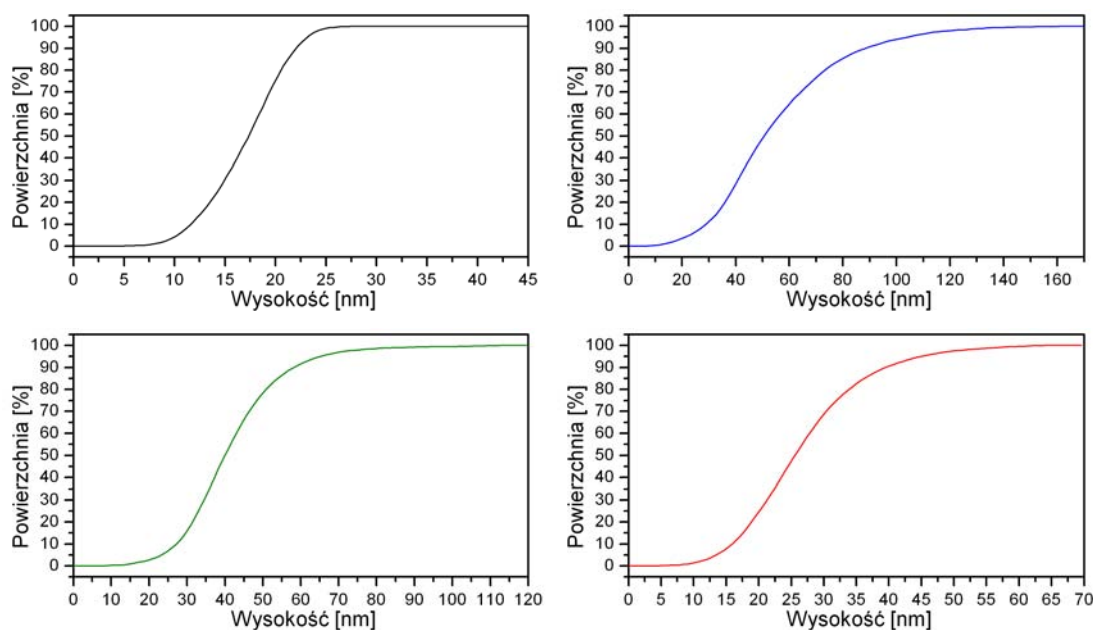
⁵ Rozdział 6.3 Badania Zasadnicze

materiału. Największe zmiany zaobserwowano w obszarze naświetlonym jednym impulsem, współczynnik *RMS* tego obszaru zwiększył się około sześciokrotnie. Oddziaływanie kolejnych impulsów z materiałem, spowodowały zmniejszenie się wartości współczynnika *RMS*. Otrzymane wyniki analizy chropowatości powierzchni zamieszczone są w Tabeli 12.

	Obszar nienaświetlony	Jeden impuls.	Trzy impulsy.	Pięć impulsów.
<i>RMS</i> [nm]	3.8510	24.710	13.549	9.6808
Średnia wysokość [nm]	16.174	55.860	42.086	27.066
Wysokość maksymalna [nm]	36.309	180.30	123.62	70.28
Przeciętna średnica ziaren [nm]	351	1090	664	547

Tabela 13 Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Au ITO-B.

Podobnie zmieniają się pozostałe parametry zamieszczone w tabeli. Wykluczając obszar nienaświetlony, wartości wszystkich pozostałych współczynników są największe dla obszaru naświetlonego przez jeden impuls laserowy, natomiast przyjmują najmniejsze wartości dla obszarów oświetlonych przez pięć impulsów.



Rysunek 53. Rozkład wysokości powierzchni materiału. Krzywa czarna – obszar nienaświetlony, krzywa: niebieska, zielona i czerwona – obszary naświetlone odpowiednio: jednym, trzema i pięcioma impulsami laserowymi.

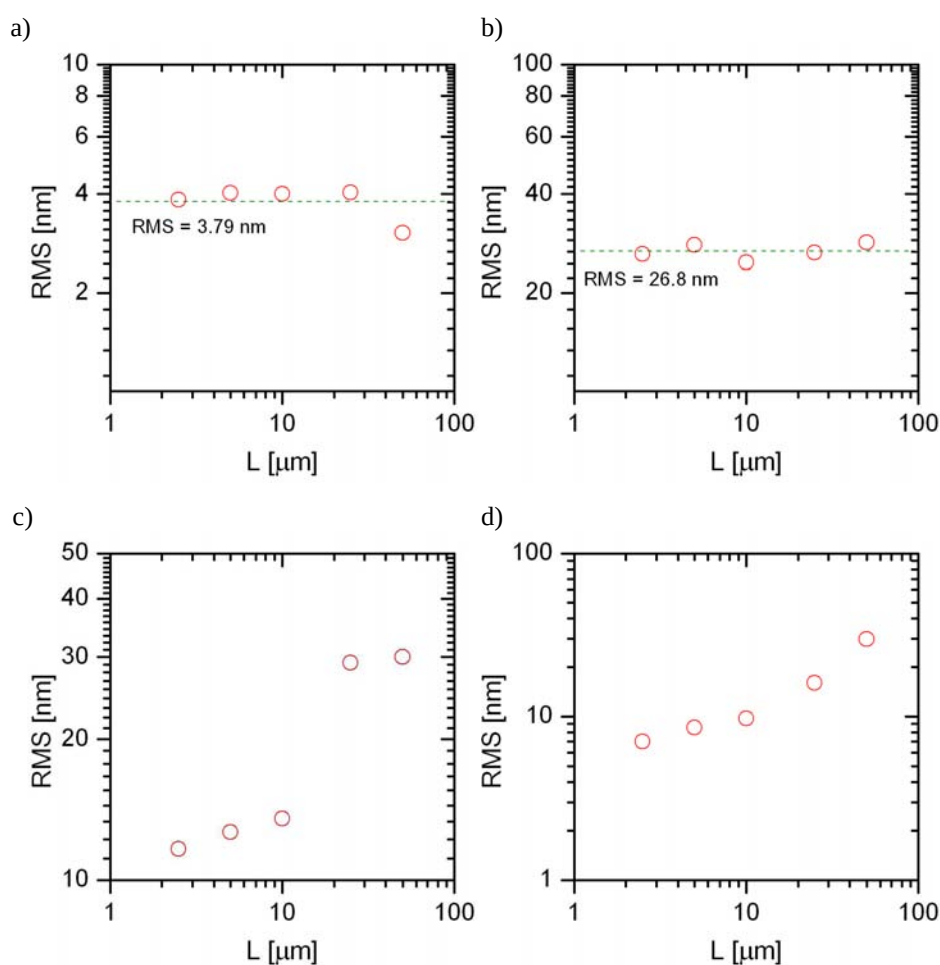
Odzwierciedleniem danych zamieszczonych w tabeli są wykresy przedstawione na Rysunku 53, pokazujące proporcje pomiędzy wysokością a zajmowaną powierzchnią. Przedział wysokości powierzchni nieoświetlonej, posiadającej najmniejszy współczynnik *RMS*, wynosi około 10 – 22 nm. Wysokość większości powierzchni obszaru oświetlonego jednym impulsem leży w zakresie 20 – 110 nm. Dla kolejnych

obszarów, oświetlonych trzema i pięcioma impulsami, rozpiętość wysokości zmniejsza się, co jest widoczne na wykresach wykreślonych krzywą zieloną i czerwoną.

Na podstawie wykresów $RMS = f(L)$, oszacowano współczynnik RMS_{saf} tylko dla dwóch rozpatrywanych obszarów:

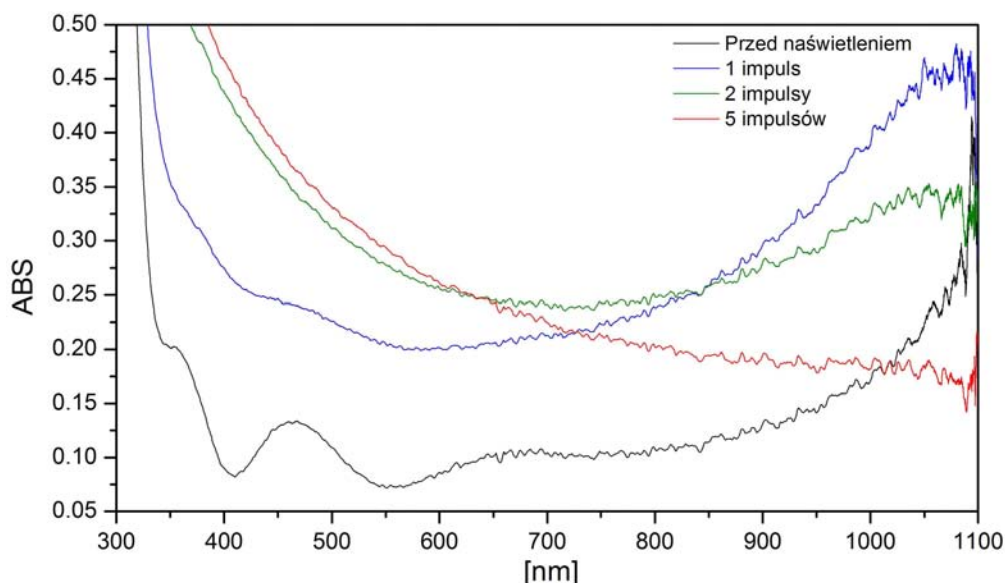
- o (3.79 ± 0.37) nm dla obszaru nienaświetlonego
- o (26.8 ± 1.31) nm dla obszaru naświetlonego jednym impulsem 1064 nm

Wykresy funkcji $RMS = f(L)$ dla wszystkich analizowanych obszarów pokazuje Rysunek 54.



Rysunek 54. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla fragmentu powierzchni nienaświetlonej (a), naświetlonej jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami laserowymi o długości fali 1064 nm.

Rozkład punktów wykresów $RMS = f(L)$, dla obszarów oświetlonych trzema i pięcioma impulsami laserowymi nie pozwolił wyznaczyć współczynnika RMS_{saf} i długości korelacji. Powierzchnie obu obszarów są bardzo nieregularne i nie można ich sklasyfikować za pomocą tej metody.



Rysunek 55 Widma absorpcji materiału Au ITO-B, dla obszaru nieoświetlonego i oświetlonego przez 1, 3 i 5 impulsów laserowych.

Absorpcję badanego materiału w zakresie spektralnym od 300 do 1100 nm, pokazuje Rysunek 55. Linia czarną narysowano widmo absorpcji materiału przed naświetleniem. Opisywany materiał, posiada dwa piki absorpcyjne – pierwszy dla światła o długości fali 352 nm, tuż przy krawędzi absorpcji szklanego podłoża, na którym się znajduje. Drugi pik absorpcyjny, odpowiada światłu, którego długość fali wynosi 463 nm. Ponadto zaobserwowano, że materiał silnie absorbuje promieniowanie światła czerwonego i podczerwonego. Dla tego materiału, absorpcja światła podczerwonego jest wyraźnie większa od absorpcji światła należącego do zakresu widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Absorpcja miejsca oświetlonego jednym impulsem laserowym (linia niebieska) jest większa od absorpcji materiału przed naświetleniem. Wyraźnie większa absorpcja widoczna jest w regionie ultrafioletu i bliskiej podczerwieni. Porównując absorpcję tego obszaru z obszarem oświetlonym przez trzy impulsy (linia zielona), stwierdzono dalszy wzrost absorpcji światła w regionie od 300 do około 850 nm. Absorpcja światła w podczerwonej części widma zmniejszyła się. Zgodnie z wynikami pracy zaprezentowanymi w [70], podstawowa wiązka lasera Nd:YAG indukuje w takich materiałach drugą harmoniczną. Oddziaływanie ze sobą fali podstawowej i generowanej drugiej harmonicznnej może być przyczyną tworzenia się struktur periodycznych na powierzchni materiału [71]. Dla obszaru oświetlonego pięcioma impulsami (linia czerwona) zaobserwowano jeszcze większy spadek absorpcji światła w regionie bliskiej podczerwieni. W tym obszarze próbki, absorpcja światła

w zakresie fal dłuższych od 1000 nm jest najmniejsza w porównaniu z innymi obszarami.

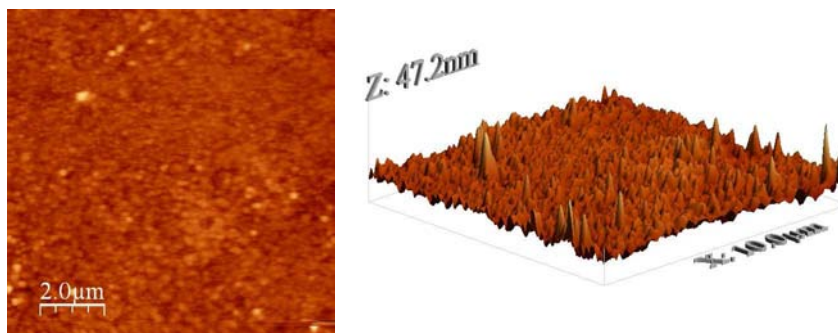
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Ilość impulsów	1	3	5
Energia impulsów padających	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
		1) 38 mJ	1) 38 mJ
		2) 25 mJ	2) 24 mJ
		3) 23 mJ	3) 24 mJ
			4) 29 mJ
			5) 42 mJ
Energia E_T poszczególnych impulsów	1) 38 mJ		

Tabela 14. Energia impulsów laserowych po przejściu przez próbkę.

W Tabeli 14, przedstawiono wartości energii E_T , zarejestrowane przez detektor ustawiony za próbką. Niska wartość E_T , świadczy o dużym pochłanianiu i rozpraszaniu energii laserowej przez badany materiał. Po przejściu pierwszego impulsu laserowego przez próbkę, do detektora energii dostało się około 38% z całej energii niesionej przez impuls laserowy. Energia kolejnych trzech impulsów mierzona przez detektor była jeszcze mniejsza, aż do momentu impulsu piątego, kiedy to zarejestrowano wzrost energii E_T .

7.3 METALOKOMPOZYTY SREBRA NA WARSTWIE ITO-A (50Ω/ARKUSZ)

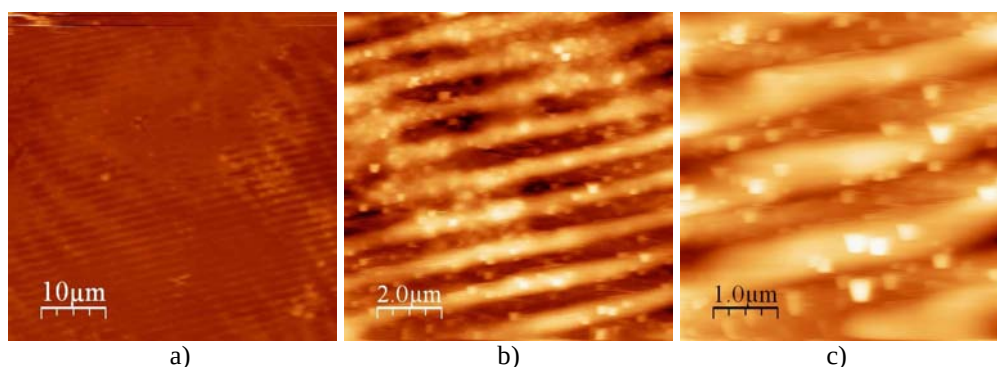
Fragment powierzchni materiału zawierającego metalokompozyty srebra na warstwie ITO o rezystancji podłoża 50Ω/arkusz, przedstawiono na Rysunku 56. Powierzchnia tego obszaru składa się z sąsiadujących ze sobą ziaren, których średnia wysokość nie przekracza 14 nm.



Rysunek 56 Obrazy 2D i 3D nienaświetlonej powierzchni materiału Ag ITO-A.

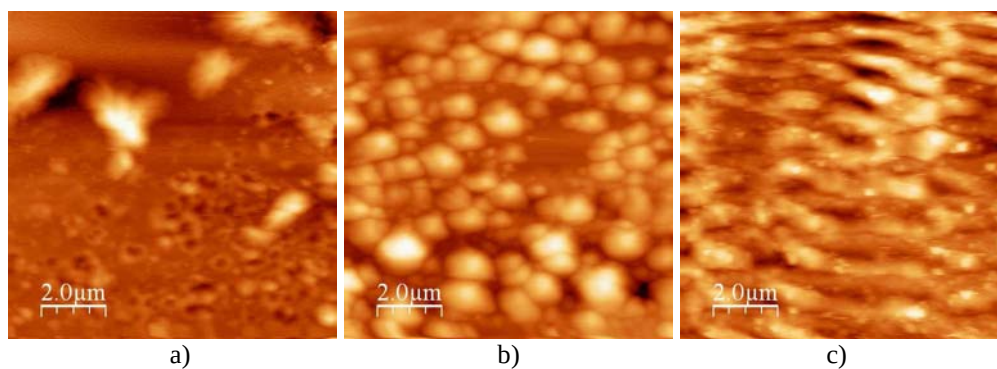
Pokazana na rysunku powierzchnia uległa modyfikacji w wyniku oddziaływania pojedynczych impulsów laserowych. W obszarze naświetlonym przez jeden impuls laserowy, odkryto wiele złożonych struktur. Do najciekawszych należą struktury

periodyczne, które występują na krawędziach oddziaływania światła laserowego. Rysunek 57, pokazuje obrazy AFM, fotoindukowanych struktur periodycznych, które powstały w obszarze oddziaływania jednego impulsu laserowego.



Rysunek 57. Fotoindukowane struktury periodyczne powstałe w miejscu oddziaływania jednego impulsu laserowego o długości fali 1064nm z powierzchnią materiału.

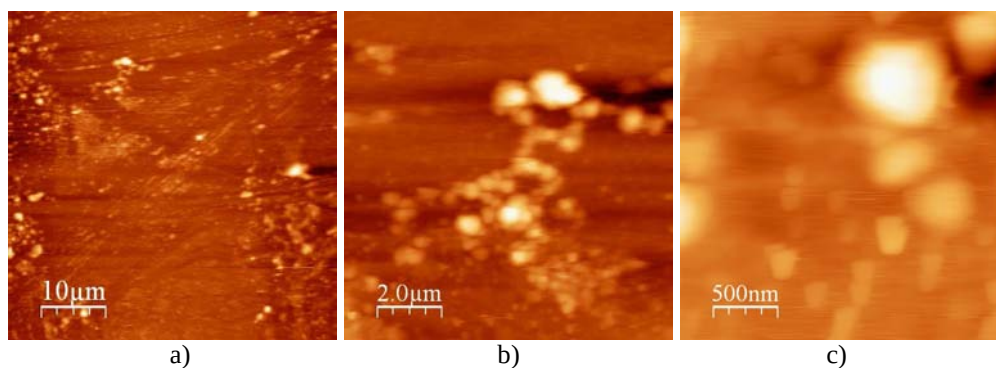
Obrazek (a) pokazuje, fragment powierzchni o wielkości 50 x 50 μm. Jak widać fotoindukowana struktura periodyczna, zajmuje niemal cały badany obszar. Kolejne powiększenia – obrazki (b) i (c), pokazują dokładniej powstałą strukturę, na powierzchni której widoczne są ziarna srebra. Na Rysunku 58, przedstawiono obrazy AFM powierzchni oświetlonej trzema impulsami lasera Nd:YAG. W tym obszarze, można znaleźć wiele regionów o złożonej morfologii.



Rysunek 58. Morfologie powierzchni powstałe w obszarze oświetlonym trzema impulsami lasera Nd:YAG.

Rysunki 58a i 58b przedstawiają struktury powierzchni, znajdujące się w pobliżu centrum padania wiązki laserowej. Rysunek 58c pokazuje zniszczone struktury periodyczne, uformowane w pobliżu krawędzi naświetlenia. Period fotoindukowanej siatki, wytworzony w tym materiale wynosi $(1.15 \pm 0.02) \mu\text{m}$. Analiza AFM powierzchni oświetlonej pięcioma impulsami laserowymi, wykazała całkowity brak jakichkolwiek struktur periodycznych. Na Rysunku 59, przedstawiono obrazy AFM

tego regionu w różnym powiększeniu. Widać, że powierzchnia składa się z niewielkich aglomeracji metalokompozytów, rozmieszczonych na stosunkowo płaskim obszarze.



Rysunek 59. Fragmenty powierzchni materiału Ag ITO-A, oświetlone pięcioma impulsami lasera Nd:YAG.

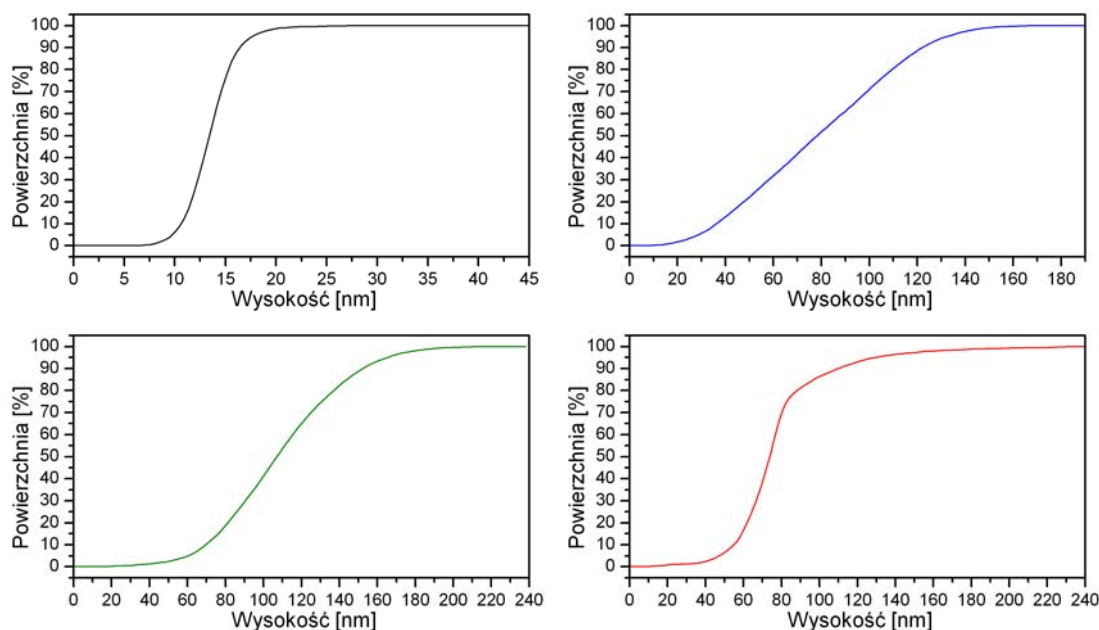
Wyniki analizy chropowatości powierzchni o rozmiarach 10 x 10 μm, przedstawione są w Tabeli 13 i uzupełnione wykresami pokazanymi na Rysunku 60. Wartość współczynnika *RMS*, dla powierzchni nienaświetlonej wynosi 2.5749 nm, a maksymalna wysokość ~ 47 nm. Niewielkie wartości oznaczają, że powierzchnia jest bardzo płaska. Wysokość 90% powierzchni zawarta jest w przedziale 10 – 17 nm. W tym obszarze ziarna tworzące strukturę powierzchni, posiadają najmniejszą średnicę w stosunku do obszarów oświetlonych. W przypadku fotoindukowanych struktur periodycznych występujących w obszarach naświetlonych przez jeden i trzy impulsy laserowe, współczynnik *RMS* jest porównywalny i wynosi 32.9 nm. Porównując obie struktury periodyczne obliczono, że średnia wysokość oraz wysokość maksymalna jest większa dla struktur periodycznych występujących w obszarze oświetlonym przez trzy impulsy laserowe.

	Obszar nienaświetlony	Jeden impuls.	Trzy impulsy.	Pięć impulsów.
<i>RMS</i> [nm]	2.5749	32.895	32.872	27.458
Średnia wysokość [nm]	13.666	79.836	110.17	79.086
Wysokość maksymalna [nm]	47.240	194.97	240.66	247.23
Przeciętna średnica ziaren [nm]	273	2226	1132	1445

Tabela 15. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Ag ITO-A.

Wyższe wartości tych współczynników są spowodowane częściową degradacją tych struktur. Powierzchnia w tym regionie posiada wiele wybrzuszeń a amplituda struktur jest zmienna. Wysokość niemal całej rozpatrywanej powierzchni (~90%) obszaru naświetlonego jednym impulsem laserowym, mieści się w granicach 30 – 120 nm. W przypadku obszaru naświetlonego trzema impulsami granica ta jest większa i rozciąga się do 180 nm. Wyłączając obszar nienaświetlony, przeciętna średnica ziaren

jest największa dla obszaru oświetlonego jednym impulsem laserowym, najmniejsza natomiast dla obszaru oświetlonego trzema impulsami.



Rysunek 60. Rozkład wysokości powierzchni materiału. Krzywa czarna – obszar nienaświetlony, krzywa: niebieska, zielona i czerwona – obszary naświetlone odpowiednio: jednym, trzema i pięcioma impulsami laserowymi.

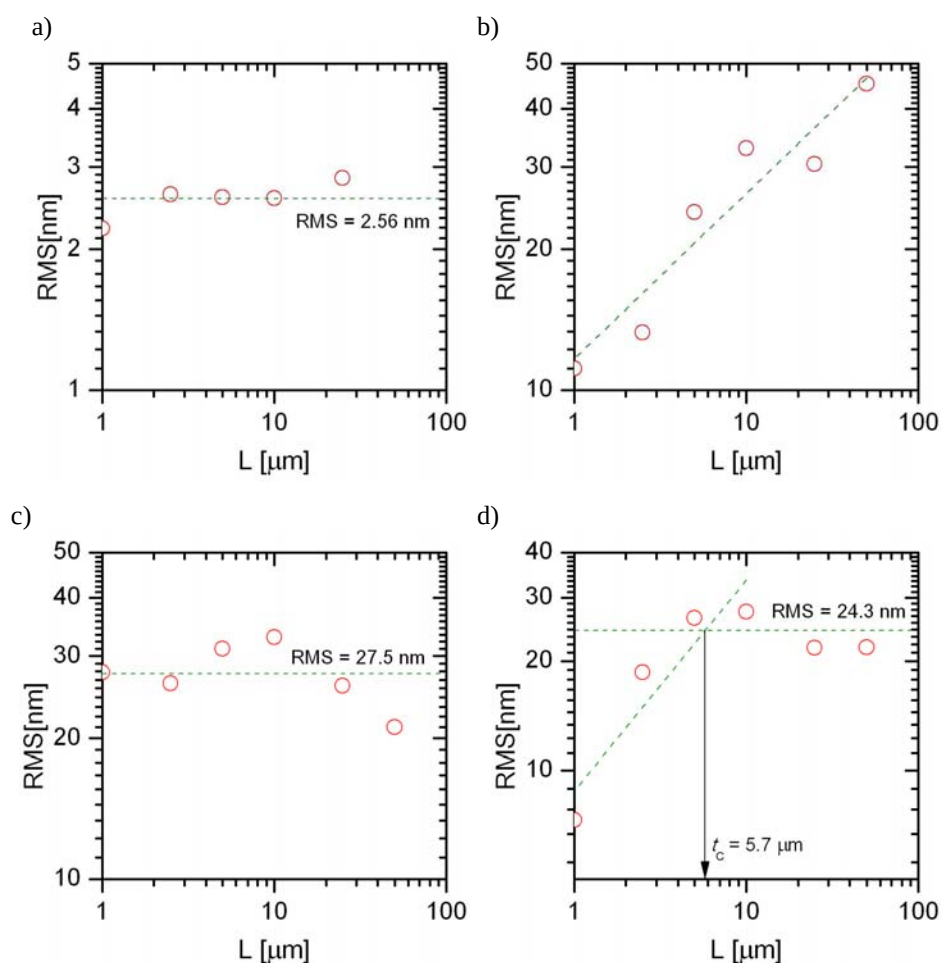
Obszar oświetlony pięcioma impulsami, posiada najmniej zróżnicowaną powierzchnię. Współczynnik RMS , tego obszaru wynosi ~ 27.5 nm, a średnia wysokość nie przekracza 80 nm.

Analiza funkcji $RMS = f(L)$, pozwoliła wyznaczyć wartości współczynnika RMS_{saf} , tylko dla trzech obszarów:

- o $RMS_{saf} = (3.79 \pm 0.37)$ nm dla obszaru nienaświetlonego
- o $RMS_{saf} = (27.5 \pm 3.34)$ nm dla obszaru oświetlonego trzema impulsami
- o $RMS_{saf} = (24.4 \pm 2.90)$ nm dla obszaru oświetlonego pięcioma impulsami

Wykresy zależności RMS w funkcji wielkości badanego obszaru, pokazane są na Rysunku 61. Współczynnik RMS obrazów AFM powierzchni nienaświetlonej jest w przybliżeniu stały i nie zależy od wielkości L obszaru skanowania. Powierzchnie w badanym zakresie są samoafiniczne. W przypadku obszaru próbki, oświetlonego jednym impulsem laserowym o długości fali 1064 nm, współczynnik $RMS(L)$ zmienia się w przybliżeniu jak L^H . To oznacza, że obrazy AFM, których długości boków skanowania wynoszą od 1 μm do 50 μm są samopodobne. Obrazy AFM, regionu oświetlonego trzema impulsami laserowymi, w rozpatrywanych skalach są

samoafiniczne, co widać na podstawie wykresu przedstawionego na Rysunku 61c. Punkty na tym wykresie układają się w przybliżeniu w linii prostej.

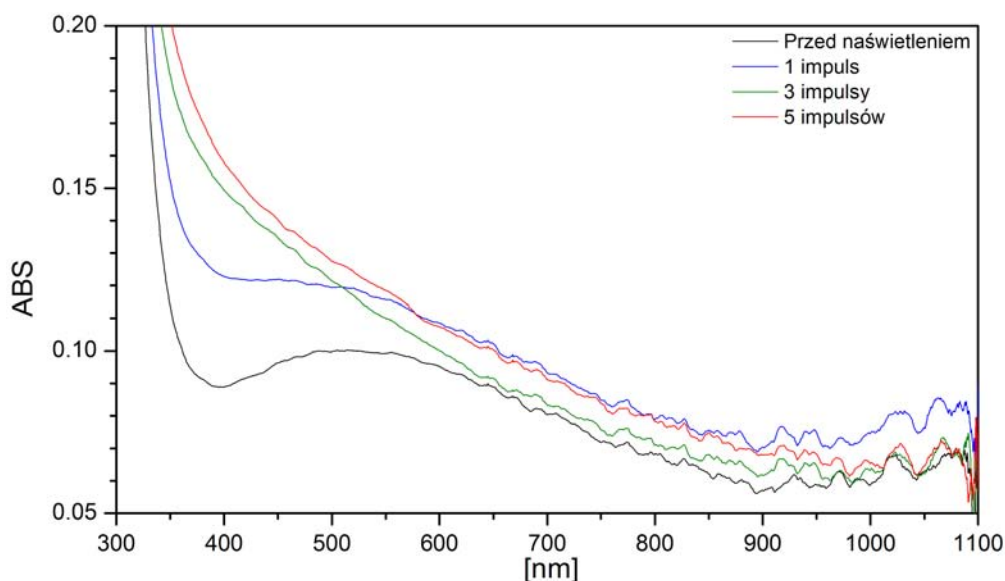


Rysunek 61. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla fragmentu powierzchni nienaświetlonej (a), naświetlonej jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami laserowymi o długości fali 1064 nm.

W przypadku powierzchni oświetlonej pięcioma impulsami, na wykresie $\text{RMS} = f(L)$ można wyróżnić dwa obszary, w których powierzchnie są: samopodobne oraz samoafiniczne. Wyznaczona długość korelacji będąca granicą obu obszarów wynosi $t_c = 5.7 \mu\text{m}$.

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu, zmianom uległy widma absorpcji obszarów oświetlonych impulsami laserowymi (Rysunek 62). Najmniejszą absorpcję posiadają obszary materiału, które nie zostały poddane oddziaływaniu światła laserowego. Charakterystyczną cechą otrzymanego widma jest to, że posiada ono pasmo absorpcyjne SPR w pobliżu drugiej harmonicznej (532 nm) zastosowanego

lasera. Z tego powodu, prawdopodobieństwo wystąpienia dwu fotonowej absorpcji dla tego materiału jest większe niż dla innych materiałów omawianych w niniejszej pracy.



Rysunek 62. Widma absorpcji materiału Ag ITO-A, dla obszaru nieoświetlonego i oświetlonego przez 1, 3 i 5 impulsów laserowych.

Absorpcja światła mierzona w obszarze próbki, który został naświetlony jednym impulsem światła laserowego, zwiększyła się i w zakresie spektralnym od 600 do 1100 nm, jest największa w porównaniu z innymi naświetlonymi miejscami próbki.

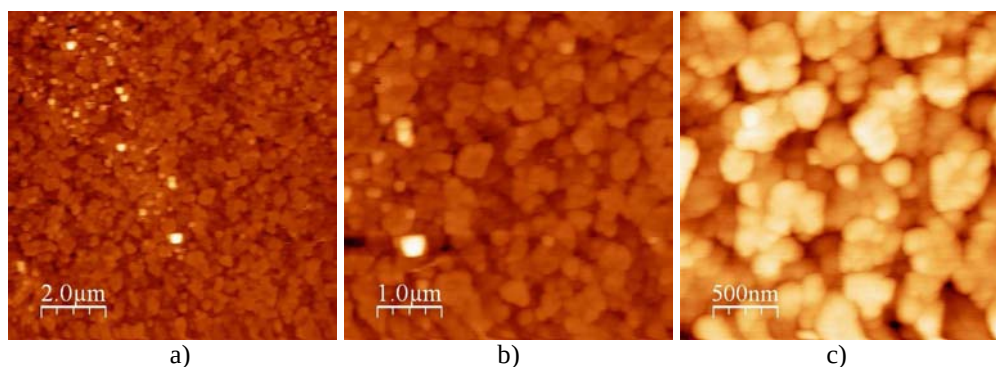
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Ilość impulsów	1	3	5
Energia impulsów padających	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
			1) 72 mJ
		1) 65 mJ	2) 64 mJ
Energia E_T poszczególnych impulsów	1) 71 mJ	2) 61 mJ	3) 64 mJ
		3) 61 mJ	4) 64 mJ
			5) 72 mJ

Tabela 16. Energia impulsów laserowych po przejściu przez próbkę.

W Tabeli 16 przedstawiono wartości energii E_T impulsów laserowych wychodzących z badanego materiału. Widać, że pierwsze impulsy padające na powierzchnie materiału zostały najmniej osłabione (większa wartość energii E_T). Energia kolejnych impulsów laserowych (z wyłączeniem ostatniego piątego impulsu) absorbowana była w większym stopniu. Podobną zależność zaobserwowano dla materiałów omówionych poprzednio.

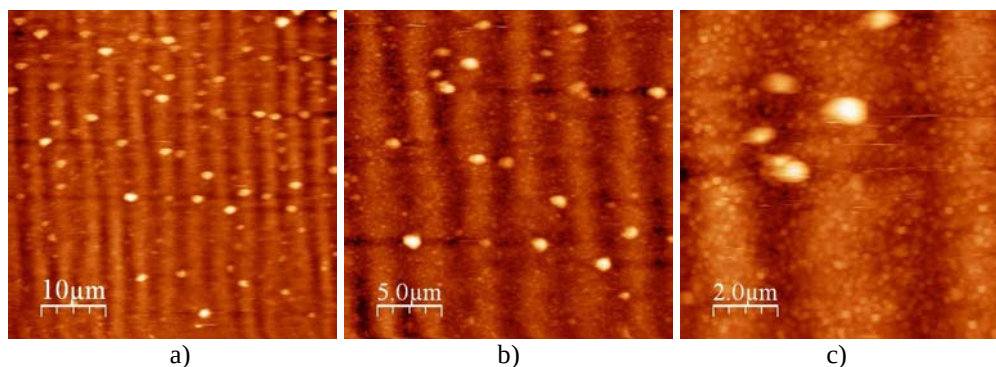
7.4 METALOKOMPOZYTY SREBRA NA WARSTWIE ITO-B (4Ω/ARKUSZ)

Morfologia nieoświetlonej powierzchni metalokompozytów srebra na warstwie ITO o rezystancji podłoża 4Ω/arkusz, widoczna jest na trzech obrazach AFM, przedstawionych na Rysunku 63. Obrazki pokazują fragmenty powierzchni o rozmiarach 10 x 10 μm, 5 x 5 μm i 2.5 x 2.5 μm. Widoczna na rysunkach powierzchnia uległa modyfikacji, w wyniku oświetlenia jej przez jeden trzy i pięć impulsów laserowych o długości fali 1064 nm.



Rysunek 63. Obrazy AFM nieoświetlonej powierzchni ITO (4Ω/arkusz) zawierającej metalokompozyty srebra. Rozmiary obrazów: (a) - 10 x 10 μm, (b) - 5 x 5 μm, (c) - 2.5 x 2.5 μm.

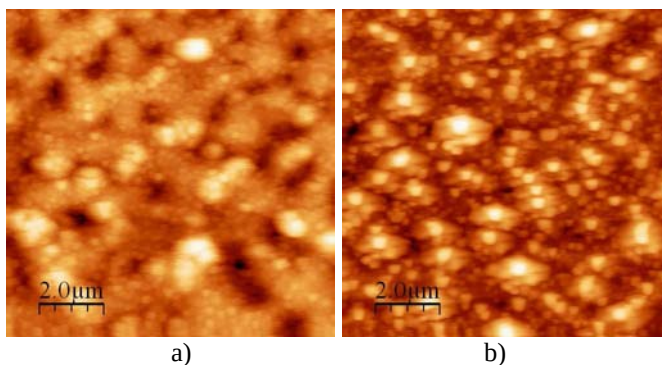
W miejscu, gdzie próbka została oświetlona jednym impulsem laserowym, odkryto bardzo regularne struktury periodyczne. Morfologia tych struktur pokazana jest na Rysunku 64.



Rysunek 64. Struktury periodyczne powstałe w miejscu oświetlonym przez jeden impuls lasera Nd:YAG. Rozmiary obrazów: (a) - 50 x 50 μm, (b) - 25 x 25 μm, (c) - 10 x 10 μm

Na powierzchniach tych struktur bardzo dobrze widoczne są ziarna srebra. Na obrazie AFM, przedstawiającym fragment obszaru o wielkości 10 x 10 μm (Rysunek 64c) widać, że struktury periodyczne składają się z niewielkich sąsiadujących ze sobą ziaren. Podobnie jak w przypadku poprzednio omówionego materiału, struktury te pojawiły się na obrzeżach padania wiązki laserowej. Period widocznych struktur wynosi około (3.32 ± 0.02) μm. W obszarze zmodyfikowanym trzema i pięcioma impulsami światła

laserowego struktury periodyczne nie zostały odkryte (Rysunek 65). Widać, że w tych obszarach, struktura powierzchni składa się z niewielkich ziaren, które wchodzą w skład większych aglomeracji. Podobnie zbudowane są struktury periodyczne tego materiału, widoczne w miejscu oświetlonym przez jeden impuls.



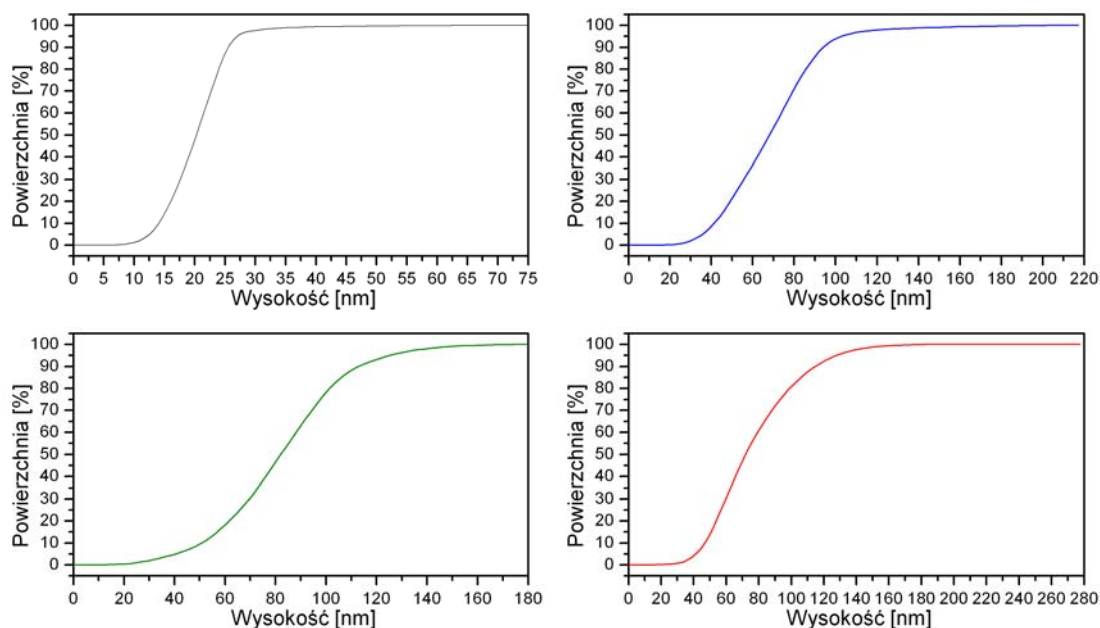
Rysunek 65. Obrazy AFM powierzchni Ag ITO-B, oświetlonej trzema (a) i pięcioma (b) impulsami światła laserowego.

Wyniki analizy chropowatości powierzchni, zostały przedstawione w Tabeli 14. Współczynnik *RMS*, obszaru nieoświetlonego wynosi 5.3096 nm i w porównaniu z innymi materiałami jest to duża wartość.

	Obszar nienaświetlony	Jeden impuls.	Trzy impulsy.	Pięć impulsów.
<i>RMS</i> [nm]	5.3096	23.1486	25.4253	26.6705
Średnia wysokość [nm]	20.4595	69.4655	83.0535	67.0717
Wysokość maksymalna [nm]	77.9203	219.489	187	182.170
Przeciętna średnica ziaren [nm]	312	1289	976	781

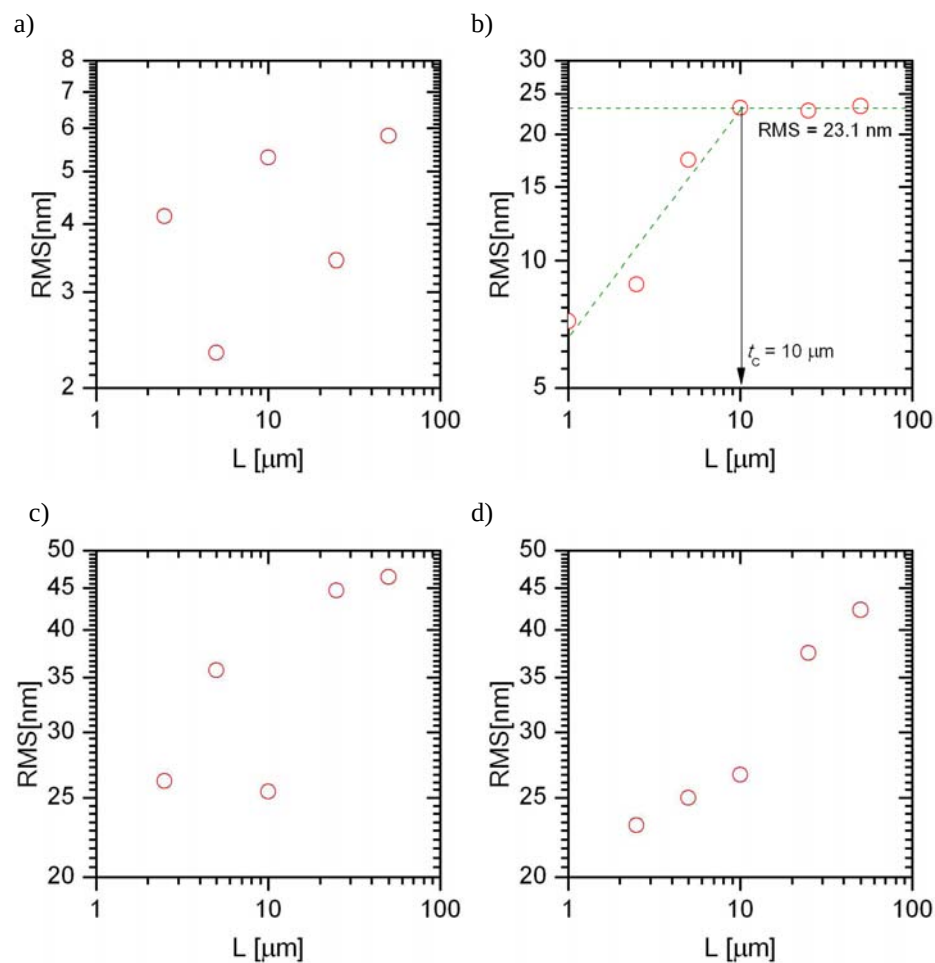
Tabela 17. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Ag ITO-B.

Przeciętna średnica ziaren, z których zbudowana jest powierzchnia obszaru nieoświetlonego wynosi 312 nm. Oświetlanie powierzchni materiału pojedynczymi impulsami laserowymi powodowało sukcesywny wzrost współczynnika *RMS*. Maksymalną wartość *RMS* odnotowano w obszarze oświetlonym pięcioma impulsami laserowymi. Wartość *RMS* w tym regionie jest około pięciokrotnie większa, w porównaniu z nieoświetlonym obszarem materiału. Największą przeciętną średnicę ziaren, posiada obszar naświetlony jednym impulsem laserowym. Tak duża wartość spowodowana jest obecnością regularnej struktury periodycznej na powierzchni materiału, której amplituda wynosi około 70 nm. Topografię badanych powierzchni, dobrze ilustrują wykresy przedstawione na Rysunku 66. Najmniej zróżnicowaną powierzchnią jest powierzchnia obszaru nienaświetlonego. Wysokość tego obszaru zmienia się w najmniejszym przedziale, który wynosi w przybliżeniu 10 – 25 nm.

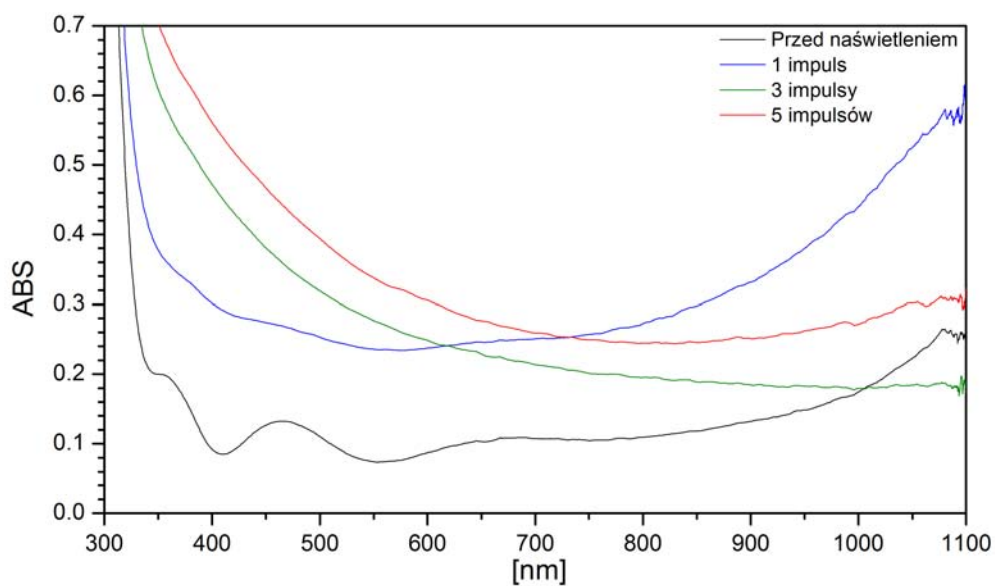


Rysunek 66. Rozkład wysokości powierzchni materiału. Krzywa czarna – obszar nienaświetlony, krzywa: niebieska, zielona i czerwona – obszary naświetlone odpowiednio: jednym, trzema i pięcioma impulsami laserowymi.

Zróznicowanie powierzchni jest tym większe, im większa jest liczba impulsów, oddziałujących z powierzchnią materiału. W przypadku obszaru oświetlonego jednym impulsem, wysokość większości obszaru należy do przedziału: $\sim(30 - 90)$ nm. Dla obszaru oświetlonego trzema i pięcioma impulsami przedziały te wynoszą odpowiednio: $\sim 30 - 130$ nm oraz $\sim 30 - 150$ nm. Na Rysunku 67 przedstawiono wykresy funkcji $RMS = f(L)$ obszaru nienaświetlonego oraz obszarów naświetlonych przez jeden, trzy i pięć impulsów lasera Nd:YAG. Wartości współczynnika RMS_{saf} oraz długości korelacji, oszacowano tylko dla obszaru oświetlonego jednym impulsem laserowym. W pozostałych przypadkach, rozkłady punktów na wykresach, nie pozwalały na oszacowanie parametrów RMS_{saf} i t_c . Długość korelacji t_c , obszaru naświetlonego jednym impulsem wynosi $10\ \mu m$. Ustalony współczynnik RMS_{saf} , dla tego obszaru wynosi: (23.1 ± 0.34) nm. Przebieg wykresu $RMS = f(L)$ obszaru oświetlonego pięcioma impulsami sugeruje, że morfologia tej powierzchni jest multifraktalna. Rozkład punktów można przybliżyć dwoma prostymi $RMS = L^H$. Dla pierwszej prostej $L < 10\ \mu m$ natomiast dla drugiej dla $L \geq 10\ \mu m$. Wartość H występująca w potęgzie to współczynnik Hursta, który jest bezpośrednio powiązany z wymiarem fraktalnym [56].



Rysunek 67. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla fragmentu powierzchni nienaświetlonej (a), naświetlonej jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami laserowymi o długości fali 1064 nm.



Rysunek 68. Widma absorpcji materiału Ag ITO-B, dla obszaru nieoświetlonego i oświetlonego przez 1, 3 i 5 impulsów laserowych.

Widmo absorpcji obszaru nienaświetlonego posiada dwa piki absorpcyjne (Rysunek 68). Pierwszy odpowiada fali światła o długości 465 nm, drugi znajduje się tuż przy krawędzi absorpcji i wynosi 355 nm. Wartość drugiego piku absorpcyjnego odpowiada dokładnie trzeciej harmonicznej lasera Nd:YAG. W wyniku oświetlenia materiału jednym impulsem lasera, zaobserwowano, że absorpcja materiału wzrosła. Rozmieszczenie metalokompozytów na regularnej strukturze periodycznej, zmieniło wyraźnie częstotliwość rezonansowa plazmonów powierzchniowych [74].

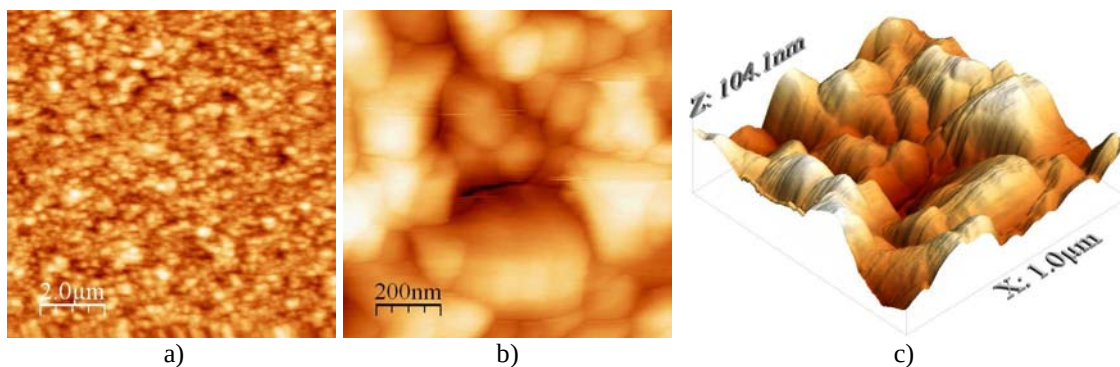
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Ilość impulsów	1	3	5
Energia impulsów padających	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ 1) 28 mJ 2) 20 mJ
Energia E_T poszczególnych impulsów	1) 26 mJ	2) 20 mJ 3) 23 mJ	3) 23 mJ 4) 28 mJ 5) 37 mJ

Tabela 18. Energia impulsów laserowych po przejściu przez próbkę.

Widmo materiału po naświetleniu, nie posiada wyraźnych pików absorpcyjnych i cechuje się wysoką absorpcją w rejonie światła czerwonego i bliskiej podczerwieni. W Tabeli 18 przedstawiono wartości energii E_T , zmierzone podczas eksperymentu. Obszary 1, 2 i 3 zostały naświetlone odpowiednio przez jeden, trzy i pięć impulsów laserowych. Średnia energia E_T , pierwszych impulsów padających na dane obszary wynosi 25 mJ. Oznacza to, że około 75 % energii impulsu laserowego zostało przez materiał pochłonięte i rozproszone. Znaczny spadek, absorpcji i rozproszenia zaobserwowano dopiero przy impulsie piątym, kiedy to odnotowano wzrost energii E_T .

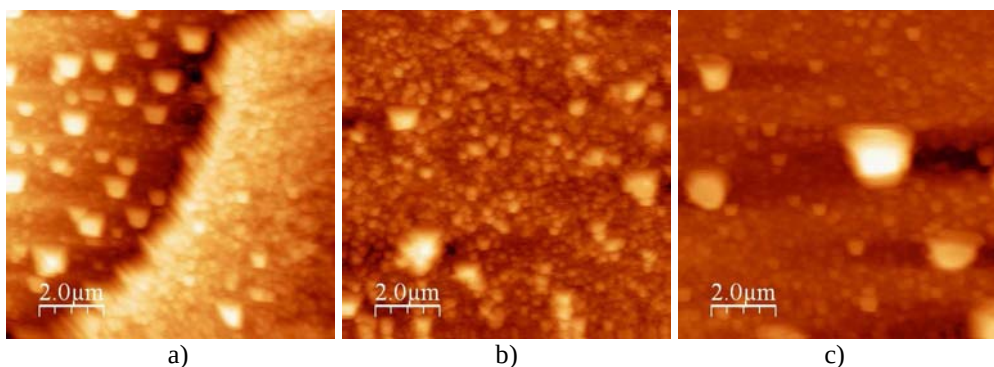
7.5 METALOKOMPOZYTY SREBRA NA WARSTWIE FTO (14Ω/ARKUSZ)

Struktura powierzchni materiału FTO (14Ω/arkusz), z wyhodowanymi metalokompozytami srebra widoczna jest na trzech obrazach AFM przedstawionych na Rysunku 69. Dwa pierwsze obrazy AFM, odnoszą się do nieoświetlonego obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm, oraz 1 x 1 μm (odpowiednio obrazki a i b). Trzeci obrazek to trójwymiarowa wizualizacja fragmentu powierzchni o rozmiarze 1 x 1 μm. Podobnie jak dla materiałów już omówionych, struktura powierzchni składa się z sąsiadujących ze sobą ziaren, których przeciętna średnica wynosi ~400 nm.



Rysunek 69. Obrazy AFM nienaświetlonej powierzchni FTO ($14\Omega/\text{arkusz}$), zawierającej metalokompozyty srebra; (a, b) – obrazy 2D powierzchni o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$ i $1 \times 1 \mu\text{m}$, (c) – obraz 3D powierzchni o rozmiarze $1 \times 1 \mu\text{m}$.

W wyniku naświetlenia, powierzchnia omawianego materiału została znacznie zmodyfikowana. Na Rysunku 70 pokazano obrazy AFM, powierzchni naświetlonej przez jeden, trzy i pięć impulsów lasera Nd:YAG. W miejscu próbki, które zostało oświetlone pojedynczym impulsem laserowym, zaobserwowano wyraźne rozwarstwienie materiału. Wyróżnić można „górną” warstwę o morfologii zbliżonej do morfologii obszaru nienaświetlonego oraz warstwę „dolną”, na której widoczne są ziarna o stosunkowo dużej średnicy ($\sim 1\mu\text{m}$). Te ziarna, widoczne są również w miejscach, gdzie materiał został oświetlony trzema i pięcioma impulsami.



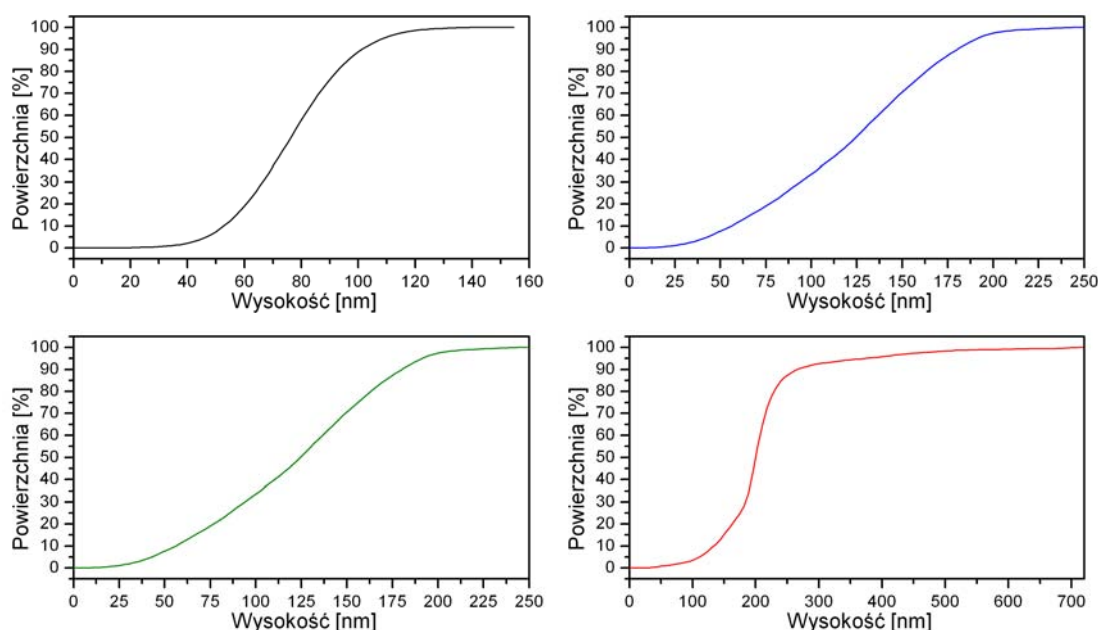
Rysunek 70. Powierzchnia materiału Ag FTO, oświetlona jednym (a), trzema (b) i pięcioma (c) impulsami lasera.

Opierając się na analizie chropowatości powierzchni (Tabela 19), stwierdzono, że współczynnik *RMS* jest tym większy, im większa jest liczba impulsów oświetlających powierzchnię. W dotychczas przebadanych materiałach współczynniki *RMS*, obszarów nienaświetlonych przyjmowały niewielkie wartości rzędu 2 – 6 nm. Dla tego materiału, współczynnik *RMS* wynosi aż 19.117 nm. Duża wartość tego współczynnika jest związana z jakością dostarczonego przez producenta podłoża, którego chropowatość przed naniesieniem metalokompozytów wynosiła już około 19 nm.

	Obszar nienaświetlony	Jeden impuls.	Trzy impulsy.	Pięć impulsów.
RMS [nm]	19.1174	46.7052	54.999	82.9379
Średnia wysokość [nm]	77.4492	122.067	170.147	210.664
Wysokość maksymalna [nm]	156.239	256.139	534.930	725.810
Przeciętna średnica ziaren [nm]	390	1758	625	1445

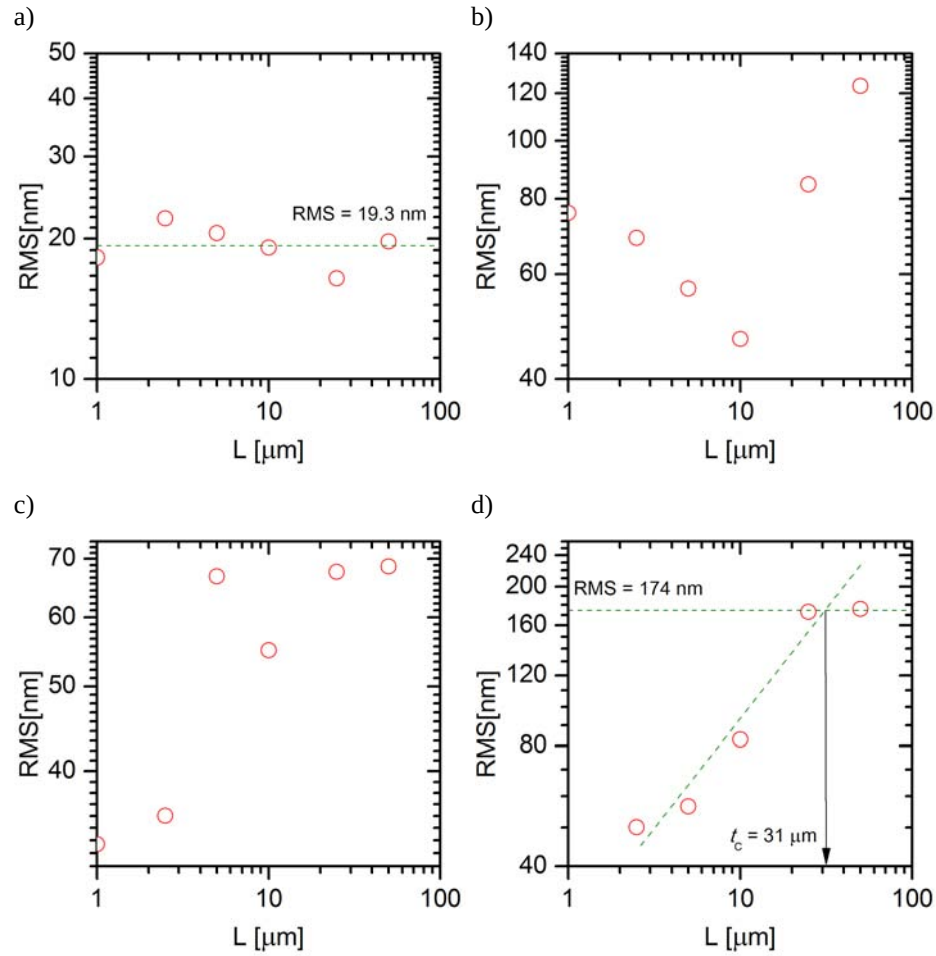
Tabela 19. Wartości statystyczne analizy chropowatości powierzchni materiału Ag FTO.

Największą przeciętną średnicę ziaren, odnotowano dla powierzchni oświetlonej jednym impulsem laserowym. Jest to spowodowane tym, że obraz AFM tego obszaru przedstawia dwie sąsiadujące ze sobą warstwy, których wysokości znacznie się różnią.



Rysunek 71. Rozkład wysokości powierzchni materiału. Krzywa czarna – obszar nienaświetlony, krzywa: niebieska, zielona i czerwona – obszary naświetlone odpowiednio: jednym, trzema i pięcioma impulsami laserowymi.

Podobnie jak dla materiałów opisanych poprzednio, przeciętna średnica ziaren jest najmniejsza dla obszaru, który nie został wystawiony na ekspozycję światła laserowego. Duże zróżnicowanie obszaru nienaświetlonego i obszarów naświetlonych potwierdzają wykresy przedstawione na Rysunku 71. Wysokość niemal całej nieoświetlonej powierzchni zawiera się w szerokim przedziale wynoszącym około 40 – 110 nm. Jest to jedyny materiał, dla którego uzyskano tak duże wartości. Oddziaływanie pojedynczych impulsów światła laserowego, spowodowało jeszcze większe zróżnicowanie powierzchni. Im więcej impulsów oddziałujących z powierzchnią tym krzywe widoczne na wykresach rozciągały się osiągając maksimum dla obszaru oświetlonego pięcioma impulsami. W tym obszarze wysokość powierzchni mieści się w granicy od około 100 nm, aż do około 400 nm.



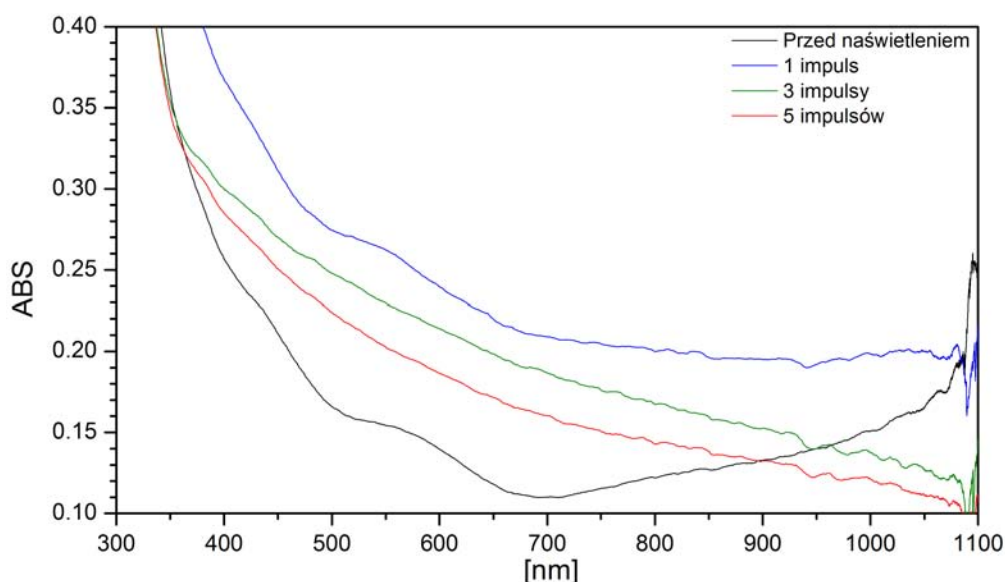
Rysunek 72. Zależność współczynnika RMS od wielkości L badanego obszaru dla fragmentu powierzchni nienaświetlonej (a), naświetlonej jednym (b), trzema (c) i pięcioma (d) impulsami laserowymi o długości fali 1064 nm.

Na podstawie zależności $RMS = f(L)$ przedstawionych na Rysunku 72, wartość współczynnika RMS_{saf} została oszacowana tylko dla dwóch przypadków:

- o $RMS_{\text{saf}} = (19.3 \pm 1.54) \text{ nm}$ dla obszaru nienaświetlonego
- o $RMS_{\text{saf}} = (174 \pm 2.93) \text{ nm}$ dla obszaru oświetlonego pięcioma impulsami

Długość korelacji t_c obszaru nienaświetlonego nie została oszacowana, gdyż w powierzchnia w analizowanych skalach odwzorowania (L) jest samoafiniczna. Charakter przebiegu funkcji $RMS = f(L)$ dla obszarów oświetlonych jednym i trzema impulsami światła laserowego nie pozwolił na wyznaczenie parametrów RMS_{saf} oraz t_c . Morfologia powierzchni tych obszarów jest złożona i nie może zostać scharakteryzowana za pomocą wymienionych parametrów. Inaczej wygląda przebieg funkcji $RMS = f(L)$ dla obszaru oświetlonego pięcioma impulsami. Na wykresie można wyróżnić dwa obszary: samoafiniczny i samopodobny. Granica tych obszarów określona jest przez długość korelacji t_c , która wynosi 31 μm . W rezultacie

oddziaływania impulsów światła laserowego z powierzchnią materiału, zmianie uległo widmo absorpcyjne rozpatrywanego materiału. Jak widać na Rysunku 73, materiał przed naświetleniem posiadał najmniejszą absorpcję w niemalże całym zakresie spektralnym (300 – 900 nm). Oświetlenie materiału jednym impulsem spowodowało znaczny wzrost absorpcji w całym zakresie spektralnym.



Rysunek 73. Widma absorpcji materiału Ag FTO, dla obszaru nieoświetlonego i oświetlonego przez 1, 3 i 5 impulsów laserowych.

Ponadto zaobserwowano, że absorpcja światła w przedziale od 700 do 1100 nm przyjmuje niemalże stałą wartość. Dalsze oświetlanie materiału przez laser, spowodowało obniżenie i zmianę charakteru widm absorpcji. Miejsca materiału, które zostały oświetlone trzema i pięcioma impulsami laserowymi, bardziej absorbują promieniowanie światła fioletowego a słabiej promieniowanie światła czerwonego.

	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Ilość impulsów	1	3	5
Energia impulsów padających	1) 100 mJ	1 – 3) 100 mJ	1 – 5) 100 mJ
			1) 69 mJ
		1) 61 mJ	2) 76 mJ
Energia E_T poszczególnych impulsów	1) 59 mJ	2) 73 mJ	3) 85 mJ
		3) 79 mJ	4) 86 mJ
			5) 85 mJ

Tabela 20. Energia impulsów laserowych po przejściu przez próbkę.

Jak pokazano w Tabeli 20, średnia energia E_T pierwszego impulsu przechodzącego przez materiał wyniosła około 63 mJ. Energia ta zwiększała się wraz z ilością impulsów

padających na próbkę. Energia ostatniego piątego impulsu rejestrowanego przez detektor wyniosła aż 85 mJ. Tak wysoka wartość energii E_T spowodowana jest znacznym obniżeniem absorpcji materiału na skutek oświetlania jej impulsami laserowymi.

7.6 OBLICZENIA TEORETYCZNE

Temperatura materiału w miejscu gdzie jest on oświetlany impulsem laserowym rośnie. W przypadku nanosekundowych impulsów laserowych o dużej gęstości mocy, temperatura oświetlanej powierzchni w krótkim czasie może wzrosnąć nawet o kilkaset stopni [4]. Może zdarzyć się tak, że energia przekazana przez impuls laserowy będzie wystarczająca, aby przekroczyć temperaturę topnienia danego materiału, która dla złota i srebra wynosi odpowiednio 1337 K i 1234 K. Na podstawie równań przedstawionych w Rozdziale 2.5, obliczono teoretyczny wzrost temperatury materiału w miejscu oświetlonym przez laser.

	Ciepło właściwe $c_p [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	Gęstość $\rho [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	$c_p \rho [\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}]$	Temperatura topnienia [K]
Złoto	128	19 300	2 470 400	1337
Srebro	250	10 490	2 622 500	1234
ITO	~ 340	~ 7 180	~2 441 200	1800 – 2200

Tabela 21. Własności fizyczne złota, srebra oraz ITO[72]–[73].

Obliczenia nie uwzględniają wymiany ciepła miejsca oświetlonego z otoczeniem. W Tabeli 21 przedstawiono parametry fizyczne metalokompozytów srebra, złota oraz podłoża ITO. Ciepło właściwe oraz gęstość materiału ITO zależą od koncentracji domieszek SnO_2 w strukturze In_2O_3 , dlatego niemożliwe było podanie precyzyjnych wartości tych parametrów dla tego materiału. Zamiast tego w tablicy przedstawiono wartości przybliżone [73]. W obliczeniach duże znaczenie odgrywa pojemność cieplna materiału przypadająca na jednostkę objętości, czyli iloczyn ciepła właściwego (c_p) i gęstości (ρ). Wymiarem fizycznym ($c_p \cdot \rho$) jest $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. W obliczeniach założono, że materiał ma grubość 300 nm i składa się z warstwy wierzchniej o grubości 80nm (złoto lub srebro) oraz warstwy spodniej o grubości 220 nm (ITO). Na podstawie powyższego założenia dla każdego materiału ustalono pojemności cieplne przypadające na jednostkę objętości. Pozostałe parametry fizyczne potrzebne do przeprowadzenia obliczeń przedstawiono w Tabeli 22.

Materiał	Współczynnik absorpcji $\mu_{1064\text{nm}}$ [m^{-1}]	Transmisja $T_{1064\text{nm}}$ [%]	Współczynnik odbicia ⁶ $R_{1064\text{nm}}$	Energia E_T [mJ]
Au ITO-A	$4.6604 \cdot 10^5$	87	0.05 - 0.20	66
Au ITO-A	$1.7708 \cdot 10^6$	59	0.05 - 0.20	38
Ag ITO-A	$5.0242 \cdot 10^5$	86	0.05 - 0.20	71
Ag ITO-A	$1.8329 \cdot 10^6$	58	0.05 - 0.20	28
Ag FTO	$1.3452 \cdot 10^6$	67	0.05 - 0.20	54

Tabela 22. Właściwości fizyczne badanych materiałów.

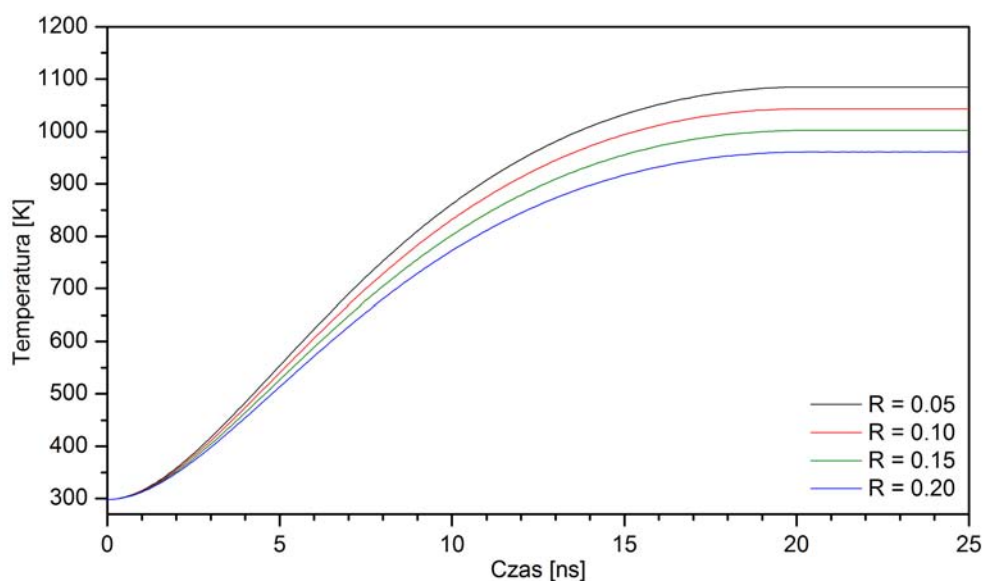
Współczynnik absorpcji dla fali $\lambda = 1064$ nm został obliczony na podstawie otrzymanych widm transmisji i absorpcji oraz znajomości grubości warstw poszczególnych materiałów. Współczynnik odbicia R , nie został wyznaczony doświadczalnie, a ponieważ przeprowadzone obliczenia są szacunkowe i nie uwzględniają wszystkich czynników zachodzących w procesie rozchodzenia się ciepła, obliczenia wykonano dla różnych wartości współczynnika odbicia R . Temperatura początkowa materiałów przed naświetleniem wynosiła około 298 K. Impuls laserowy trwał około 20 ns. W tym czasie niemalże cała energia światła laserowego jest absorbowana przez materiał do głębokości $4.6/\mu$ [41]. W rezultacie temperatura obszaru oświetlonego zwiększa się.

Teoretycznie zmiana temperatury w czasie dla materiałów zawierających metalokompozyty złota przedstawiona jest na Rysunku 74. Z obliczeń wynika, że temperatura materiału Au ITO-A (Rysunek 74a) w miejscu oświetlonym przez jeden impuls laserowy zwiększa się o kilkaset stopni. Wzrost temperatury trwa tyle, ile trwa czas trwania impulsu laserowego, czyli około 20 ns. W założonym przedziale współczynnika odbicia R , maksymalna temperatura może wynosić od 960 K ($R = 0.05$) do 1080 K (dla $R = 0.20$). W przypadku drugiego materiału, którego rezystancja powierzchni jest mniejsza (Au ITO-B), obliczona maksymalna temperatura wynosi od 1998 K do 2317 K. Jest, więc wystarczająca, aby osiągnąć temperaturę topnienia złota oraz podłoża ITO. Należy jeszcze raz podkreślić, że przeprowadzone obliczenia nie uwzględniają wymiany ciepła z otoczeniem oraz nie uwzględniają ciepła topnienia metalokompozytów oraz podłoża ITO. Niemniej jednak otrzymane wyniki korelują z rezultatami obliczeń przedstawionymi w pracy [4]. Po ustaniu impulsu laserowego, temperatura oświetlanego materiału musi maleć na skutek wymiany ciepła

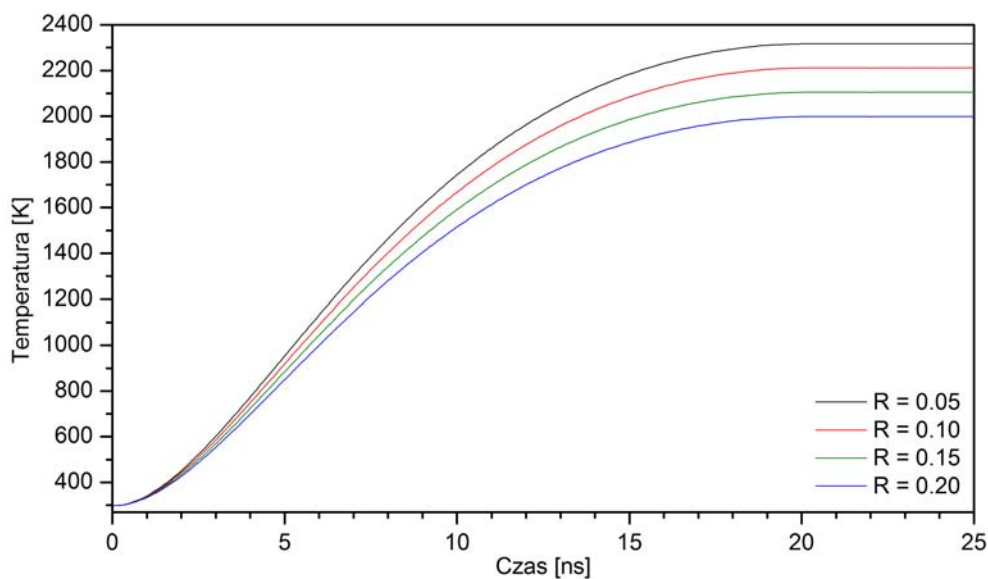
⁶ Wartość założona przy obliczeniach.

z otaczającym go środowiskiem (powietrze i szklane podłoże na którym znajduje się materiał) [41]–[44].

a)

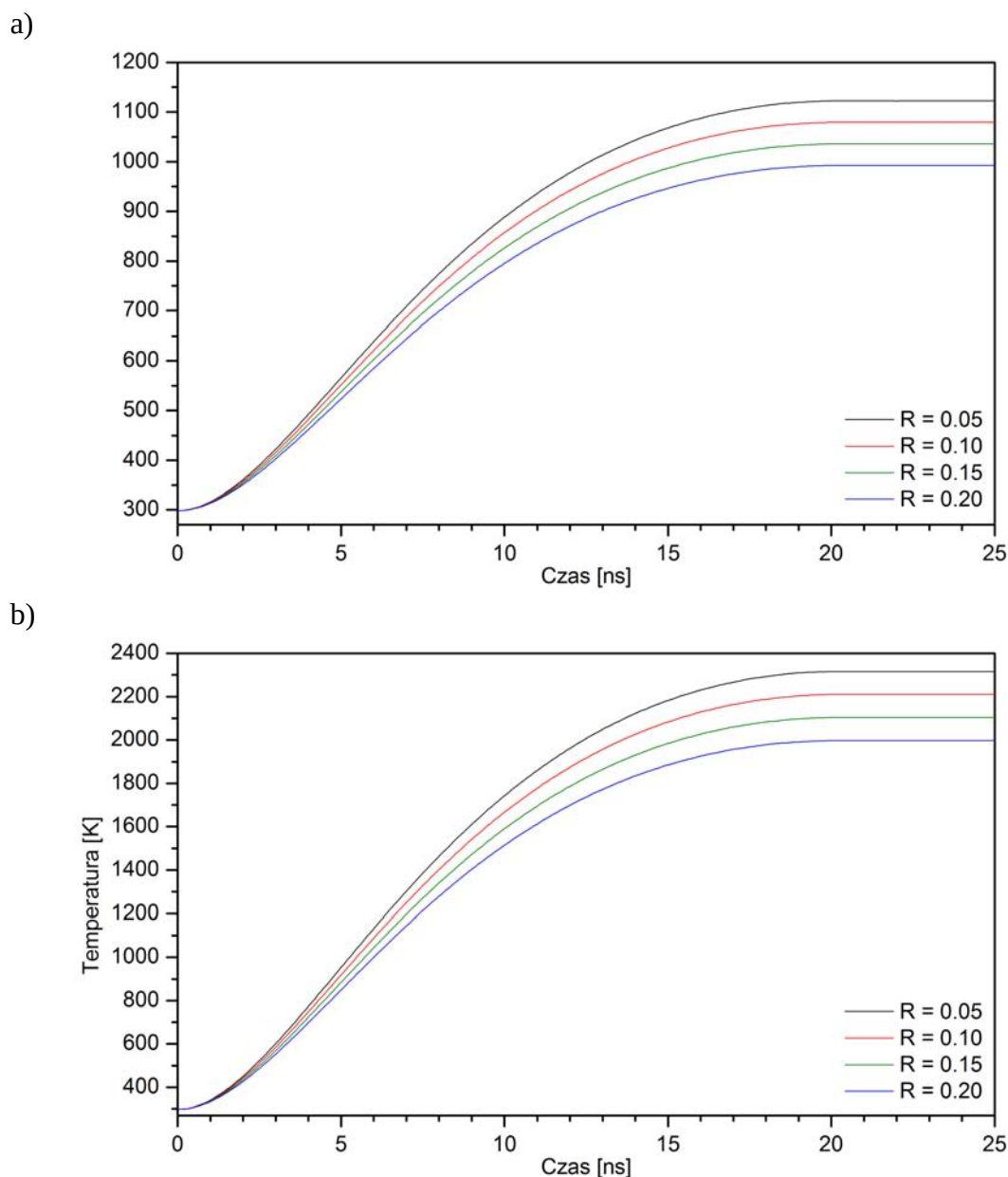


b)



Rysunek 74. Zmiana temperatury obszaru oświetlanego jednym impulsem laserowym, którego długość fali wynosi 1064 nm. (a) materiał Au ITO-A (50Ω/ark.), (b) materiał Au ITO-B (4Ω/ark.).

Podobne rezultaty uzyskano dla materiałów zawierających metalokompozyty srebra. Wykresy zmiany temperatury przedstawiono na Rysunku 75. Niższą maksymalną temperaturę uzyskują metalokompozyty na podłożu ITO-A (50Ω/ark.), wyższą na podłożu ITO-B (4Ω/ark.). W rozpatrywanym zakresie współczynnika odbicia R obliczono, że maksymalna temperatura miejsca oświetlanego materiału Ag ITO-A wynosi 1122 K dla $R = 0.20$ oraz 992 K dla $R = 0.05$.



Rysunek 75. Zmiana temperatury obszaru oświetlanego jednym impulsem laserowym, którego długość fali wynosi 1064 nm. (a) materiał Ag ITO-A ($50\Omega/\text{ark.}$), (b) materiał Ag ITO-B ($4\Omega/\text{ark.}$).

Rozkład temperatur materiału Ag ITO-B jest bardzo podobny do rozkładu temperatury materiału Au ITO-B. Obliczono, że maksymalna temperatura oświetlanej powierzchni może wynosić 2316 K, przy założonej wartości współczynnika odbicia $R = 0.05$.

Obliczeń teoretycznych nie przeprowadzono dla materiału Ag FTO, ponieważ nie uzyskano dokładnych informacji na temat gęstości i ciepła właściwego tego materiału.

7.7 ANALIZA WYNIKÓW

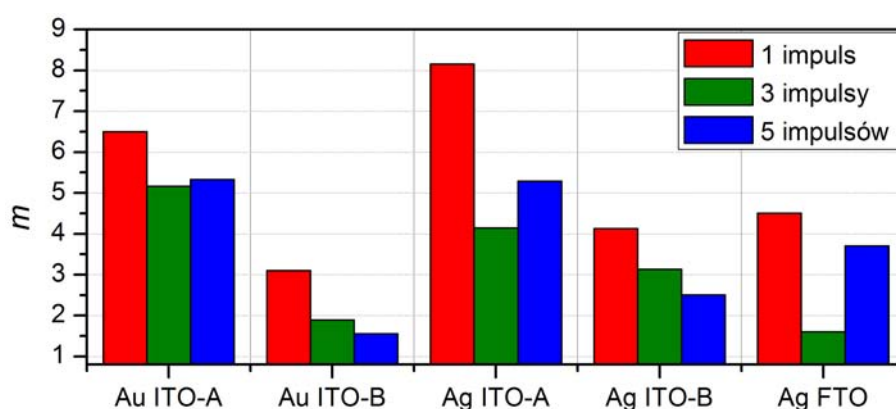
W badaniach zasadniczych grupa materiałów została naświetlona przez pojedyncze impulsy laserowe, których długość fali wynosiła 1064 nm. W każdym materiale

wyróżniono trzy obszary, które zostały naświetlone przez jeden, trzy i pięć impulsów laserowych. W przypadku miejsc naświetlonych przez więcej niż jeden impuls, czas pomiędzy sąsiednimi impulsami wynosił 3 sekundy. Parametry fizyczne pojedynczego impulsu lasera przedstawione są w Tabeli 23.

Źródło światła	Długość fali światła	Energia impulsu	Czas trwania impulsu	Średnica wiązki	Gęstość energii	Gęstość mocy
Impulsowy laser Nd:YAG, pierwsza harmoniczna	1064 nm	100 mJ	20 ns	0.20 cm ²	0.5 J/cm ² 5 kJ/m ²	25 MW/cm ² 250 GW/m ²

Tabela 23. Parametry impulsu laserowego wykorzystanego w eksperymencie.

Rezultatem oddziaływania pojedynczych impulsów światła laserowego z powierzchniami badanych materiałów były m.in. zmiany w morfologii powierzchni. Rysunek 76 przedstawia zmiany przeciętnej średnicy ziaren dla wszystkich badanych materiałów.

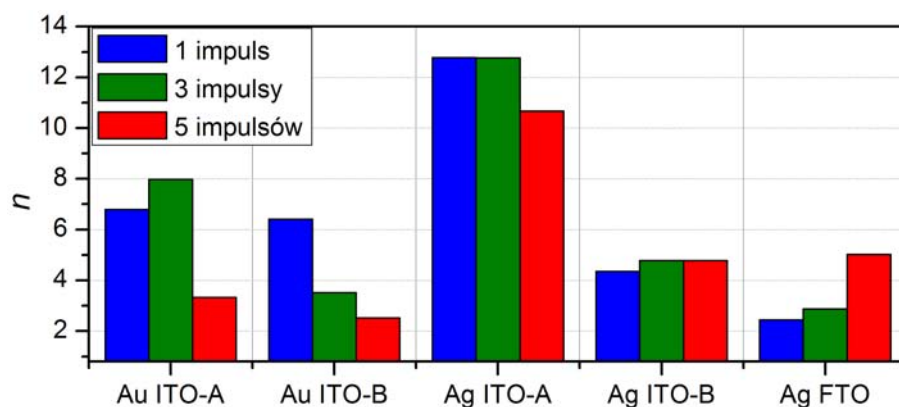


Rysunek 76. Zmiany przeciętnej średnicy ziaren obszarów naświetlonych w odniesieniu do obszarów nienaświetlonych.

Wartość m , widoczna na osi rzędnych opisana jest zależnością (3.2.4). Jak widać największe wzrosty przeciętnej średnicy ziaren odnotowano w obszarach, które zostały oświetlone pojedynczym impulsem laserowym. Pierwszy impuls oddziaływał zawsze z powierzchnią nie zmodyfikowaną, której chropowatość była bardzo mała (za wyjątkiem materiału Ag FTO). Ponadto przed naświetleniem, rozkład metalokompozytów wyhodowanych na półprzewodnikowych podłożach był nienaruszony. Dlatego pierwszy impuls o tak dużej gęstości mocy wywoływał w morfologii powierzchni duże zmiany. Największy wzrost przeciętnej średnicy ziaren – ponad ośmiokrotny, zaobserwowano dla materiału zawierającego metalokompozyty

srebra wyhodowane na warstwie ITO-A (rezystancja podłoża $50\Omega/\text{arkusz}$). W tym obszarze odkryto również bardzo regularne fotoindukowane struktury periodyczne. Najmniejszy wzrost przeciętnej średnicy ziaren zaobserwowano dla materiału Au ITO-B (rezystancja podłoża $4\Omega/\text{arkusz}$). Materiały te różni rodzaj metalokompozytu (srebro, złoto) oraz rezystancja podłoża, na którym metalokompozyty te zostały wyhodowane. Porównując materiały zawierające metalokompozyty złota i srebra wyhodowane na tych samych podłożach – większe zmiany przeciętnej średnicy ziaren zaobserwowano dla materiałów zawierających metalokompozyty srebra. Rozpatrując ten sam metalokompozyt na warstwie półprzewodnika o rezystancji powierzchniowej $50\Omega/\text{arkusz}$ i $4\Omega/\text{arkusz}$, większy wzrost przeciętnej średnicy ziaren zaobserwowano dla metalokompozytów wyhodowanych na podłożu ITO-A ($50\Omega/\text{arkusz}$).

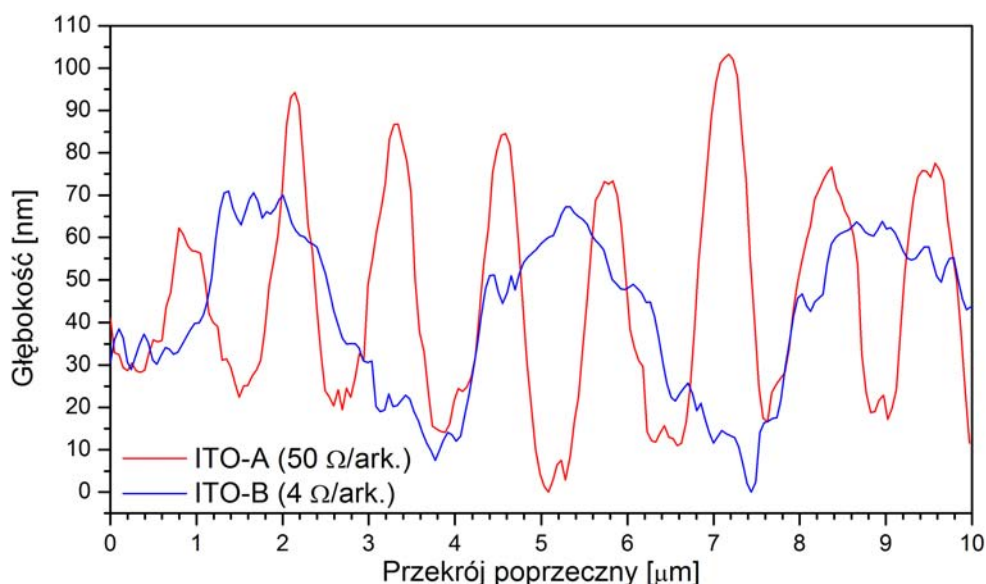
Podobny charakter zmian zaobserwowano analizując parametr n zdefiniowany równaniem (3.2.5). Parametr ten określa zmianę współczynnika RMS powierzchni oświetlonej w odniesieniu do wartości RMS_0 obszaru nieoświetlonego impulsami laserowymi. Zebrane wyniki przedstawiono na Rysunku 77.



Rysunek 77. Zmiany wartości współczynnika RMS obszarów naświetlonych w odniesieniu do obszarów nienaświetlonych.

W przypadku obszarów oświetlonych jednym impulsem, największe zmiany odnotowano dla materiału Ag ITO-A a najmniejsze w przypadku materiału Ag FTO. W pierwszym materiale, impuls laserowy wywołał regularne i głębokie struktury periodyczne, dlatego też współczynnik RMS tego obszaru jest taki wysoki. Materiał Ag FTO posiadał dużą chropowatość jeszcze przed naświetleniem, dlatego względny wzrost n wartości RMS nie jest taki duży. W materiałach Ag ITO-A oraz Ag ITO-B pierwszy impuls wytworzył fotoindukowane struktury periodyczne, które ulegały stopniowej degradacji podczas oświetlania ich kolejnymi impulsami. Z tego względu zmiana współczynnika RMS w zależności od ilości oświetlanych impulsów tych

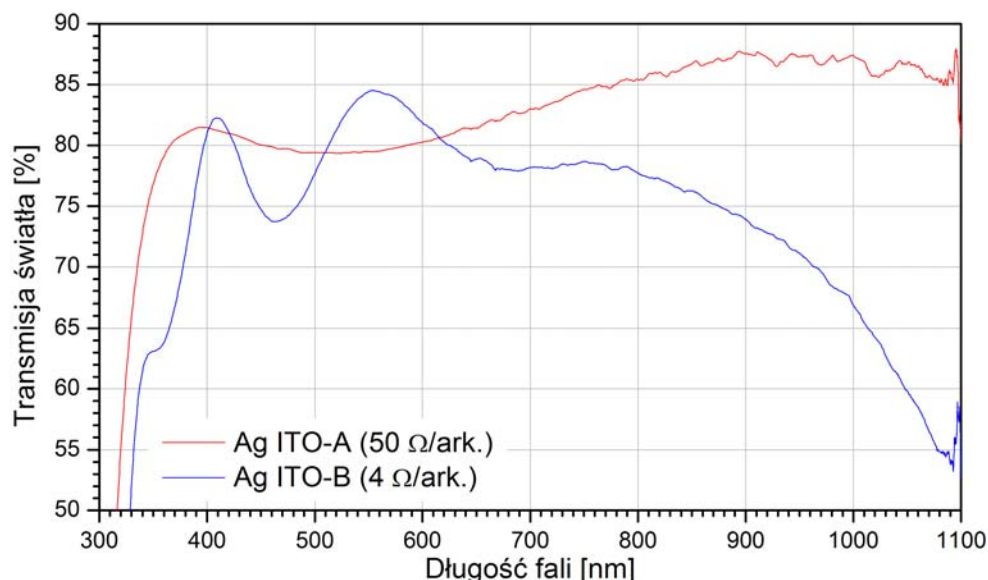
materiałów była podobna. Na Rysunku 78 przedstawiono przekroje poprzeczne przez wspomniane struktury periodyczne. Należy zaznaczyć, że fotoindukowane struktury periodycznie nie zajmują całego obszaru oświetlonego przez pojedynczy impuls laserowy, lecz zlokalizowane są na obrzeżach miejsca oświetlonego. Ich period i amplituda zdeterminowane są przez rezystancję podłoża, na której znajdują się wyhodowane metalokompozyty srebra.



Rysunek 78. Przekrój poprzeczny przez struktury periodyczne powstałe w materiałach Ag ITO-A oraz Ag ITO-B.

W przypadku podłoża o rezystancji $50 \Omega/\text{ark.}$, period fotoindukowanych struktur wynosi $(1.15 \pm 0.2) \mu\text{m}$. Period drugiego materiału, którego rezystancja podłoża wynosi $4 \Omega/\text{ark.}$ oszacowano na $(3.32 \pm 0.2) \mu\text{m}$. Rezystancja ITO zależna jest od koncentracji domieszek SnO_2 w strukturze In_2O_3 . Im więcej domieszek tym rezystancja materiału jest mniejsza. Zmiana rezystancji ITO pociąga za sobą zmianę transmisji i absorpcji materiału. Światło długości fali równej długości fali światła lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), jest lepiej transmitowane przez materiał ITO o większej rezystancji. Różnice te są znaczące, ponieważ, jak pokazują wykonane widma transmisji materiałów Ag ITO-A oraz Ag ITO-B, transmisja światła pierwszego materiału dla $\lambda = 1064 \text{ nm}$ wynosi 86% a dla materiału drugiego 58%. Tak duże różnice są nie bez znaczenia dla oddziaływania światła laserowego z materiałem. Materiał o mniejszej transmisji zaabsorbuje więcej energii światła laserowego niż ten o transmisji większej. Stwierdzono, że energia E_T pierwszego impulsu po przejściu przez materiał o większej transmisji wynosiła 71 mJ (Ag ITO-A). W przypadku drugiego materiału, którego transmisja światła była mniejsza

(Ag ITO-B) energia E_T wyniosła 26 mJ. Należy jednak pamiętać, że przy dużych gęstościach energii światła laserowego, znaczącą rolę mogą odgrywać zjawiska nieliniowo optyczne. Wykres transmisji światła w zakresie spektralnym 300 – 1100 nm, materiałów Ag ITO-A oraz ITO-B przedstawiono na Rysunku 79.



Rysunek 79. Transmisja światła metalokompozytów srebra na warstwie ITO-A oraz ITO-B.

W zakresie widzialnym transmisja obu materiałów jest zbliżona (75 – 85 %), znaczne rozbieżności pojawiają się dopiero w zakresie promieniowania światła czerwonego i bliskiej podczerwieni. W tym zakresie spektralnym transmisja materiału Ag ITO-A jest znacznie większa, niż dla materiału Ag ITO-B. Spadek transmisji materiału ITO, którego rezystancja podłoża wynosi 4Ω/ark. związany jest z minimum plazmowym tego materiału leżącym właśnie w zakresie bliskiej podczerwieni. Materiał o większej rezystancji powierzchni posiada minimum plazmowe poza zakresem spektralnym wykorzystanego w eksperymencie spektrometru. Podobne wykresy transmisji otrzymano dla pary materiałów zawierających metalokompozyty złota umieszczone na warstwach ITO-A oraz ITO-B.

Fotoindukowane struktury periodyczne odkryto również w materiale zawierającym metalokompozyty złota na podłożu ITO-A. Ich kształt nie jest jednak tak regularny i wyraźny jak dla materiałów zawierających metalokompozyty srebra. Struktury periodyczne w materiale Au ITO-A odkryto dopiero po przeprowadzeniu badań zasadniczych, w których zwiększono gęstość mocy pojedynczego impulsu lasera Nd:YAG (1064 nm). Struktur periodycznych nie odkryto na powierzchni materiału zawierającego te same metalokompozyty, lecz umieszczone na warstwie ITO-B. Trudno

jednoznacznie stwierdzić czy dodatkowe zwiększenie gęstości mocy impulsu laserowego wywołałoby na powierzchni tego materiału struktury regularne. Wiadomo natomiast, że mniejsza gęstość mocy impulsu laserowego (1064 nm), nie jest zdolna stworzyć fotoindukowanych struktur periodycznych w materiałach Au ITO-A oraz Au ITO-B.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń teoretycznych dotyczących zmiany temperatury miejsca oświetlonego przez laser stwierdzono, że energia impulsu laserowego jest wystarczająca, aby osiągnąć temperaturę topnienia metalokompozytów srebra i złota umieszczonych na warstwach ITO-B. Obliczono, że maksymalna temperatura powierzchni oświetlonych materiałów Au ITO-B oraz Ag ITO-B, przy założonym współczynniku odbicia $R = 0.05$ przekracza 2300 K. Maksymalna temperatura w miejscu, w którym laser oddziałuje z powierzchnią materiału Au ITO-A, wynosi 1080 K ($R = 0.05$) i jest niższa od temperatury topnienia złota o 257 K. W przypadku materiału Ag ITO-A obliczono, że maksymalna temperatura miejsca oświetlonego przez laser wynosi 1122 K ($R = 0.05$) i jest niższa od temperatury topnienia srebra o 114 K. Przeprowadzone obliczenia należy traktować jako szacunkowe, gdyż nie uwzględniają wszystkich mechanizmów zachodzących podczas przekazywania i wymiany ciepła. Pokazują one jednak, że gęstość mocy użytego w eksperymencie lasera jest wystarczająca do tego, aby osiągnąć temperaturę topnienia wyhodowanych metalokompozytów. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że najistotniejszą rolę w procesie ogrzewania się materiałów odgrywa rezystancja podłoża ITO. Jak już wspomniano, jest ona związana z koncentracją swobodnych nośników w materiale, które mają wpływ na widmo SPR materiału (równanie 2.4.11). Ponadto podłoże ITO-B ($4\Omega/\text{ark.}$), posiada częstotliwość plazmonową zbliżoną do częstotliwości światła lasera wykorzystanego w eksperymencie ($\sim 1\mu\text{m}$). W obszarze częstotliwości plazmowej, współczynnik odbicia i przenikalność dielektryczna dążą do zera (zgodnie z równaniem 2.4.15) przez co niemal cała energia światła jest pochłaniana przez płytką warstwę materiału. Analiza zmiany temperatury obszarów oświetlanych prowadzi do wniosku, że struktury periodyczne mogły powstać w wyniku termodeformacji powierzchni, która rozszerzała się w miarę wzrostu jej temperatury. Za tym twierdzeniem przemawia jeszcze jeden fakt: struktury periodyczne powstały na krawędziach miejsc oświetlanych. Materiał pochłaniając energię światła laserowego rozgrzewał się, czego skutkiem było jego rozszerzanie się. Chłodniejsze krawędzie nie były tak plastyczne jak rozgrzane centrum

miejsca oświetlonego, dlatego rozszerzająca się masa rozgrzanego materiału ścisnęła brzegi formując w ten sposób struktury periodyczne, podobnie jak przy oddziaływaniu pojedynczych impulsów z czystymi metalami [76]. Ponadto nie zaobserwowano żadnej korelacji pomiędzy płaszczyzną polaryzacji światła laserowego a rozmieszczeniem struktur na powierzchni materiału.

8. PODSUMOWANIE

Postęp technologiczny, jaki dokonał się na przełomie ostatniego ćwierćwiecza jest ogromny. Coś, co dawniej było marzeniem lub fikcją literatury fantastyczno – naukowej dziś jest faktem. Przeciętny telefon komórkowy, znajdujący się w kieszeni niemalże każdego obywatela, posiada większe możliwości niż pierwsze domowe komputery z lat 80 tych. Jeszcze nie tak dawno popularna dyskietka 3.5” wydaje się dzisiaj archaizmem w porównaniu z popularnymi pamięciami typu „Flash”. Granica jednej dziesiątej mikrometra w elektronice została już dawno przekroczona. Firma Intel, w grudniu 2008 roku ogłosiła zakończenie prac nad 32 nm technologią budowy swoich mikroprocesorów [77]. Zapewne niedługo komputery wyposażone takie mikroprocesory trafią do naszych domów. Postęp dokonujący się na naszych oczach jest rezultatem badań ogromnej liczby naukowców oraz powszechnej dostępności do wiedzy. Właściwości nowo syntezowanych materiałów są błyskawicznie badane w dziesiątkach laboratoriów na całym świecie.

W niniejszej pracy doktorskiej badano oddziaływanie cienkich półprzewodnikowych warstw zawierających metalokompozyty srebra i złota z pojedynczymi impulsami laserowymi. W szczególności skupiono się na badaniu morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu AFM. Prace eksperymentalne podzielono na dwie części. W pierwszej części grupa materiałów została naświetlana pojedynczymi impulsami laserowymi długości fali 337, 532 i 1064 nm [78]. Ilość impulsów oświetlających była tak dobrana, aby suma energii dostarczonej do materiału przez impulsy była w przybliżeniu jednakowa. W przypadku promieniowania laserowego o długości fali 337nm, którego źródłem był azotowy laser impulsowy, morfologia żadnej z oświetlanych powierzchni nie uległa modyfikacji. Główną przyczyną jest brak rezonansu plazmonów powierzchniowych ze światłem lasera azotowego oraz mała gęstość energii zastosowanego lasera. Pomimo, iż sumaryczna energia dostarczona przez dużą liczbę impulsów lasera azotowego była w przybliżeniu równa energii jednego impulsu lasera Nd:YAG (1064 nm), morfologia oświetlanej powierzchni nie uległa modyfikacji. Impulsy laserowe o długości fali 532 nm (światło zielone) zmodyfikowały powierzchnie tylko dwóch materiałów: Au ITO-B oraz Ag ITO-B. Oba materiały to metalokompozyty złota i srebra wyhodowane na powierzchni ITO o rezystancji podłoża 4 Ω /ark. Rezystancja podłoża, odgrywa w tym przypadku dużą rolę gdyż związana jest z koncentracją swobodnych nośników, widmem absorpcji,

częstotliwością plazmonów powierzchniowych oraz przewodnictwem cieplnym materiału. Porównując widmo absorpcyjne tego podłoża z widmem podłoża ITO-A (rezystancja 50 Ω /ark.) widać, że podłoże o większej rezystancji powierzchni posiada absorpcję odpowiadającą długości fali drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG. W tym przypadku (podłoże ITO-A), energia impulsu laserowego jest przekazywana elektronom, które w rezultacie obsadzają wyższe stany energetyczne. Dzięki temu, nie występuje tutaj efekt fototermiczny, który odpowiedzialny jest za zmianę morfologii powierzchni, tak jak w przypadku podłoża ITO-B. Impuls laserowy o długości fali 1064 nm, wywołał zmiany w morfologii powierzchni dla czterech materiałów: Au ITO-A, Au ITO-B, Ag ITO-A oraz Ag ITO-B. Ponadto, na powierzchniach ITO zawierających metalokompozyty srebra odkryto regularne struktury periodyczne. W tych materiałach, występuje rezonans plazmonów powierzchniowych ze światłem laserowym o długości fali 1064 nm. Z tego powodu zmiany w morfologii powierzchni zaobserwowano dla wszystkich materiałów z grupy ITO. Jedynymi materiałami, których morfologia powierzchni pod wpływem oddziaływania zastosowanych w eksperymencie impulsów laserowych nie uległa zmianom były materiały Ag ZnO oraz Ag ZnO-z. Widma absorpcji tych materiałów w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni (400 – 1100 nm) nie zawierają wyraźnych pików absorpcyjnych. Częstotliwość rezonansowa plazmonów powierzchniowych leży poza zakresem promieniowania laserów wykorzystanych w eksperymencie. Materiały te słabo absorbowały światło laserowe o długościach fal 532 i 1064 nm, dlatego też nie zaobserwowano fotoindukowanych zmian na ich powierzchniach.

W badaniach zasadniczych, prace prowadzono z wykorzystaniem impulsów światła o długości fali 1064 nm i energii ~ 100 mJ. Badano wpływ jednego, trzech i pięciu impulsów na morfologię powierzchni oświetlanych [80]–[81]. Badania potwierdziły jeszcze raz, że pojedynczy impuls światła laserowego o długości fali 1064 nm, jest w stanie wygenerować periodyczną strukturę na powierzchniach materiałów ITO zawierających metalokompozyty srebra. Co więcej, zwiększenie gęstości mocy lasera spowodowało, że struktury periodyczne pojawiły się na powierzchni materiału Au ITO-A. Ponieważ nie ma wyraźnej korelacji pomiędzy polaryzacją światła laserowego, a rozmieszczeniem struktur periodycznych na powierzchni materiałów, stwierdzono, że za powstawanie tych struktur odpowiadają procesy termiczne. Z obliczeń teoretycznych wynika, że gęstość energii impulsu laserowego jest w stanie znacznie zwiększyć temperaturę powierzchni oświetlanego materiału. W rezultacie

oświetlany impulsem laserowym materiał rozszerza się, a na krawędziach oświetlanego miejsca powstają struktury periodyczne. Okres tych struktur jest zależny od rezystancji podłoża. W przypadku metalokompozytów srebra umieszczonych na warstwie ITO, period siatek jest większy, gdy rezystancja podłoża jest mniejsza. Struktury periodyczne zaobserwowano w obszarach oświetlonych tylko jednym impulsem laserowym. Kolejne impulsy laserowe powodowały stopniową degradację struktur periodycznych, co stwierdzono na podstawie analizy obrazów AFM.

Oprócz, grupy materiałów bazujących na ITO, w badaniach zasadniczych przeprowadzono eksperyment z materiałem zawierającym metalokompozyty srebra na podłożu FTO. Rezystancja powierzchni FTO wynosiła $14\Omega/\text{ark}$. Materiał ten posiada wyraźnie większą absorpcję w pobliżu bliskiej podczerwieni, która związana jest z częstotliwością plazmonów powierzchniowych. Cechą charakterystyczną powierzchni tego materiału jest jego duża chropowatość *RMS* w obszarze nienaświetlonym. Kolejne impulsy laserowe jeszcze bardziej zwiększały wartość współczynnika *RMS*. Na podstawie przeprowadzonych badań AFM nie stwierdzono, aby oświetlane powierzchnie tego materiału zawierały fotoindukowane struktury periodyczne.

Ponieważ prowadzono już wstępne badania nieliniowo optyczne materiałów omawianych w niniejszej pracy doktorskiej [30], [82][83], w przyszłości planuje się dodatkowe eksperymenty z wykorzystaniem materiałów zawierających metalokompozyty Ag i Au. Planuje się również badania właściwości nieliniowo optycznych nanocząsteczek srebra i złota w układach koloidalnych. Ponadto, głębszej analizie zostanie poddany efekt fototermiczny występujący w momencie oświetlania powierzchni materiału przez pojedynczy impuls laserowy.

9. UZUPEŁNIENIE

9.1 ANALIZA AFM – BADANIA WSTĘPNE

Szczegółowa analiza AFM, materiałów rozpatrywanych w badaniach wstępnych przedstawiona jest na stronach 98 – 109.

9.1.1 AU ITO-A OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 3.1509 nm

Średnia wysokość: 18.090 nm

Wysokość maksymalna: 29.346 nm

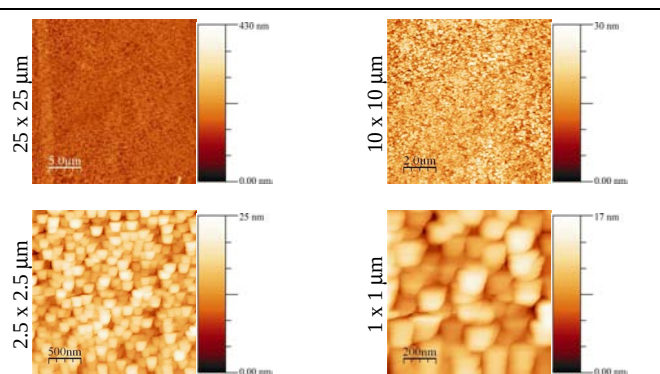
Średnia chropowatość: 2.5045 nm

Współczynnik asymetrii: -0.2711

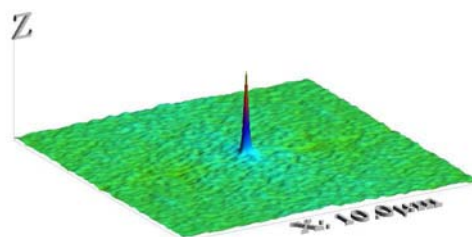
Kurtoza: 3.106

Średnia wielkość ziarna: 195 nm

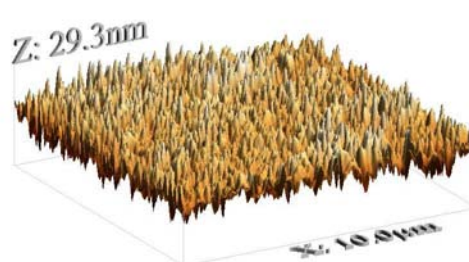
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



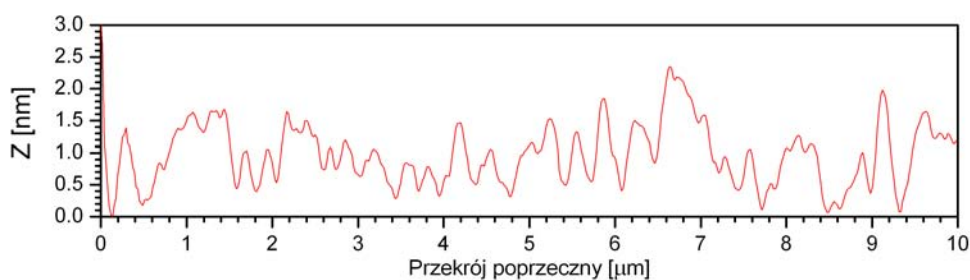
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



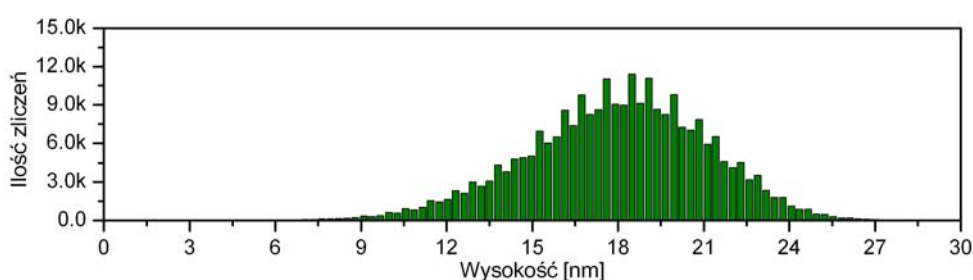
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



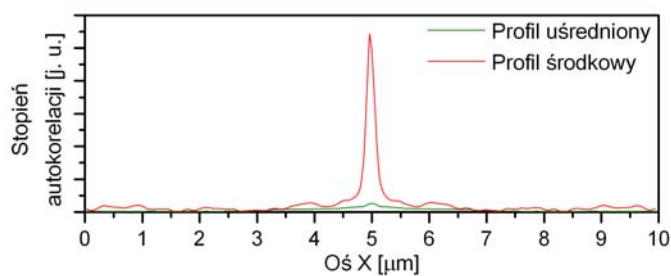
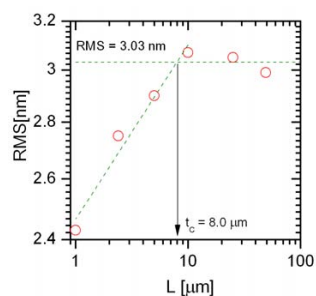
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.2 AU ITO-A NAŚWIETLENIE 1064 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez impuls o długości 1064 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 35.292 nm

Średnia wysokość: 105.25 nm

Wysokość maksymalna: 373.32 nm

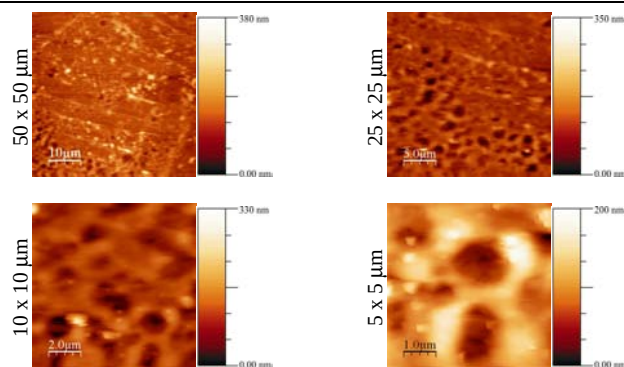
Średnia chropowatość: 27.046 nm

Współczynnik asymetrii: 0.3082

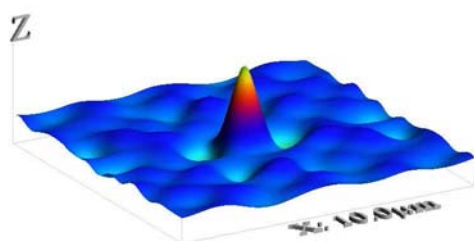
Kurtoza: 4.872

Średnia wielkość ziarna: 1130 nm

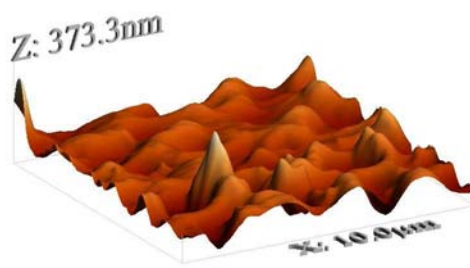
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



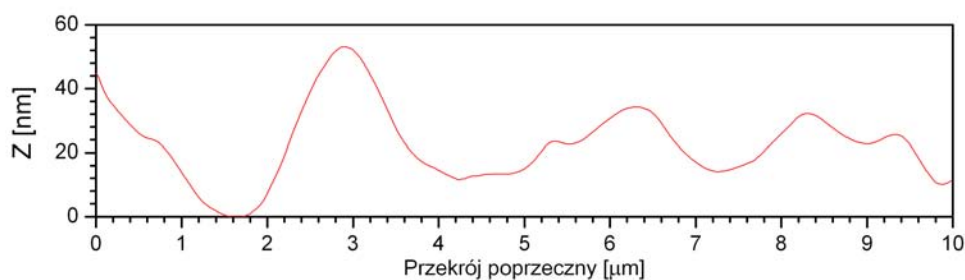
Obrazy AFM obszaru naświetlonego (1064 nm) – różne skale.



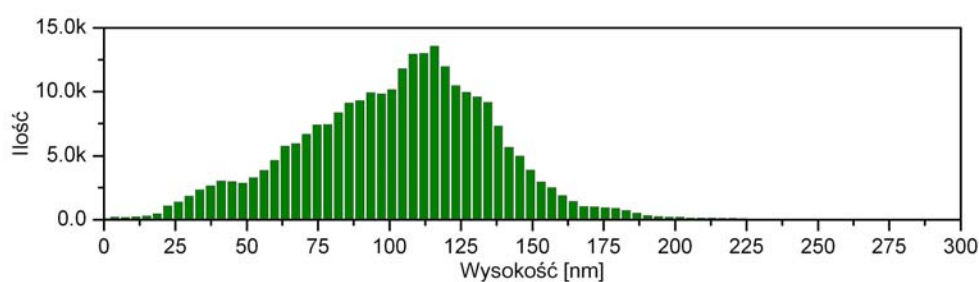
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



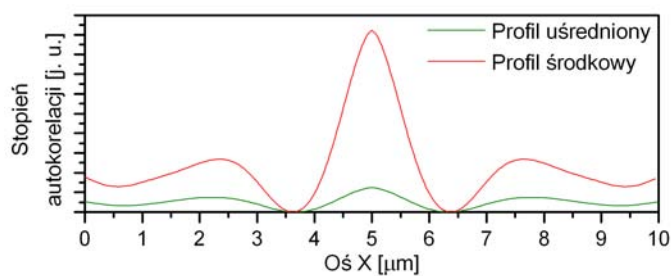
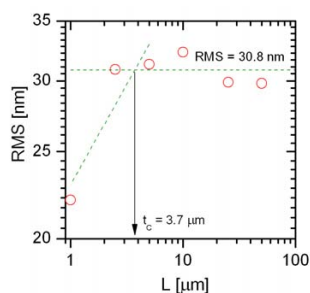
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.3 Au ITO-B OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświatłonej powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty złota.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 3.6277 nm

Średnia wysokość: 14.294 nm

Wysokość maksymalna: 28.647 nm

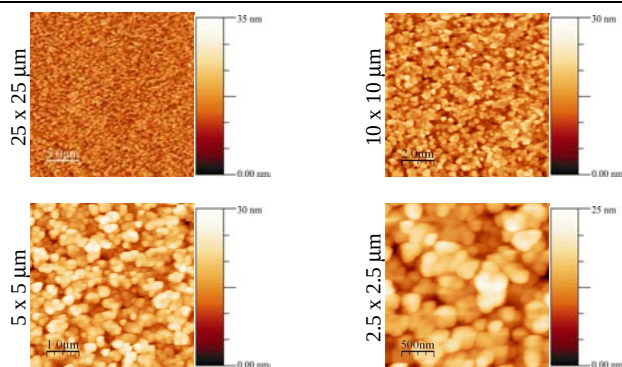
Średnia chropowatość: 2.9698 nm

Współczynnik asymetrii: -0.1580

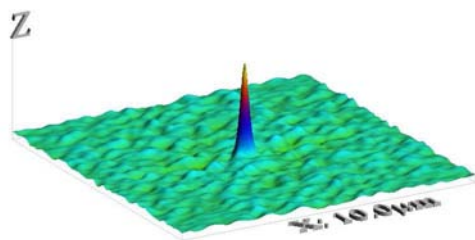
Kurtoza: 2.5710

Średnia wielkość ziarna: 351 nm

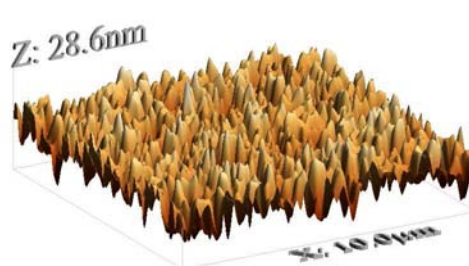
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



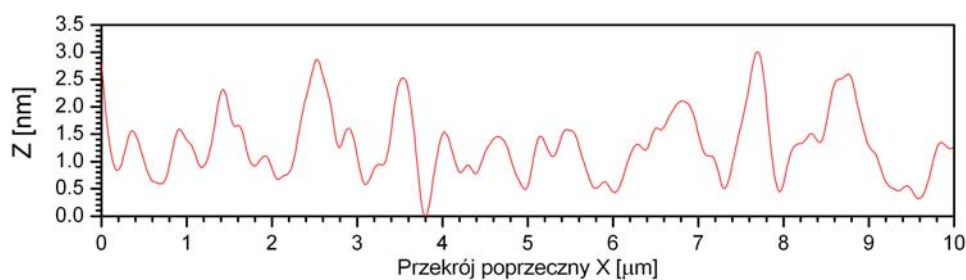
Obrazy AFM obszaru nienaświatłonego – różne skale.



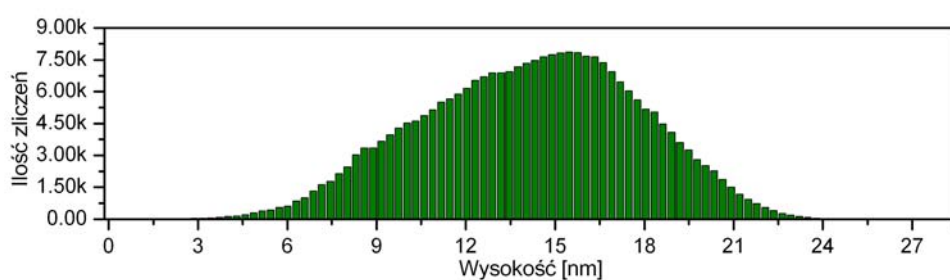
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



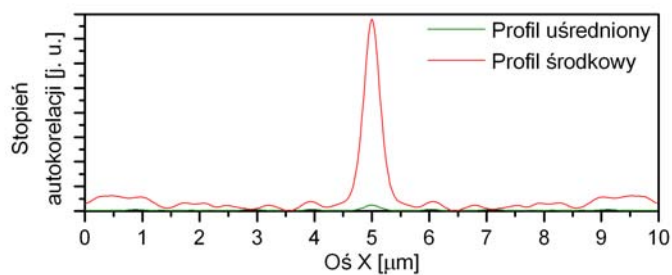
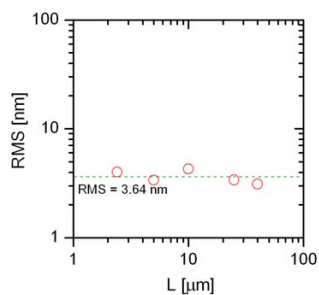
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.4 AU ITO-B NAŚWIETLENIE 1064 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez impuls o długości fali 1064 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 26.794 nm

Średnia wysokość: 121.89 nm

Wysokość maksymalna: 273.850 nm

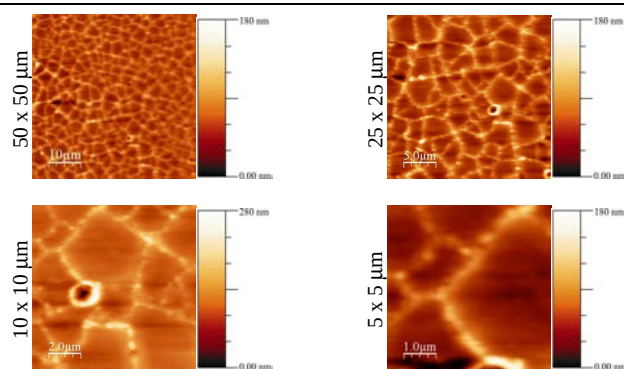
Średnia chropowatość: 24.011 nm

Współczynnik asymetrii: 1.246

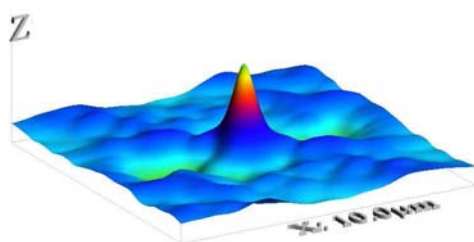
Kurtoza: 6.0160

Średnia wielkość ziarna: 1090 nm

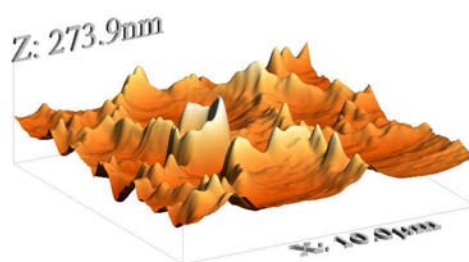
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



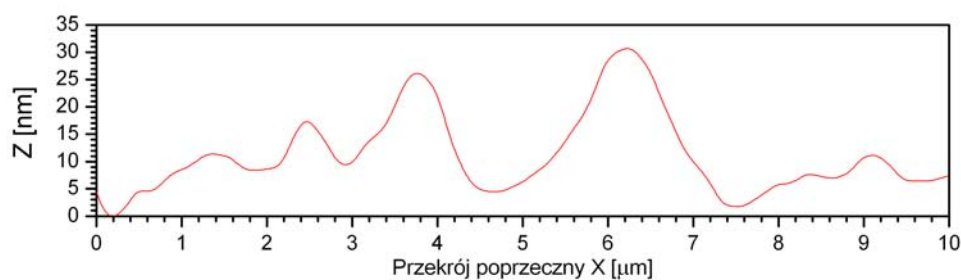
Obrazy AFM obszaru naświetlonego (1064 nm) – różne skale.



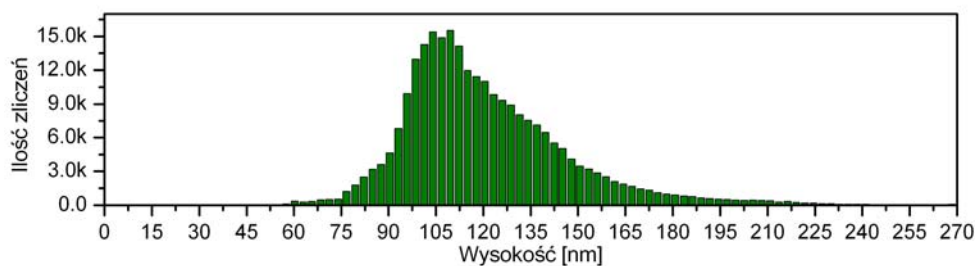
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



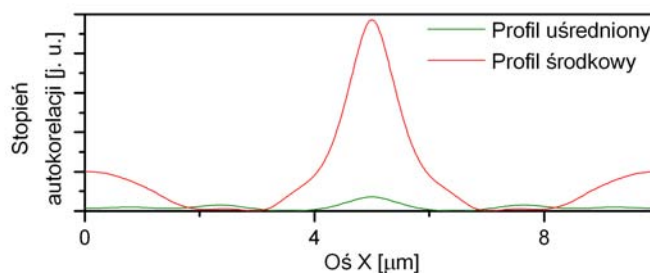
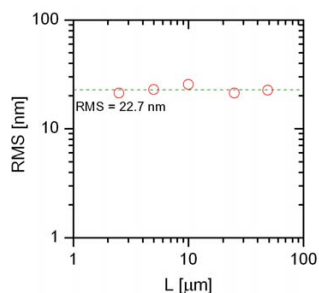
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.5 Au ITO-B NAŚWIETLENIE 532 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez impulsy o długości fali 532 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 83.421 nm

Średnia wysokość: 271.93 nm

Wysokość maksymalna: 532.01 nm

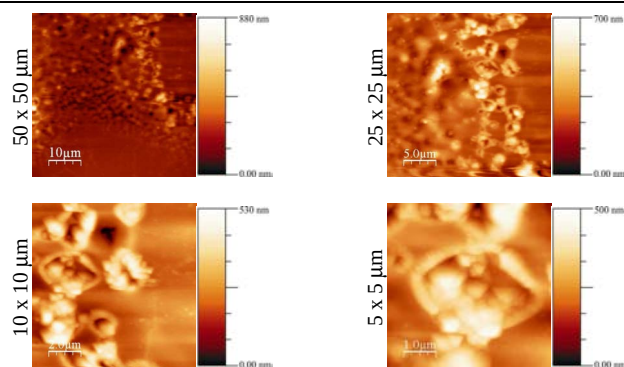
Średnia chropowatość: 64.380 nm

Współczynnik asymetrii: 0.3263

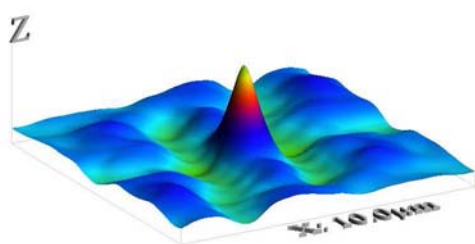
Kurtoza: 3.2633

Średnia wielkość ziarna: 1054 nm

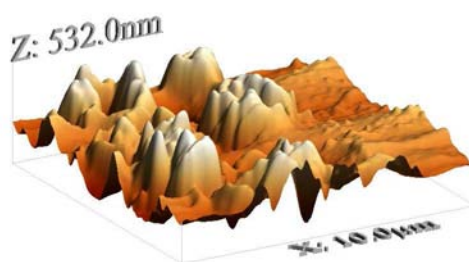
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



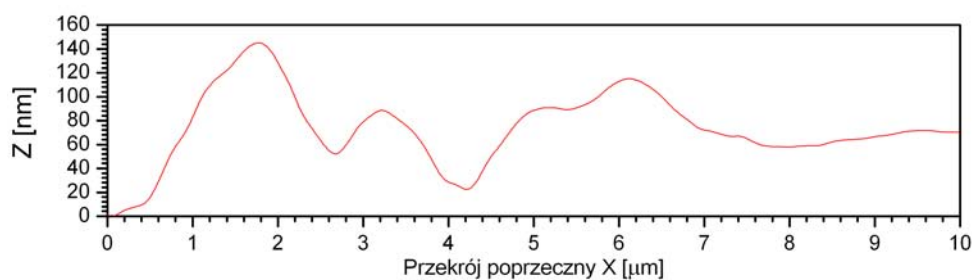
Obrazy AFM obszaru naświetlonego (532 nm) – różne skale.



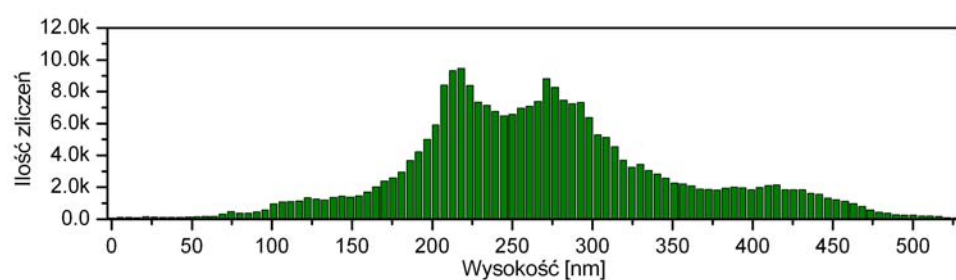
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



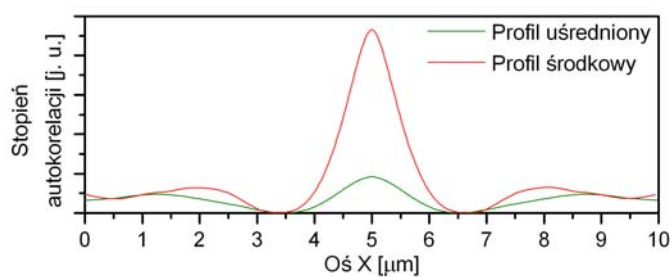
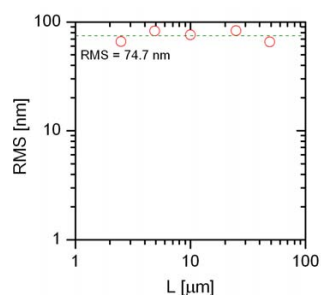
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.6 Au ZNO OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ZnO zawierającej metalokompozyty złota

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 6.0341 nm

Średnia wysokość: 26.671 nm

Wysokość maksymalna: 64.920 nm

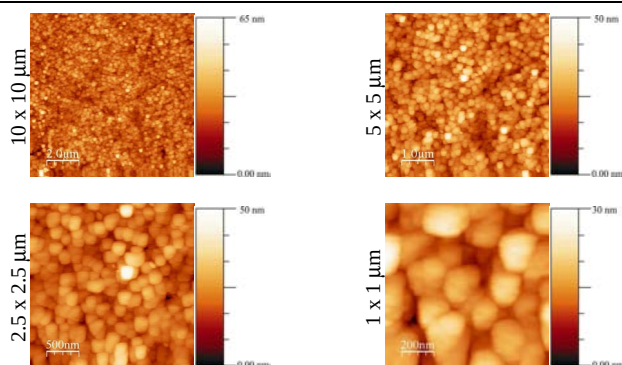
Średnia chropowatość: 4.7216 nm

Współczynnik asymetrii: 0.3308

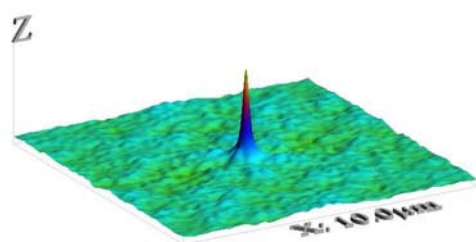
Kurtoza: 4.0708

Średnia wielkość ziarna: 312 nm

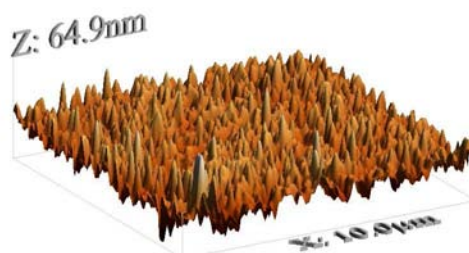
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



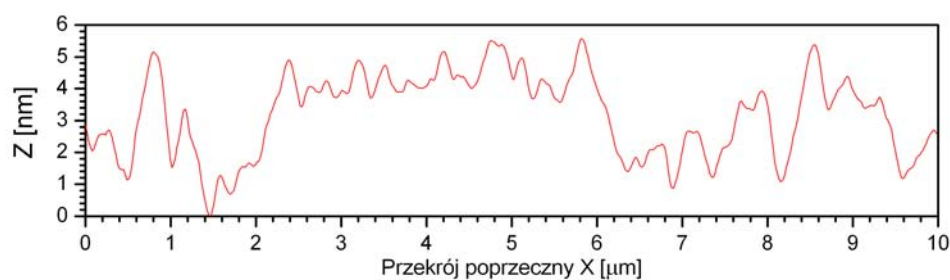
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



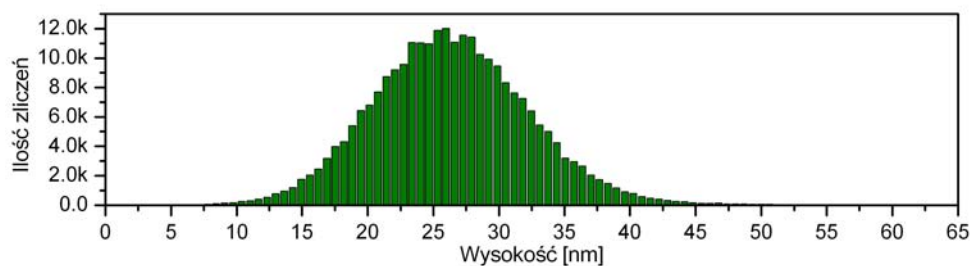
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



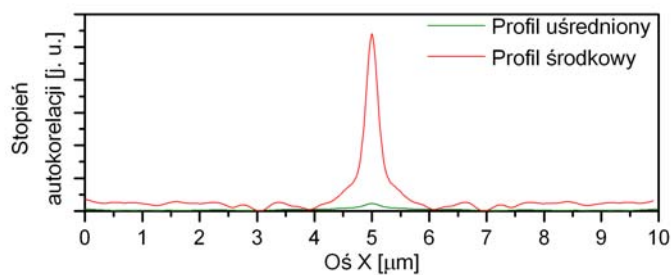
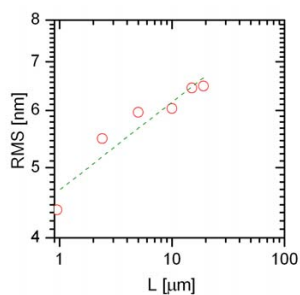
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.7 Au ZNO – Z OBSZAR NIENASWIELLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ZnO zawierającej zarodki złota

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 5.2956 nm

Średnia wysokość: 36.971 nm

Wysokość maksymalna: 75.910 nm

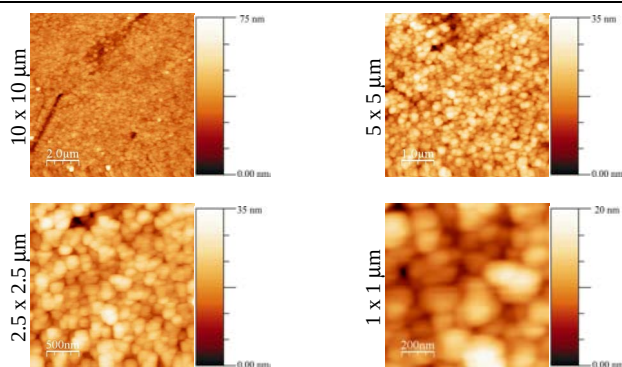
Średnia chropowatość: 3.7959 nm

Współczynnik asymetrii: -0.9164

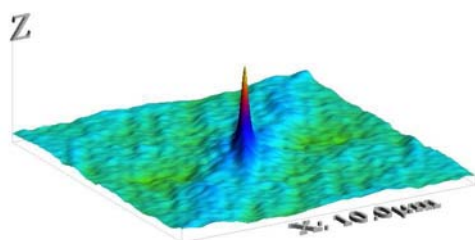
Kurtoza: 9.1173

Średnia wielkość ziarna: 351 nm

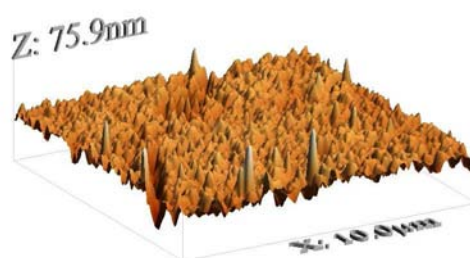
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



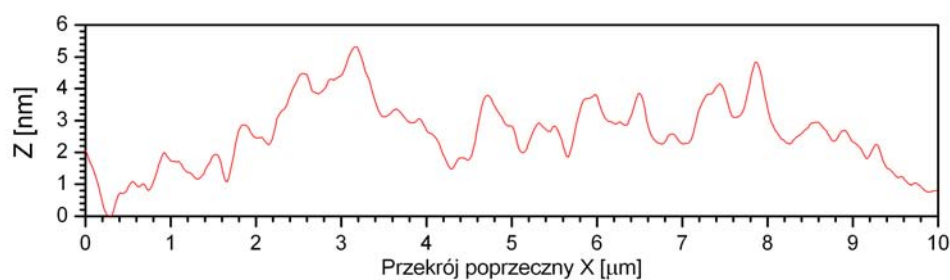
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



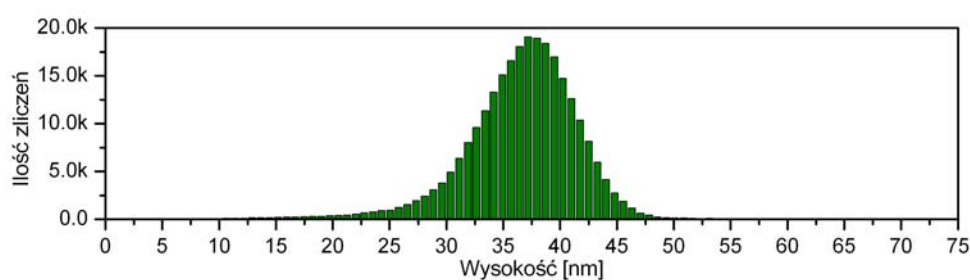
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



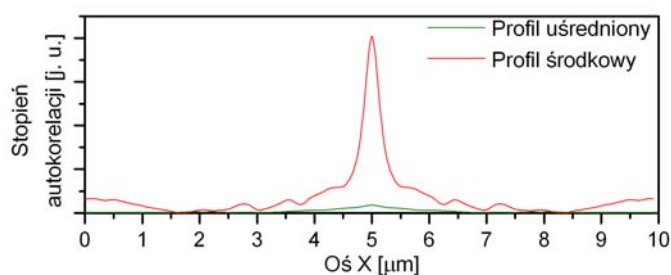
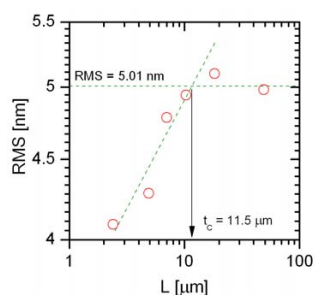
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.8 Ag ITO-A OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 2.6355 nm

Średnia wysokość: 11.992 nm

Wysokość maksymalna: 63.247 nm

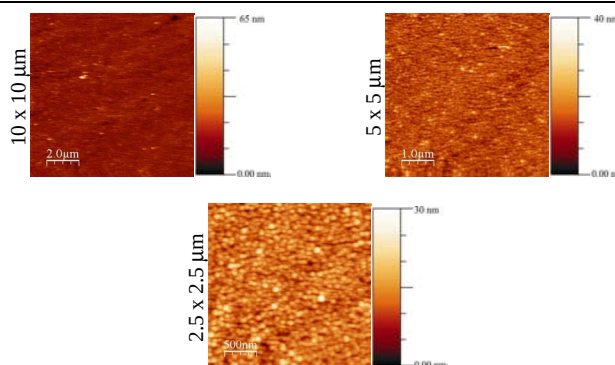
Średnia chropowatość: 1.881 nm

Współczynnik asymetrii: 2.1366

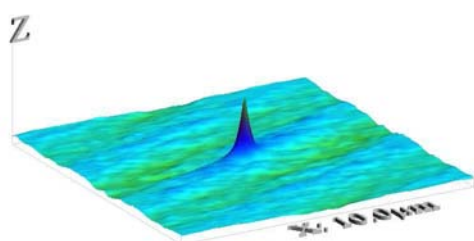
Kurtoza: 25.840

Średnia wielkość ziarna: 156 nm

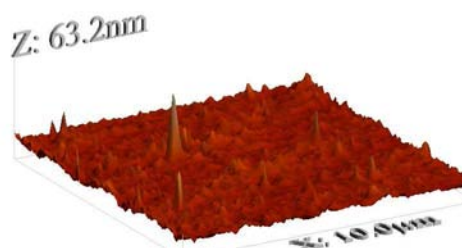
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



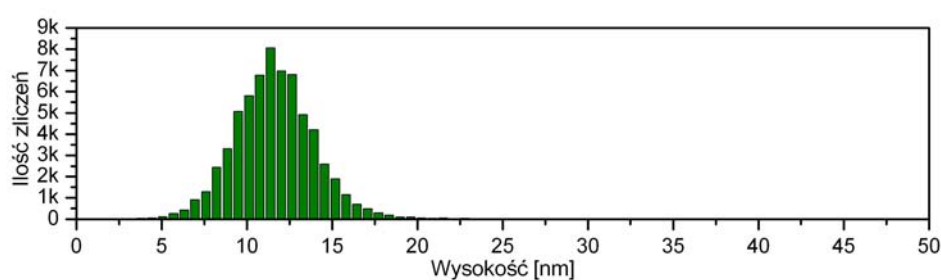
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



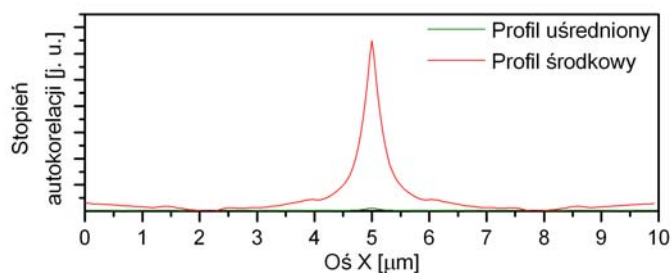
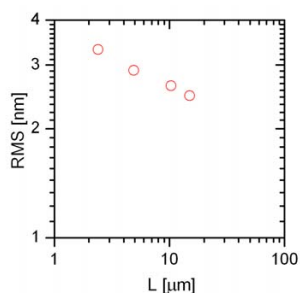
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.9 Ag ITO-A NAŚWIETLENIE 1064 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez impuls o długości fali 1064 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 26.945 nm

Średnia wysokość: 74.690 nm

Wysokość maksymalna: 201.52 nm

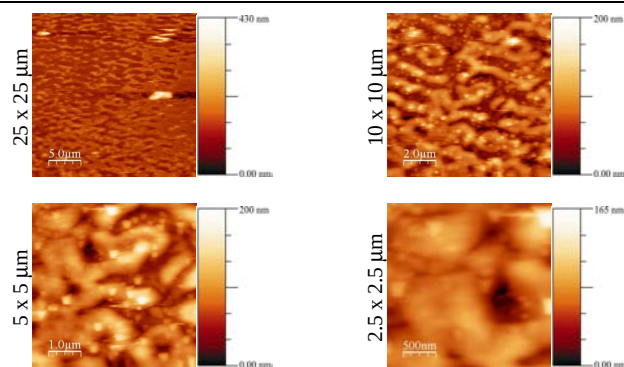
Średnia chropowatość: 22.195 nm

Współczynnik asymetrii: 0.1308

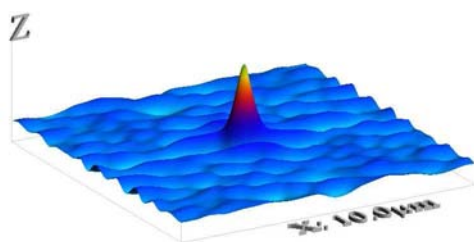
Kurtoza: 2.6883

Średnia wielkość ziarna: 781 nm

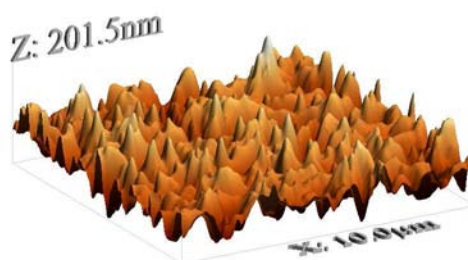
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



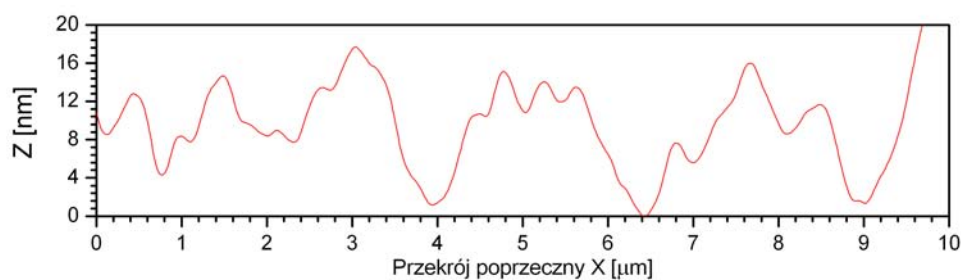
Obrazy AFM obszaru naświetlonego (1064 nm) – różne skale.



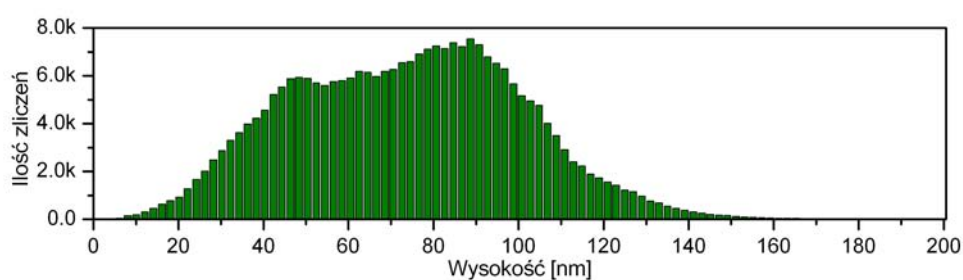
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



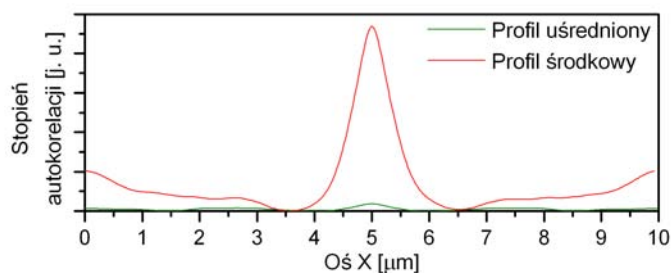
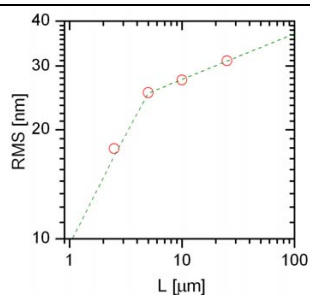
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.10 Ag ITO-B OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 5.6428 nm

Średnia wysokość: 29.361 nm

Wysokość maksymalna: 77.586 nm

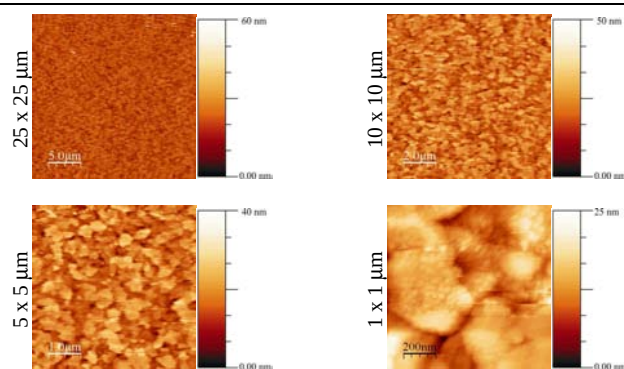
Średnia chropowatość: 4.7216 nm

Współczynnik asymetrii: 0.3613

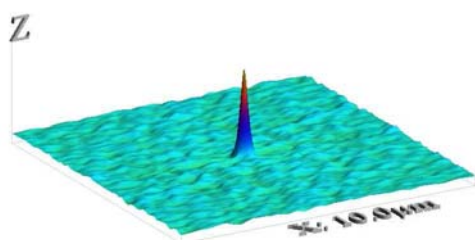
Kurtoza: 5.0027

Średnia wielkość ziarna: 351 nm

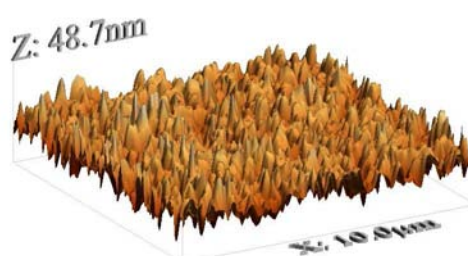
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



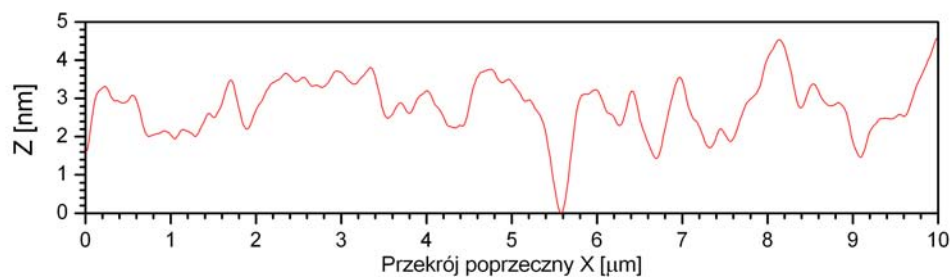
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



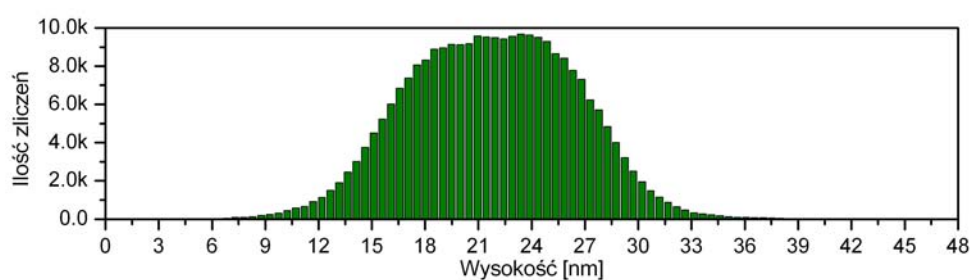
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



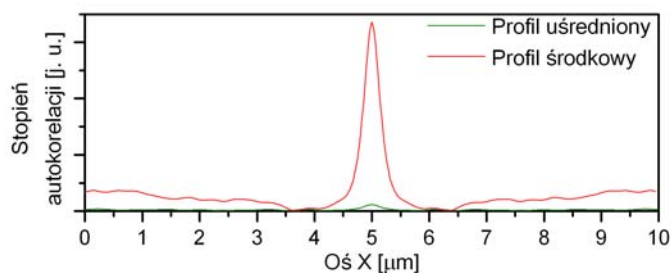
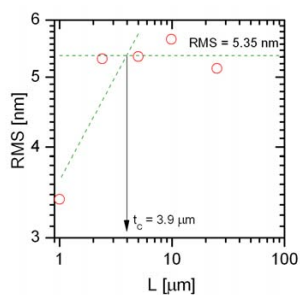
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.11 AG ITO-B NAŚWIE TL ENIE 1064 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez impuls o długości fali 1064 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 56.009 nm

Średnia wysokość: 173.41 nm

Wysokość maksymalna: 306.86 nm

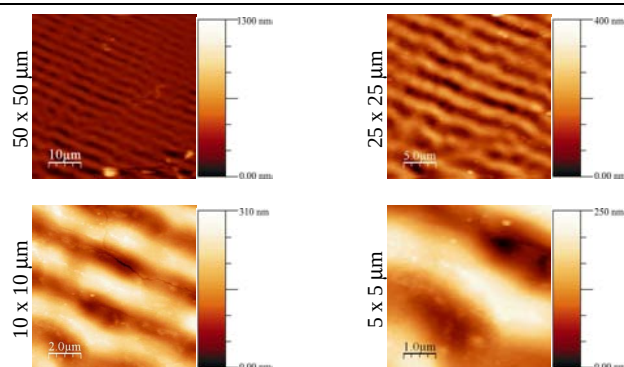
Średnia chropowatość: 48.357 nm

Współczynnik asymetrii: -0.1929

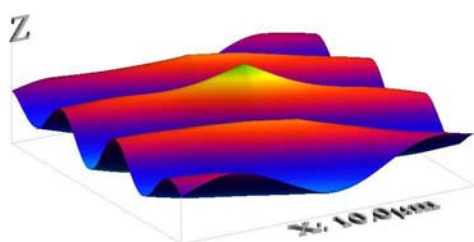
Kurtoza: 2.0596

Średnia wielkość ziarna: 2852 nm

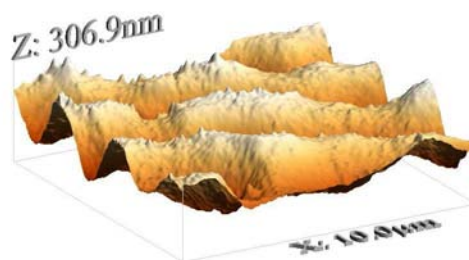
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



Obrazy AFM obszaru naświetlonego (1064 nm) – różne skale.



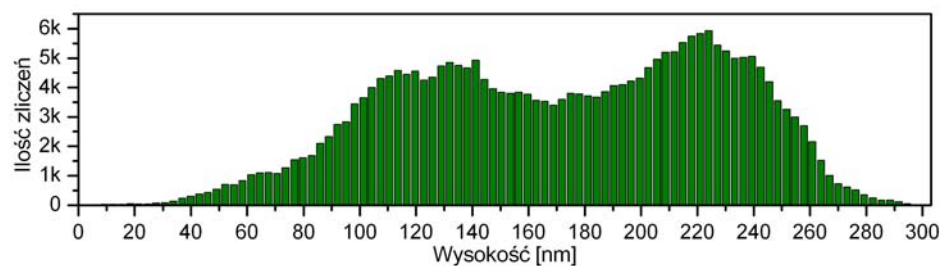
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



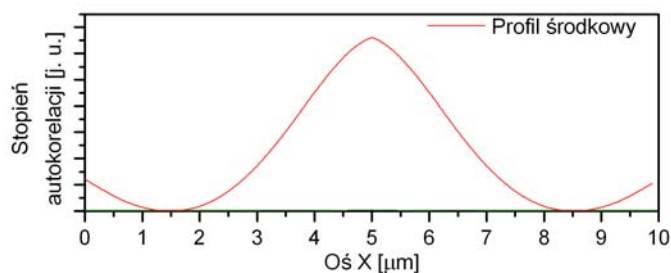
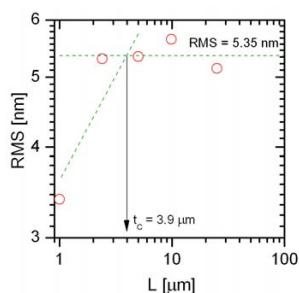
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.1.12 AG ITO-B NAŚWIE TL ENIE 532 nm

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez impuls o długości fali 1064 nm.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 56.009 nm

Średnia wysokość: 173.41 nm

Wysokość maksymalna: 306.86 nm

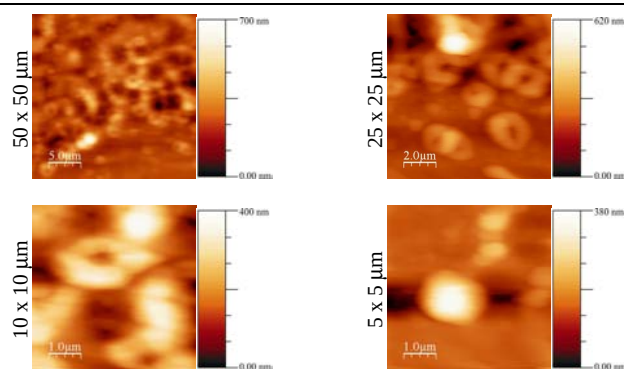
Średnia chropowatość: 48.357 nm

Współczynnik asymetrii: -0.1929

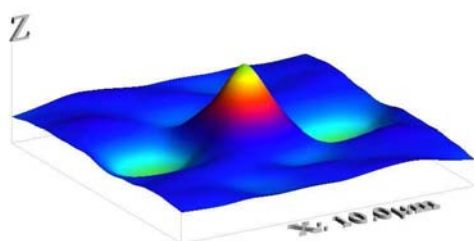
Kurtoza: 2.0596

Średnia wielkość ziarna: 2852 nm

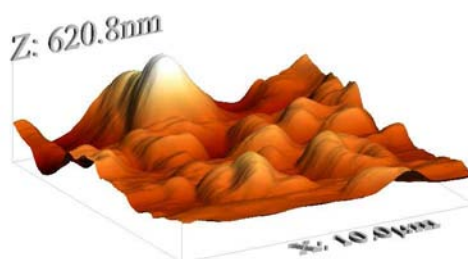
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



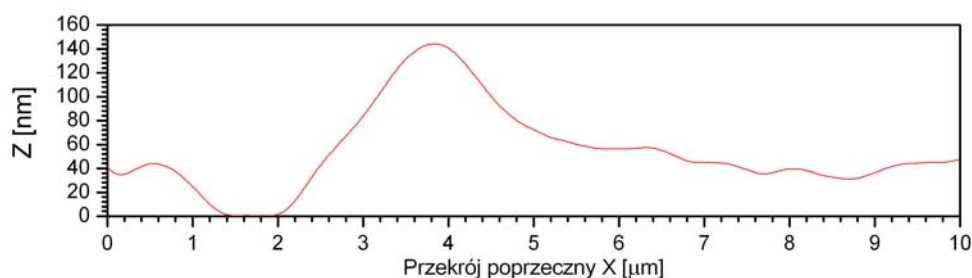
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego (532 nm) – różne skale.



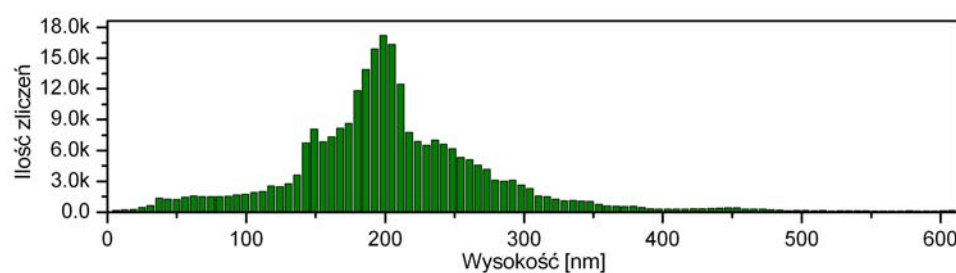
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



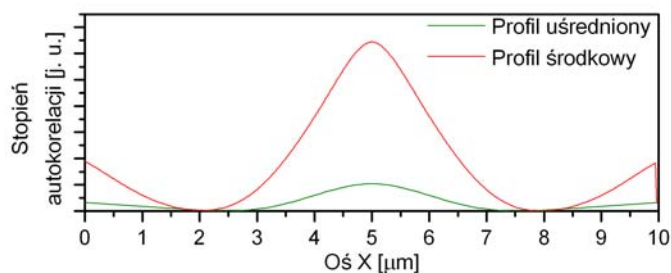
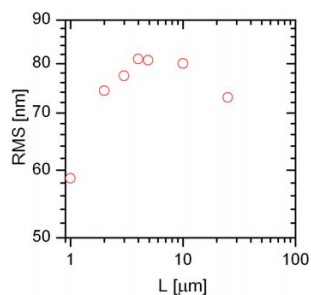
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2 ANALIZA AFM – BADANIA ZASADNICZE

Szczegółowa analiza AFM, materiałów rozpatrywanych w badaniach zasadniczych przedstawiona jest na stronach 111 – 131.

9.2.1 AU ITO-A OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 3.2026 nm

Średnia wysokość: 11.862 nm

Wysokość maksymalna: 46.770 nm

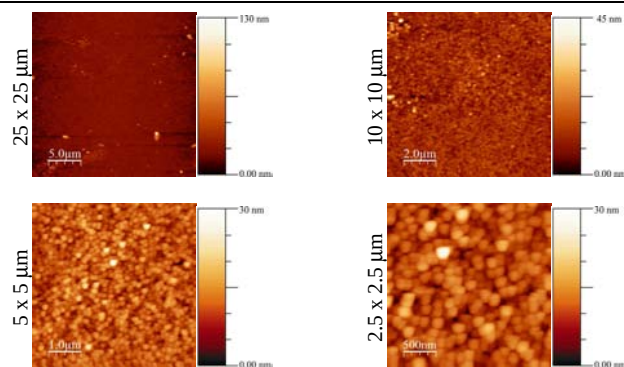
Średnia chropowatość: 2.3773 nm

Współczynnik asymetrii: 1.1674

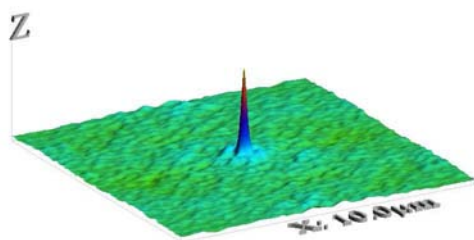
Kurtoza: 10.374

Średnia wielkość ziarna: 234.34 nm

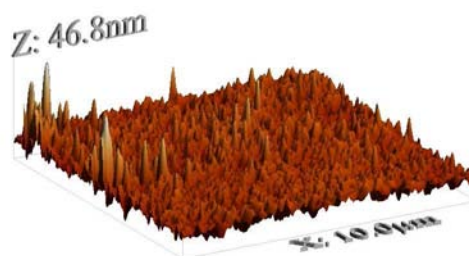
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



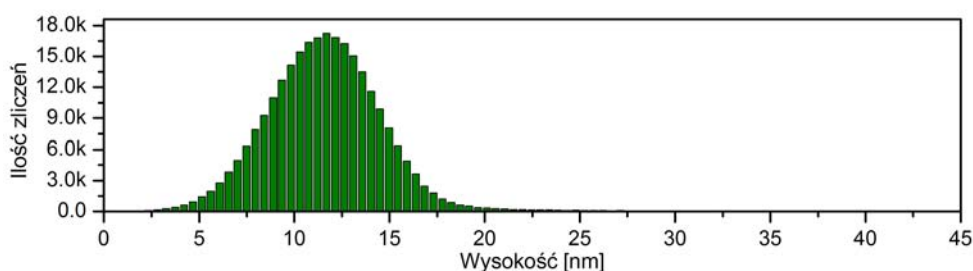
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



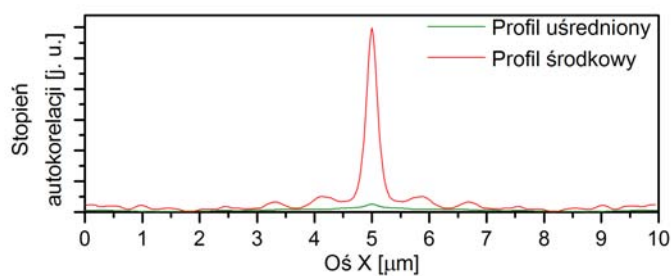
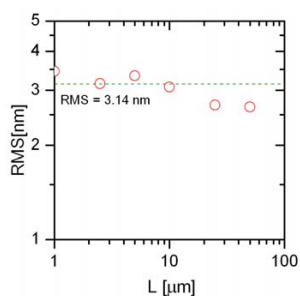
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.2 AU ITO-A NAŚWIETLENIE: 1 IMPULS

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 1 impuls laserowy o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: **21.747 nm**

Średnia wysokość: **96.696 nm**

Wysokość maksymalna: **226.66 nm**

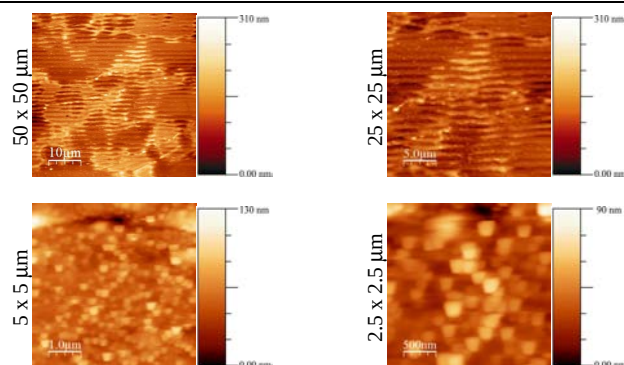
Średnia chropowatość: **15.916 nm**

Współczynnik asymetrii: **0.2911**

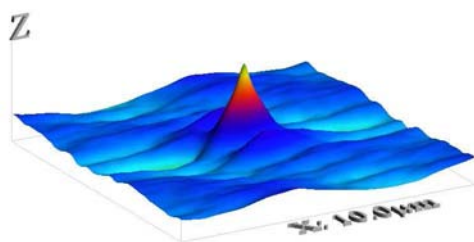
Kurtoza: **5.0007**

Średnia wielkość ziarna: **1523.4 nm**

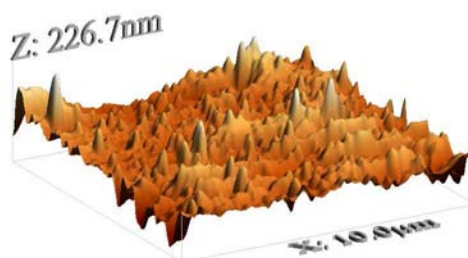
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$.



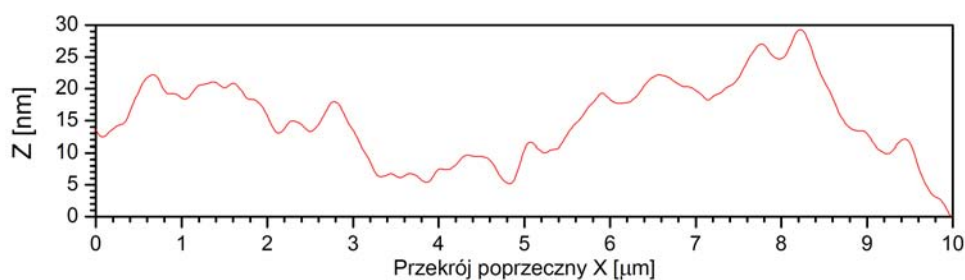
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



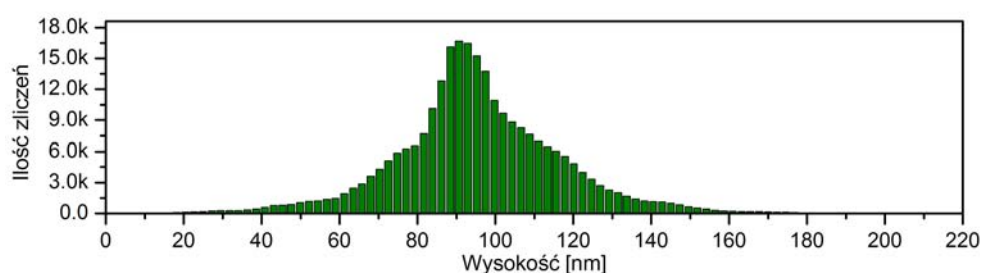
Autokorelacja 3D obrazu $10 \times 10 \mu\text{m}$



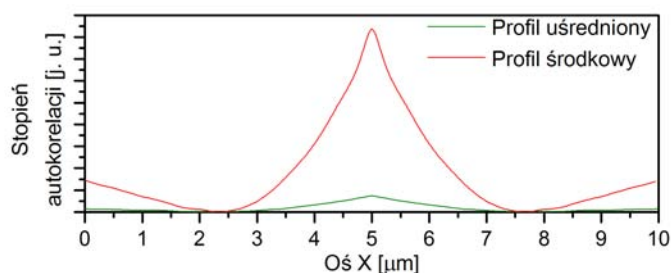
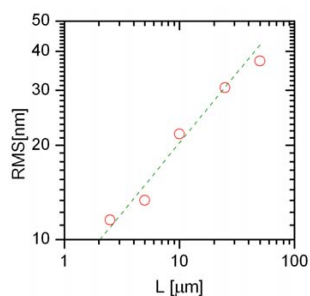
Powierzchnia 3D obszaru $10 \times 10 \mu\text{m}$



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.3 AU ITO-A NAŚWIETLLENIE: 3 IMPULSY

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 3 impulsy laserowe o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 25.570 nm

Średnia wysokość: 88.237 nm

Wysokość maksymalna: 213.60 nm

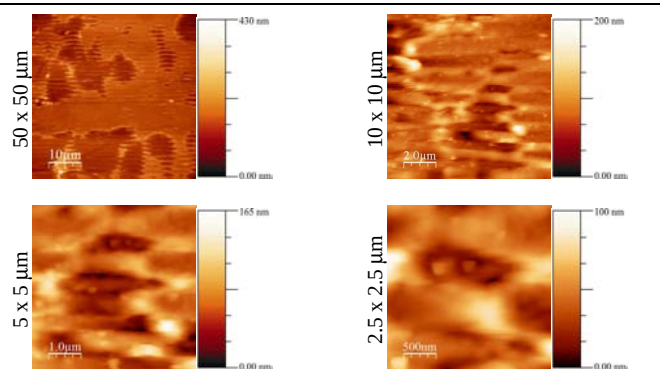
Średnia chropowatość: 19.261 nm

Współczynnik asymetrii: 0.1685

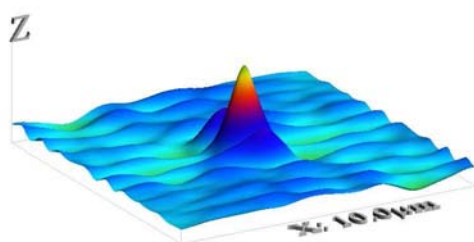
Kurtoza: 4.0259

Średnia wielkość ziarna: 1211.0 nm

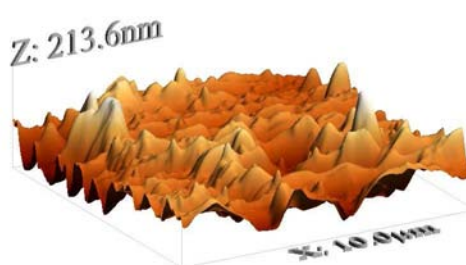
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



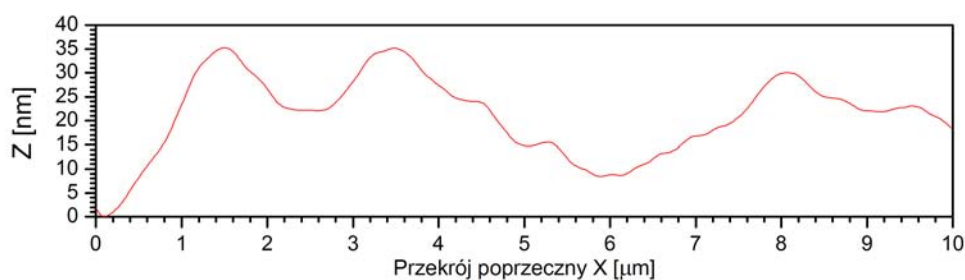
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



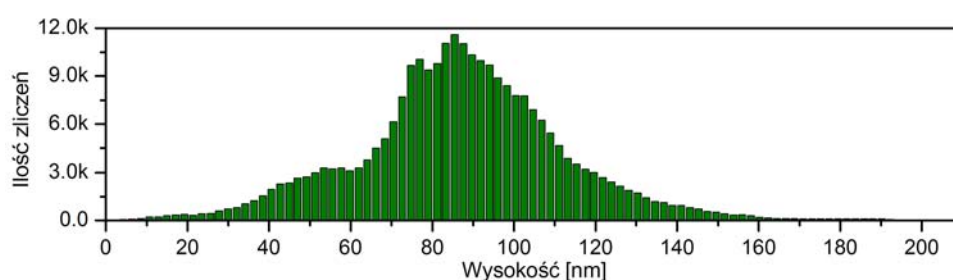
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



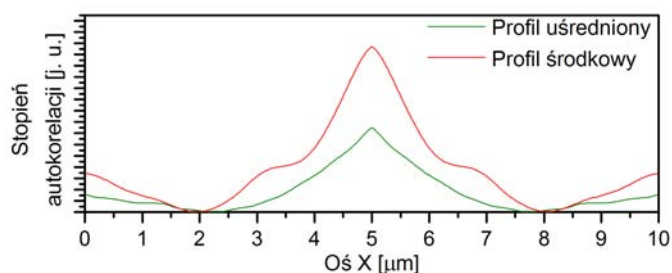
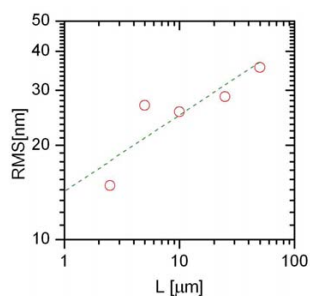
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.4 AU ITO-A NAŚWIETLENIE: 5 IMPULSÓW

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 5 impulsów laserowych o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 10.6794 nm

Średnia wysokość: 34.944 nm

Wysokość maksymalna: 116.51 nm

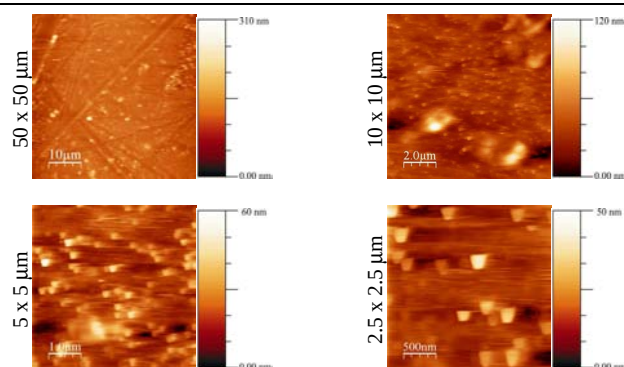
Średnia chropowatość: 6.9995 nm

Współczynnik asymetrii: 1.7827

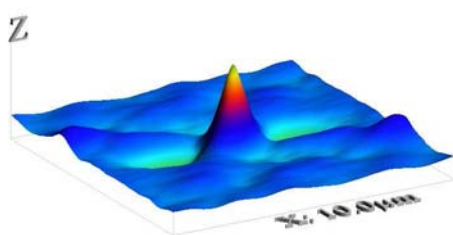
Kurtoza: 11.414

Średnia wielkość ziarna: 1250 nm

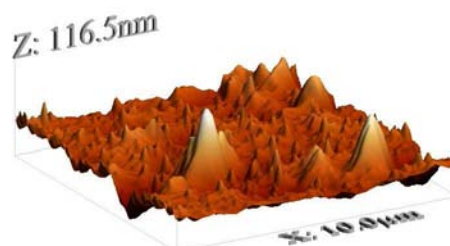
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



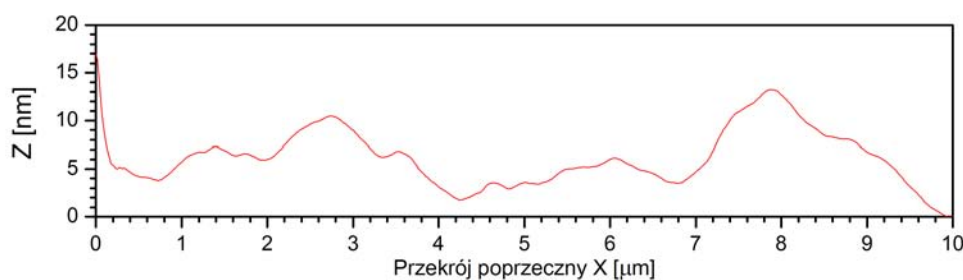
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



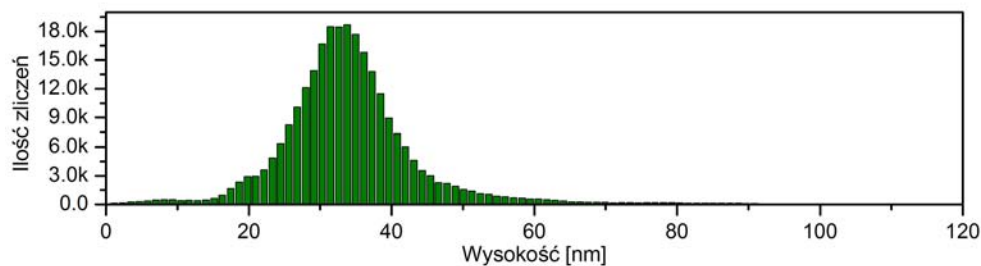
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



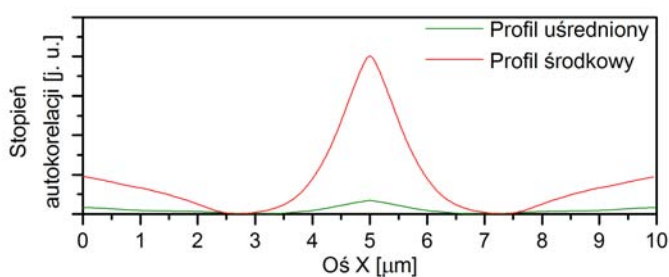
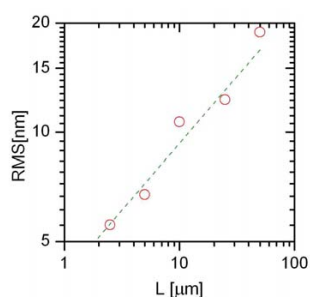
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.5 Au ITO-B OBSZAR NIENASWIELLONY

Analiza AFM nienasświetlonej powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty złota.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 3.8510 nm

Średnia wysokość: 16.174 nm

Wysokość maksymalna: 36.309 nm

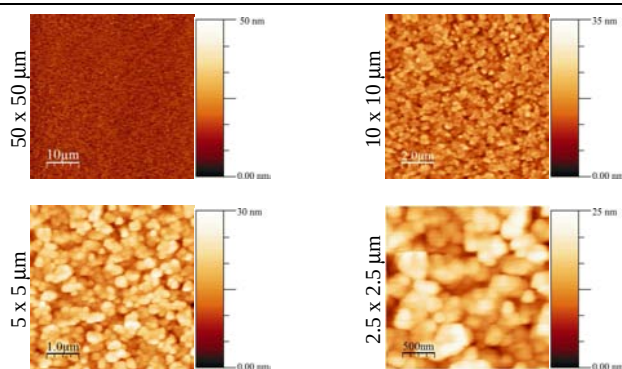
Średnia chropowatość: 3.1590 nm

Współczynnik asymetrii: -0.1924

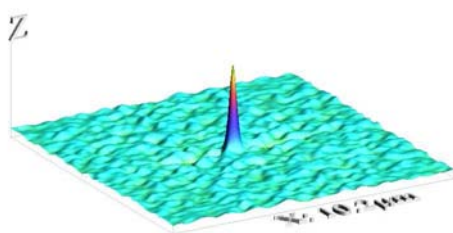
Kurtoza: 2.6022

Średnia wielkość ziarna: 351 nm

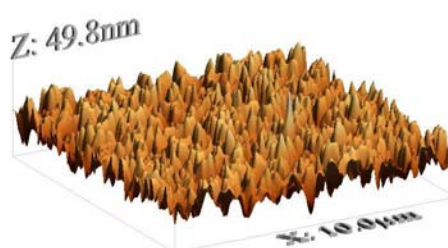
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



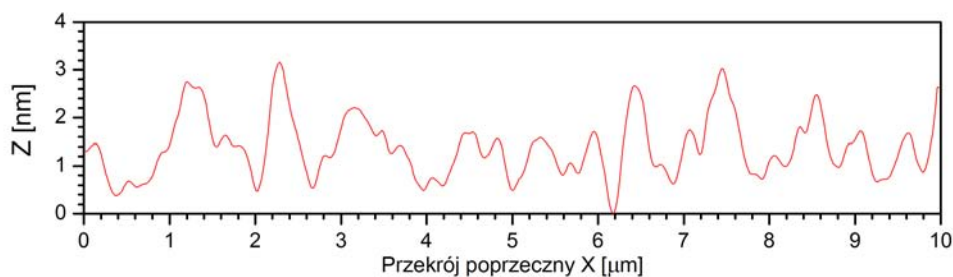
Obrazy AFM obszaru nienasświetlonego – różne skale.



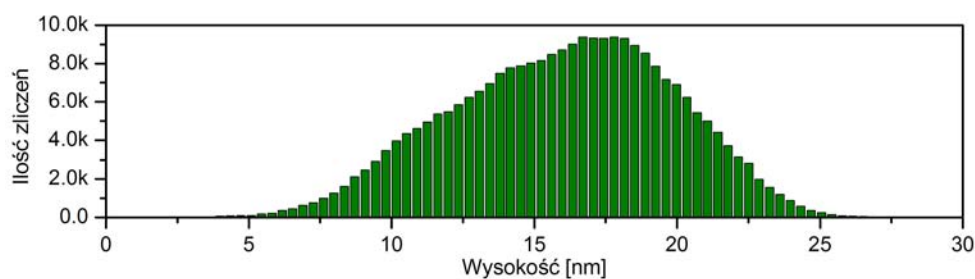
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



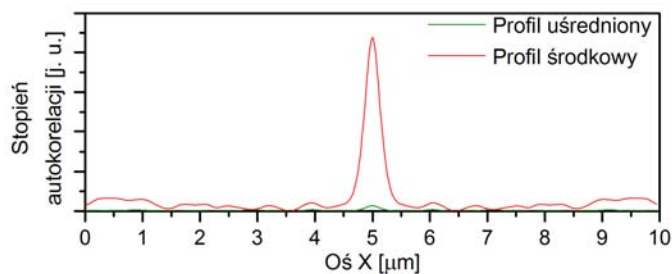
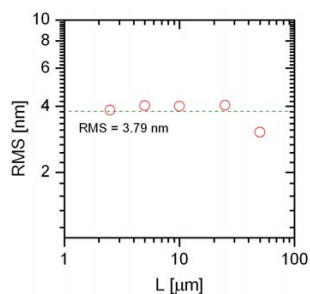
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.6 AU ITO-B NAŚWIETLENIE: 1 IMPULS

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 1 impuls laserowy o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 24.710 nm

Średnia wysokość: 55.860 nm

Wysokość maksymalna: 180.30 nm

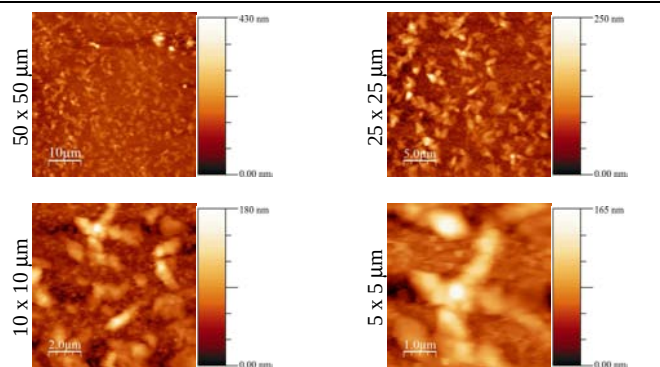
Średnia chropowatość: 19.169 nm

Współczynnik asymetrii: 0.9837

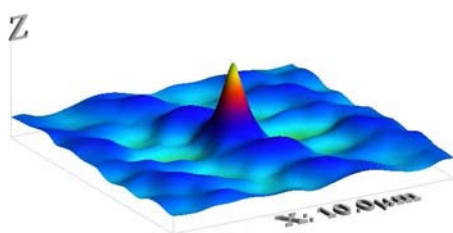
Kurtoza: 4.2966

Średnia wielkość ziarna: 1090 nm

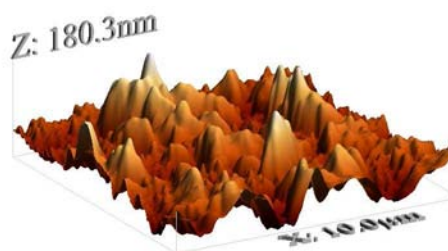
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



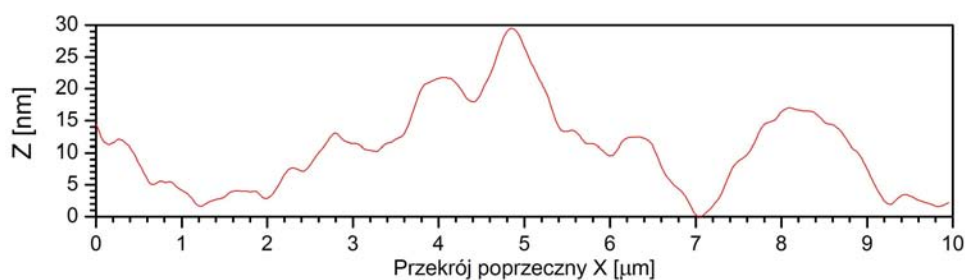
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



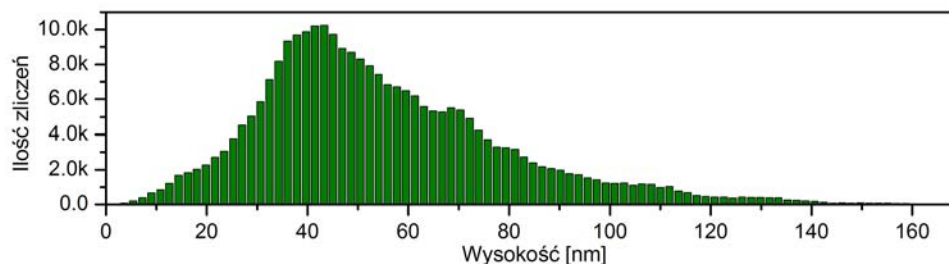
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



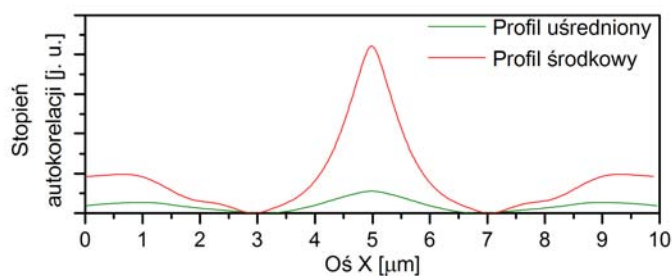
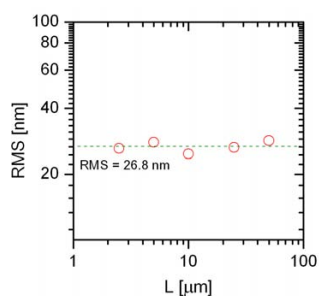
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.7 AU ITO-B NAŚWIETLENIE: 3 IMPULSY

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 3 impulsy laserowe o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 13.549 nm

Średnia wysokość: 42.086 nm

Wysokość maksymalna: 123.62 nm

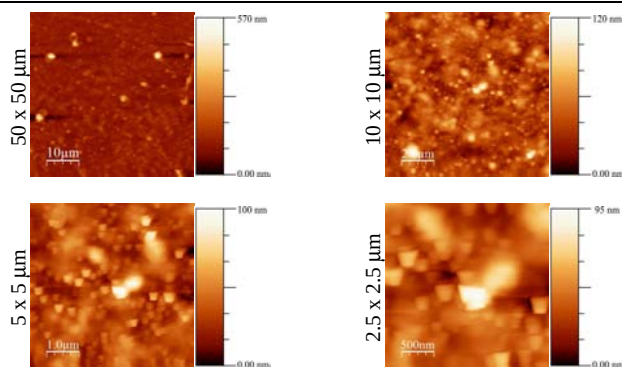
Średnia chropowatość: 10.081 nm

Współczynnik asymetrii: 1.1042

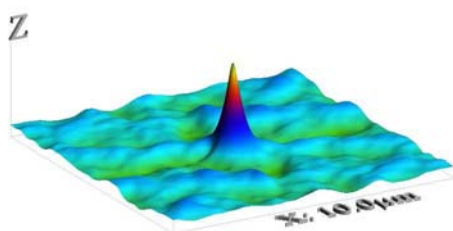
Kurtoza: 6.2029

Średnia wielkość ziarna: 664 nm

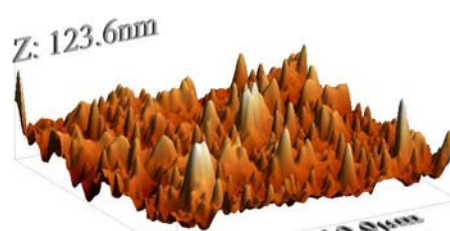
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



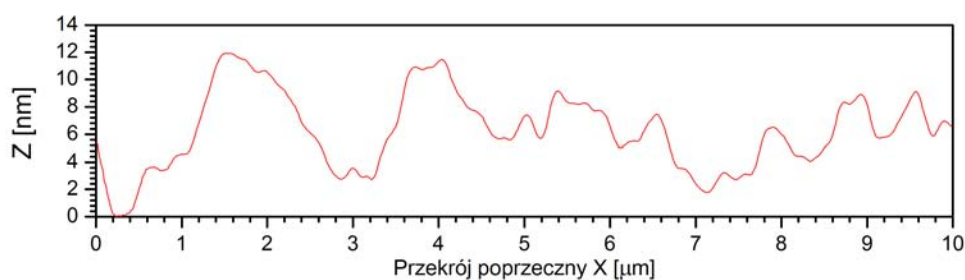
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



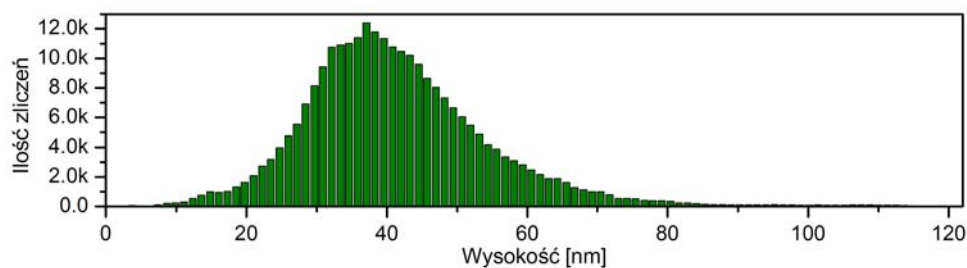
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



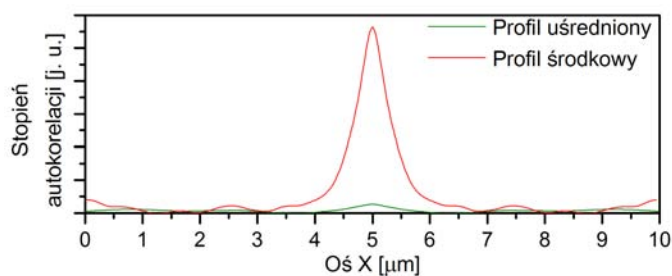
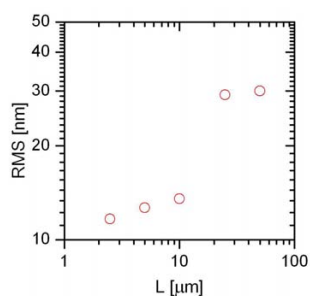
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.8 Au ITO-A NAŚWIETLENIE: 5 IMPULSÓW

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty złota naświetlonej przez 5 impulsów laserowych o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 9.6808 nm

Średnia wysokość: 27.066 nm

Wysokość maksymalna: 70.280 nm

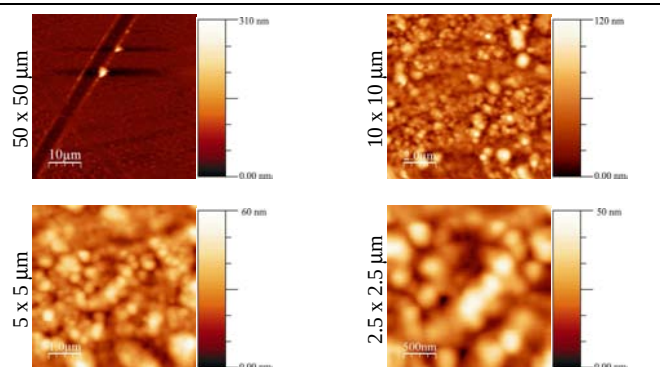
Średnia chropowatość: 7.4822 nm

Współczynnik asymetrii: 0.8048

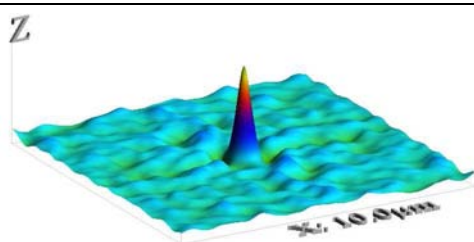
Kurtoza: 3.9564

Średnia wielkość ziarna: 547 nm

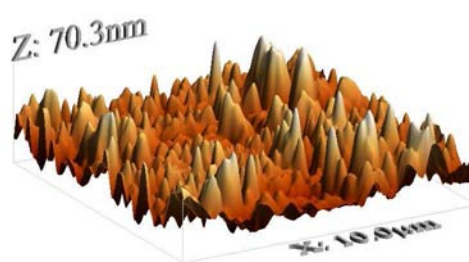
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



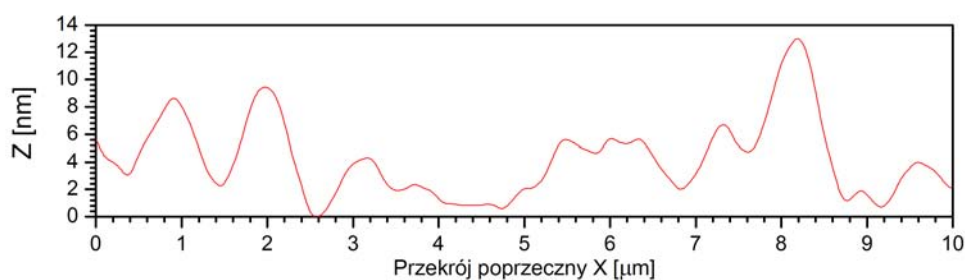
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



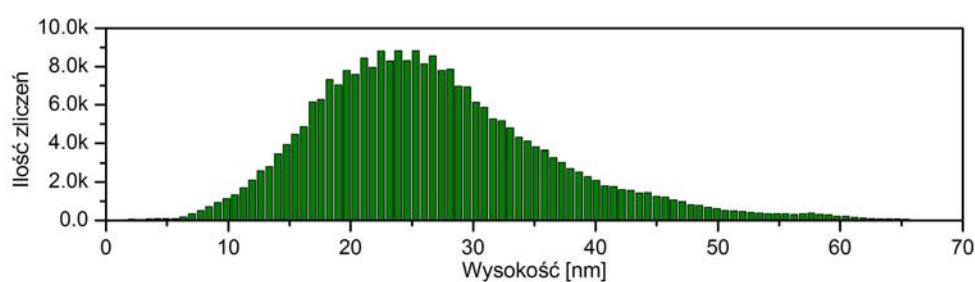
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



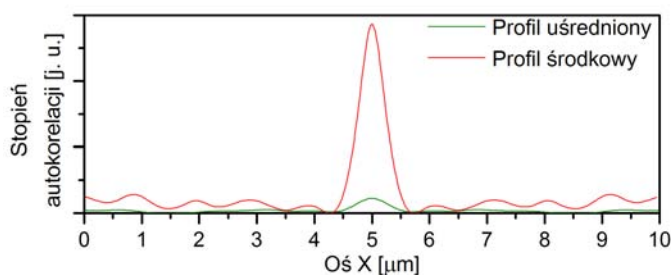
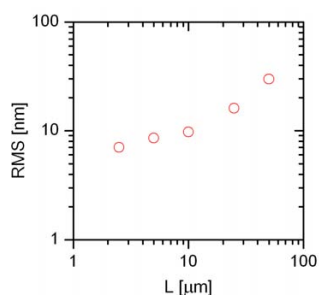
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.9 Ag ITO-A OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 2.5749 nm

Średnia wysokość: 13.666 nm

Wysokość maksymalna: 47.240 nm

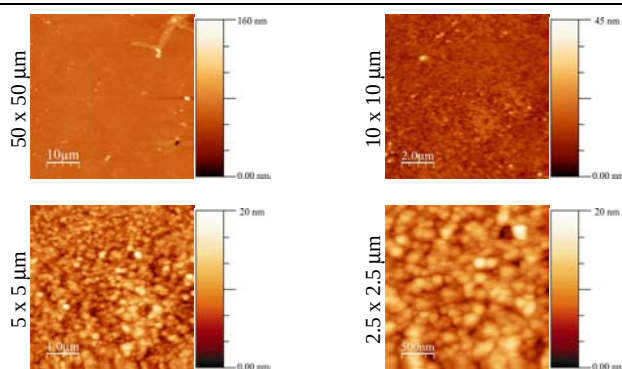
Średnia chropowatość: 1.9003 nm

Współczynnik asymetrii: 1.0264

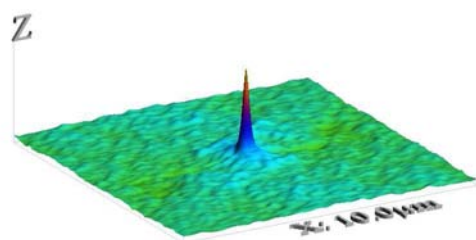
Kurtoza: 8.5616

Średnia wielkość ziarna: 273 nm

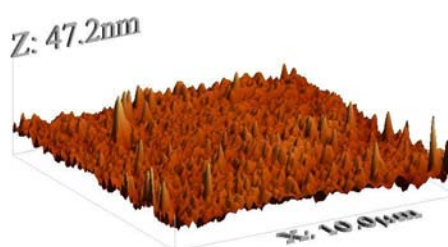
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



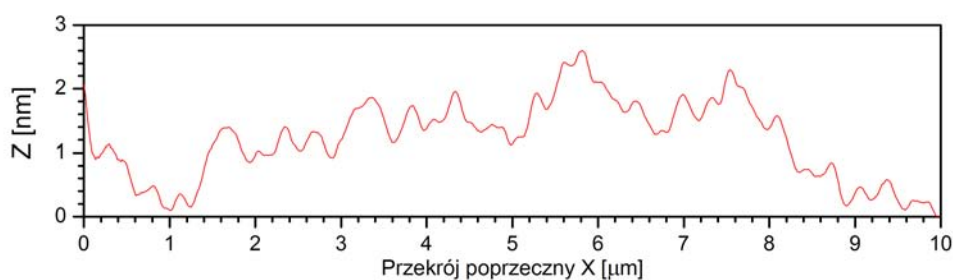
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



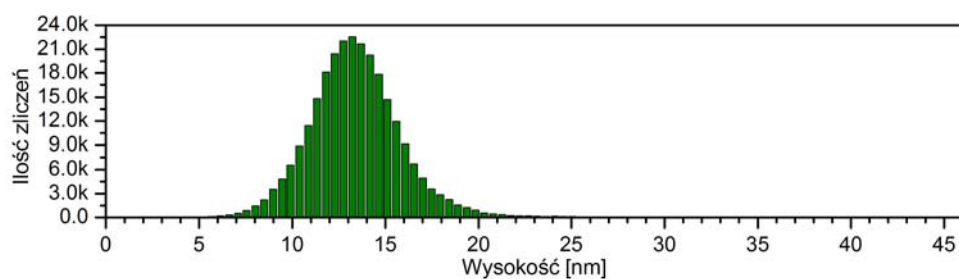
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



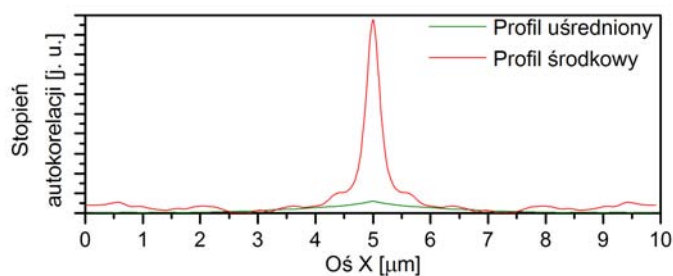
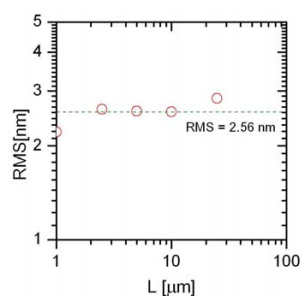
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.10 Ag ITO-A NAŚWIETLLENIE: 1 IMPULS

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 1 impuls laserowy o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 32.895 nm

Średnia wysokość: 79.836 nm

Wysokość maksymalna: 194.97 nm

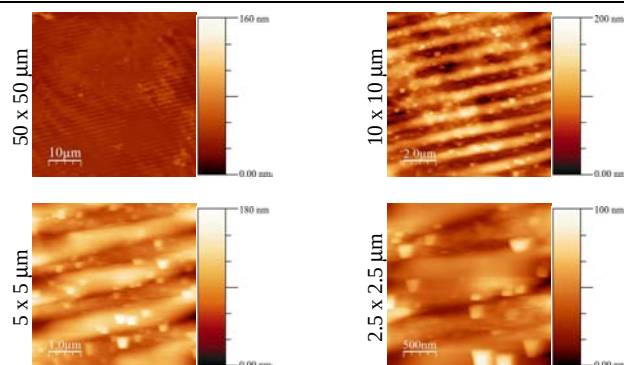
Średnia chropowatość: 27.631 nm

Współczynnik asymetrii: 0.1198

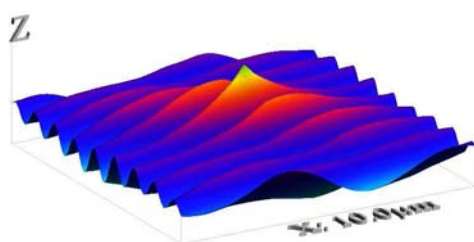
Kurtoza: 2.2676

Średnia wielkość ziarna: 2226 nm

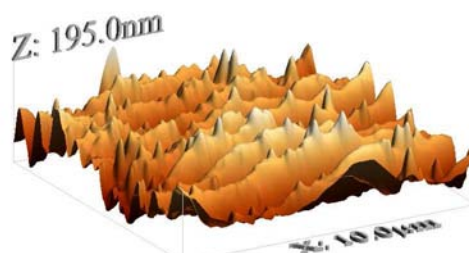
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



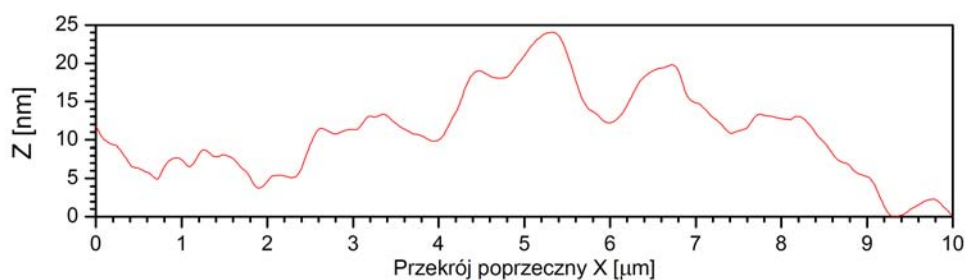
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



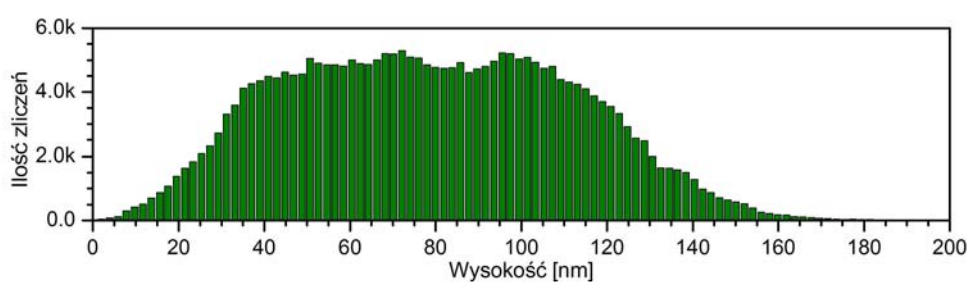
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



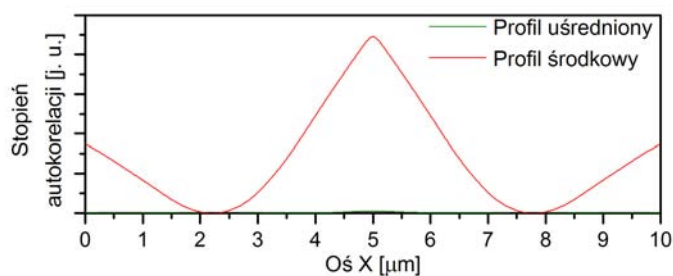
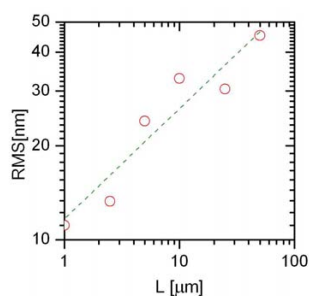
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.11 Ag ITO-A NAŚWIETLLENIE: 3 IMPULSY

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 3 impulsy laserowe o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 32.872 nm

Średnia wysokość: 110.17 nm

Wysokość maksymalna: 240.66 nm

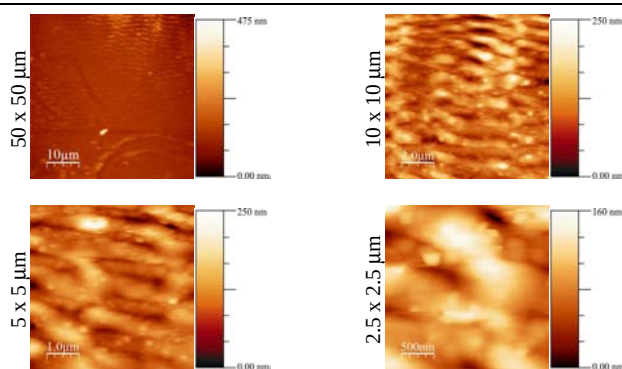
Średnia chropowatość: 26.268 nm

Współczynnik asymetrii: 0.2123

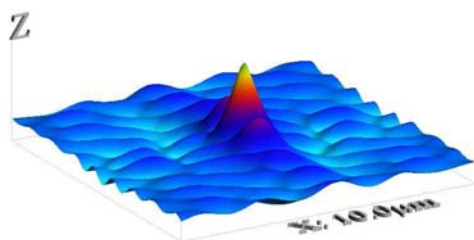
Kurtoza: 3.0357

Średnia wielkość ziarna: 1132 nm

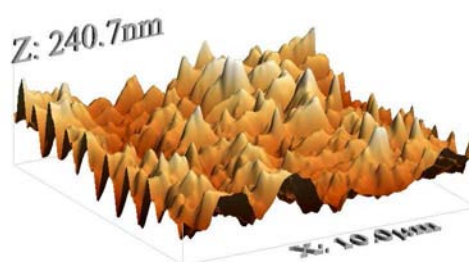
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



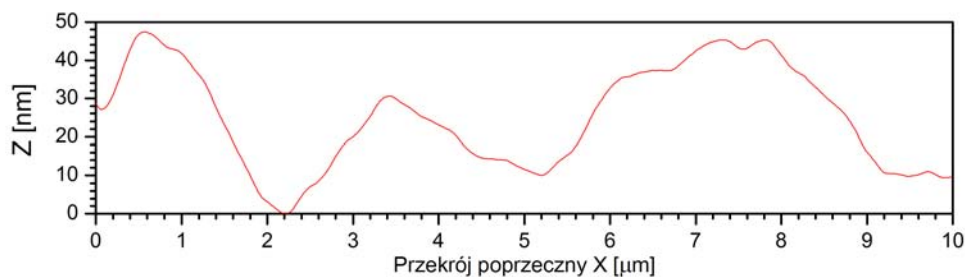
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



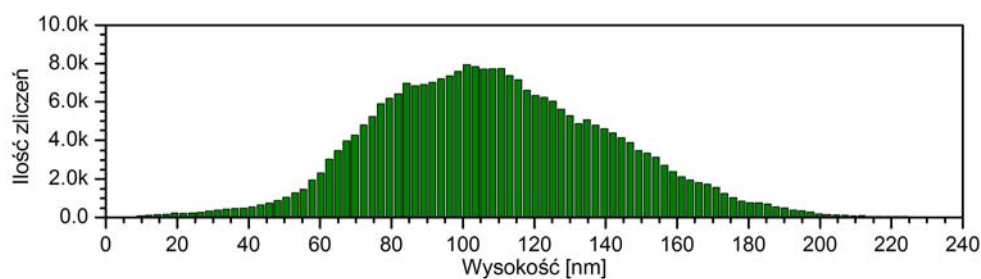
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



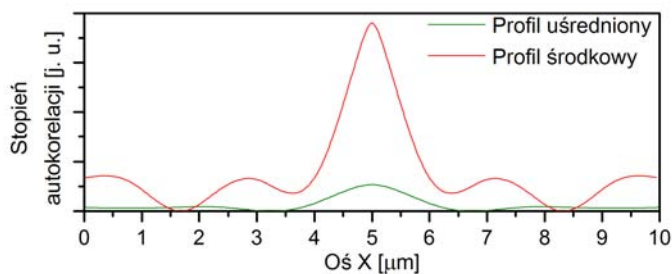
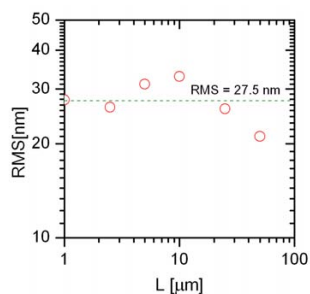
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.12 Ag ITO-A NAŚWIETLENIE: 5 IMPULSÓW

Analiza AFM powierzchni ITO-A zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 5 impulsów laserowych o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 25.458 nm

Średnia wysokość: 79.086 nm

Wysokość maksymalna: 247.09 nm

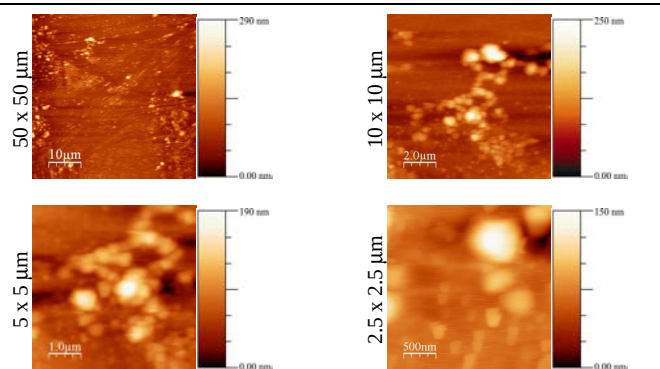
Średnia chropowatość: 17.643 nm

Współczynnik asymetrii: 2.0121

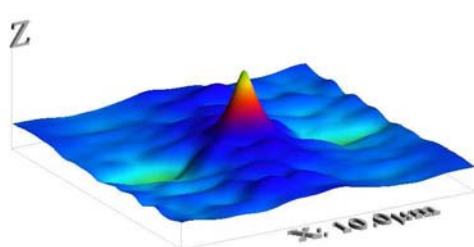
Kurtoza: 10.191

Średnia wielkość ziarna: 1445 nm

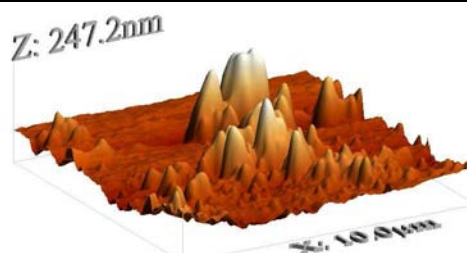
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



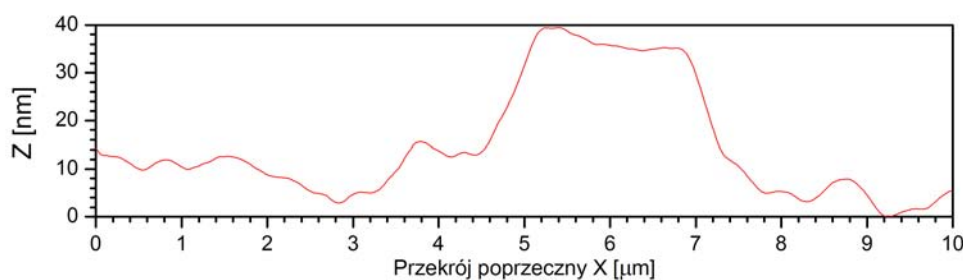
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



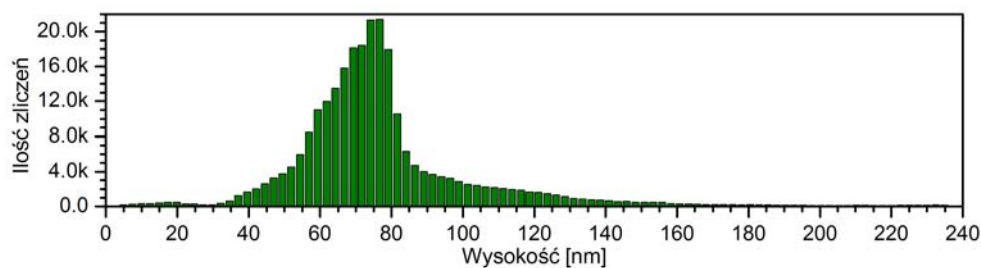
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



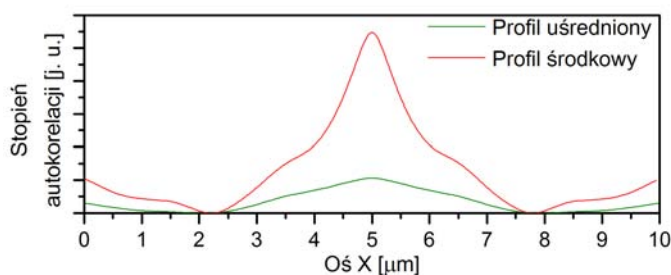
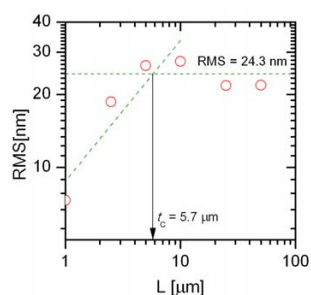
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.13 Ag ITO-A OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 5.310 nm

Średnia wysokość: 20.459 nm

Wysokość maksymalna: 77.920 nm

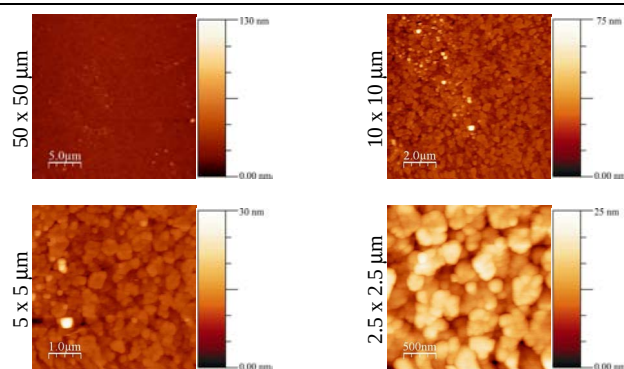
Średnia chropowatość: 3.8766 nm

Współczynnik asymetrii: 1.6796

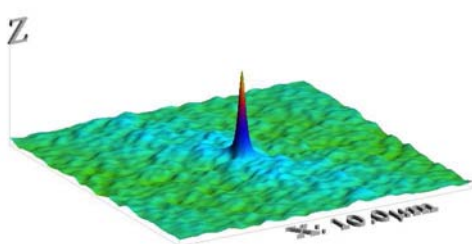
Kurtoza: 15.065

Średnia wielkość ziarna: 312 nm

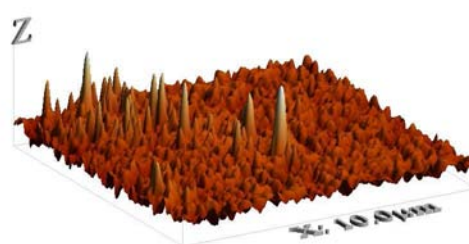
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



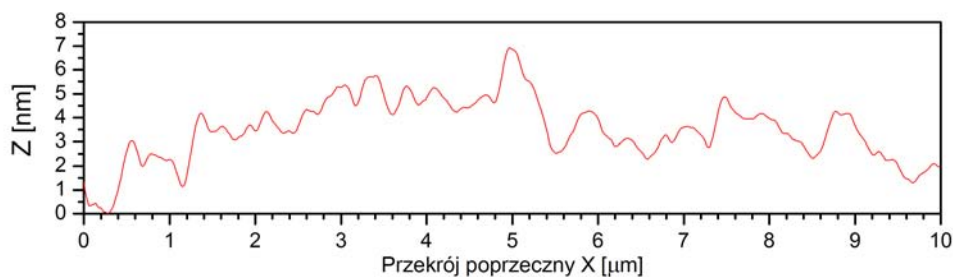
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



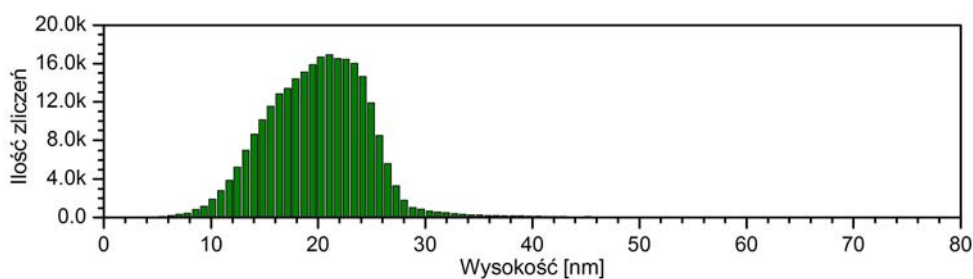
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



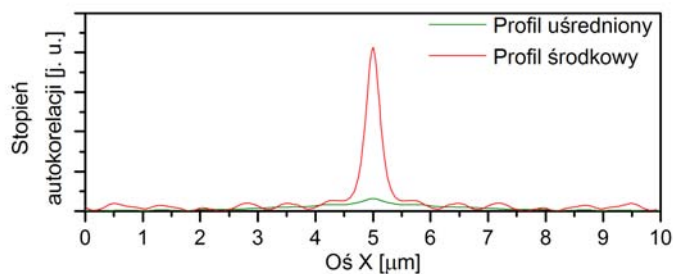
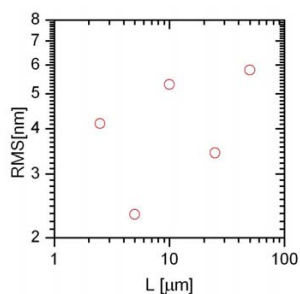
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.14 Ag ITO-A NAŚWIETLENIE: 1 IMPULS

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 1 impuls laserowy o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 23.149 nm

Średnia wysokość: 69.4655 nm

Wysokość maksymalna: 219.49 nm

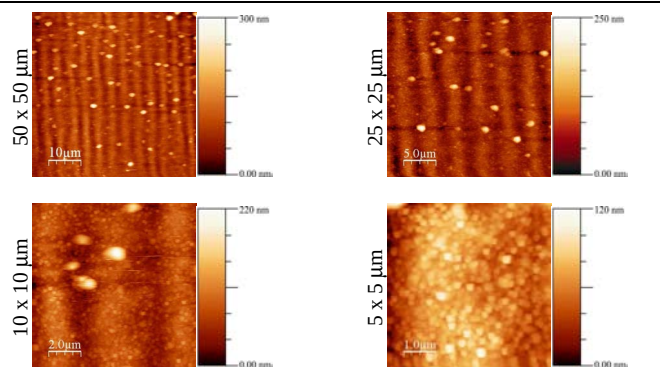
Średnia chropowatość: 17.692 nm

Współczynnik asymetrii: 1.0467

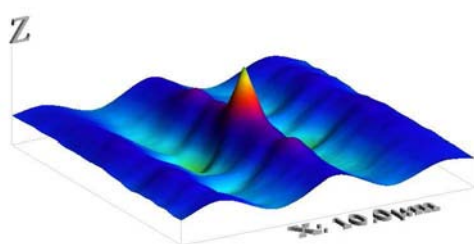
Kurtoza: 6.7237

Średnia wielkość ziarna: 1289 nm

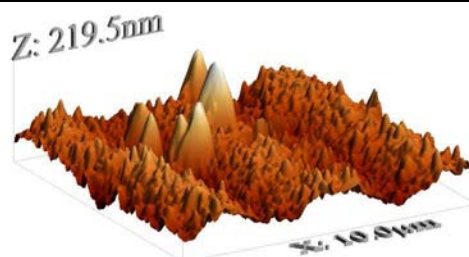
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



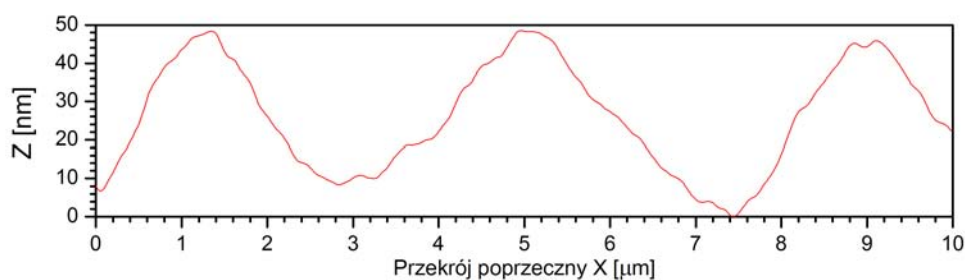
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



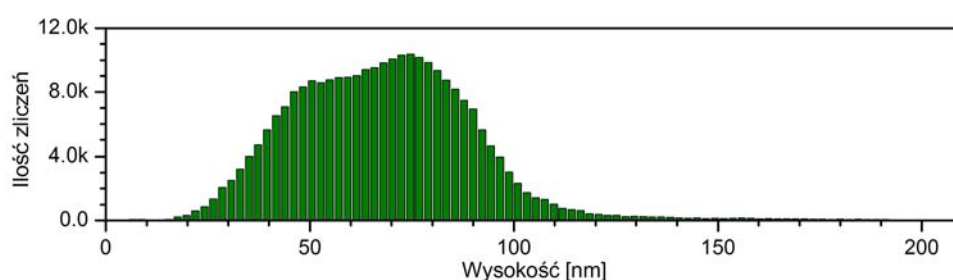
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



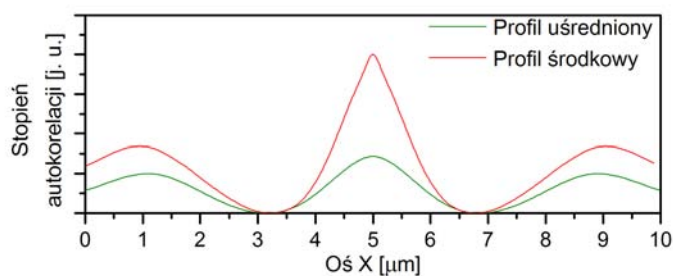
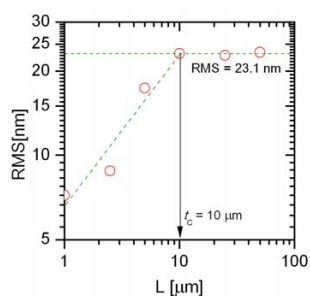
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.15 AG ITO-A NAŚWIETLLENIE: 3 IMPULSY

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 3 impulsy laserowe o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 25.425 nm

Średnia wysokość: 83.054 nm

Wysokość maksymalna: 187.00nm

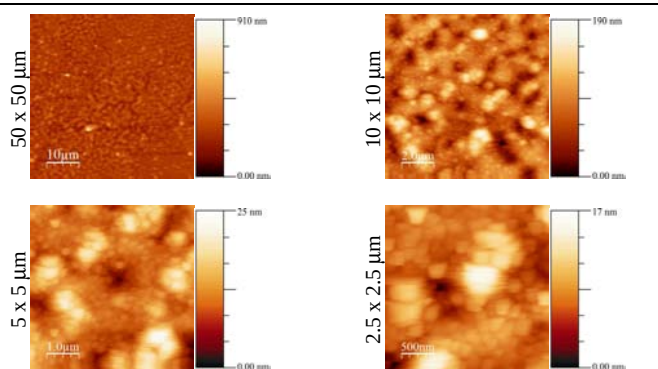
Średnia chropowatość: 19.813 nm

Współczynnik asymetrii: 0.1977

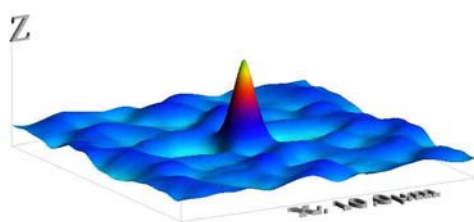
Kurtoza: 3.4276

Średnia wielkość ziarna: 976 nm

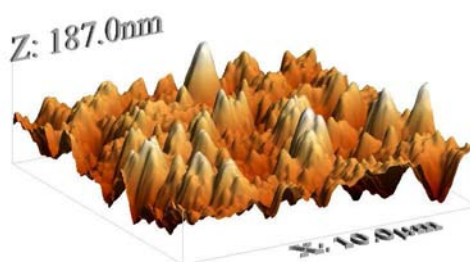
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



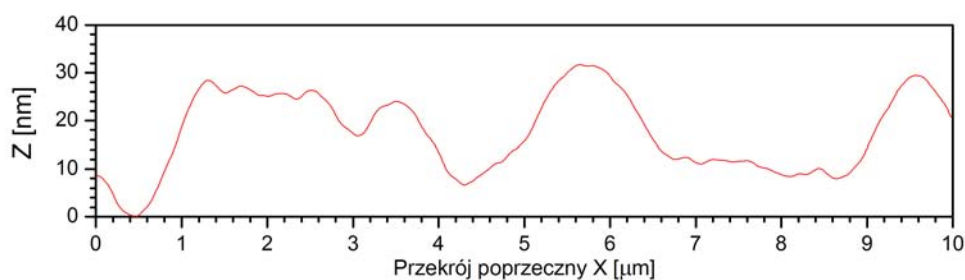
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



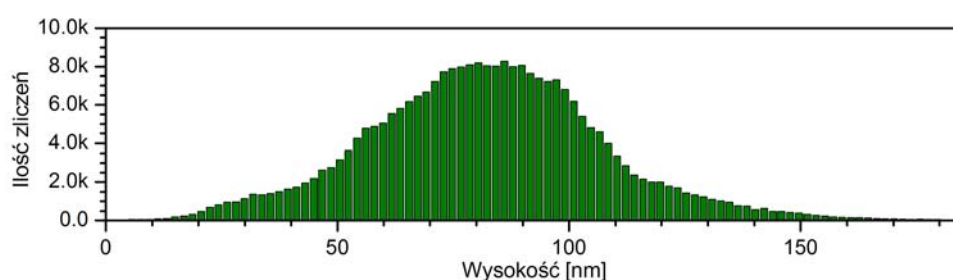
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



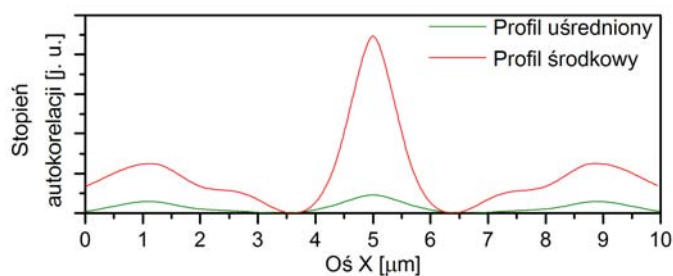
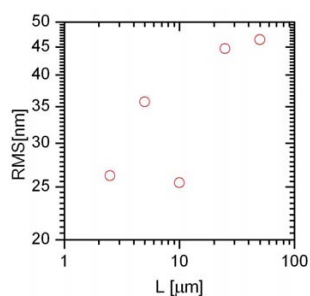
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.16 Ag ITO-B NAŚWIETLENIE: 5 IMPULSÓW

Analiza AFM powierzchni ITO-B zawierającej metalokompozyty srebra naświetlonej przez 5 impulsów laserowych o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 26.671 nm

Średnia wysokość: 67.072 nm

Wysokość maksymalna: 182.17 nm

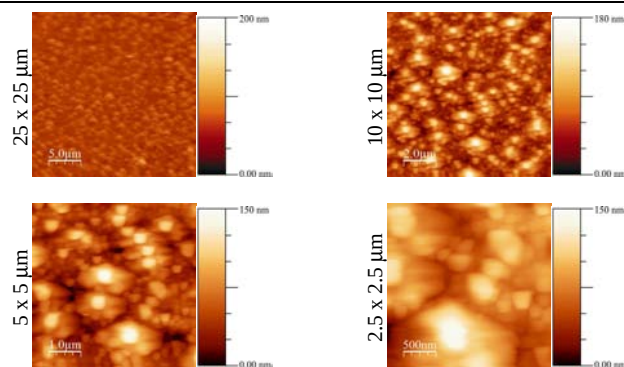
Średnia chropowatość: 21.258 nm

Współczynnik asymetrii: 0.8634

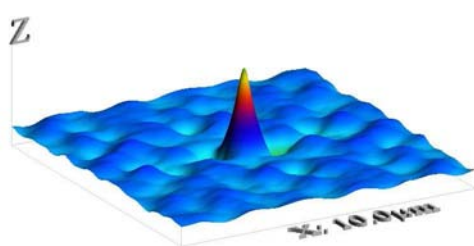
Kurtoza: 3.5921

Średnia wielkość ziarna: 781 nm

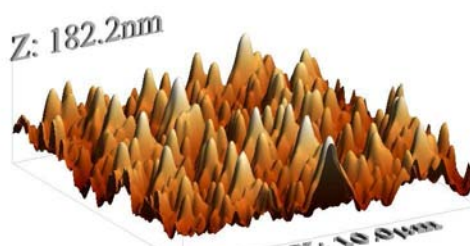
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



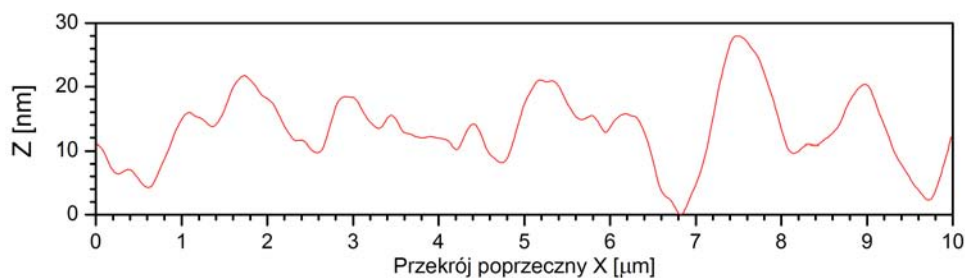
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



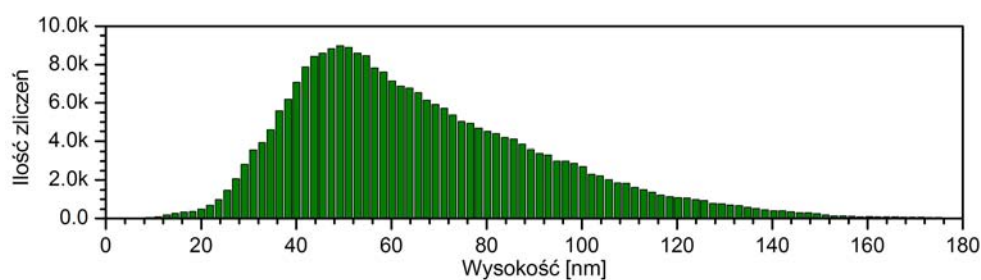
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



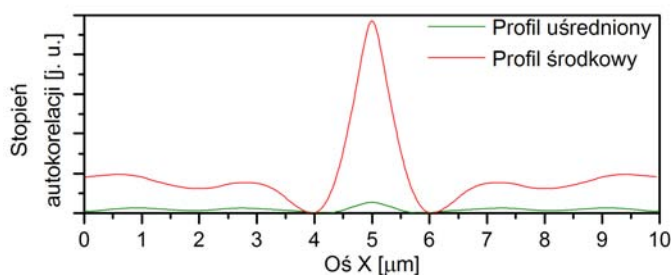
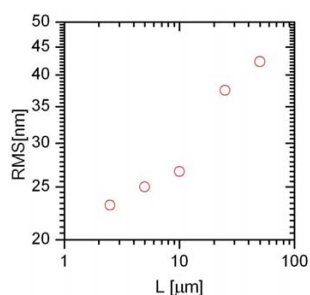
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.17 Ag FTO – OBSZAR NIENAŚWIETLONY

Analiza AFM nienaświetlonej powierzchni FTO zawierającej metalokompozyty srebra.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 19.117 nm

Średnia wysokość: 77.449 nm

Wysokość maksymalna: 156.24 nm

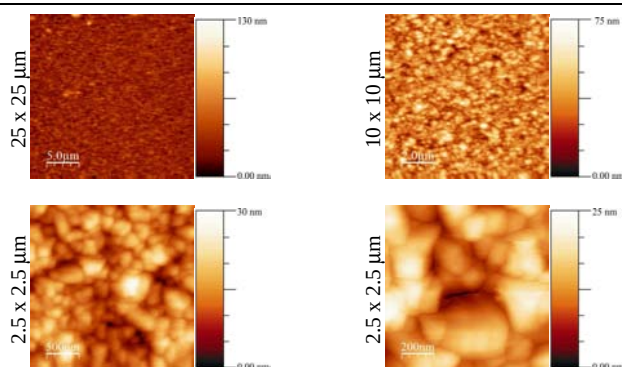
Średnia chropowatość: 15.229 nm

Współczynnik asymetrii: 0.1235

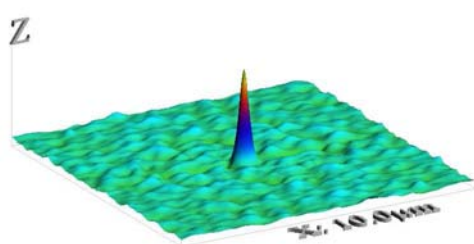
Kurtoza: 3.0439

Średnia wielkość ziarna: 390 nm

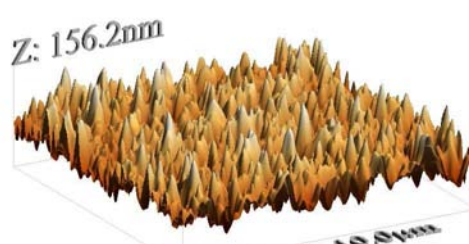
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



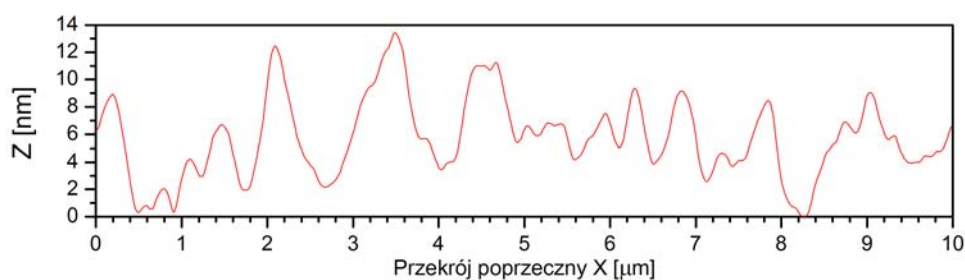
Obrazy AFM obszaru nienaświetlonego – różne skale.



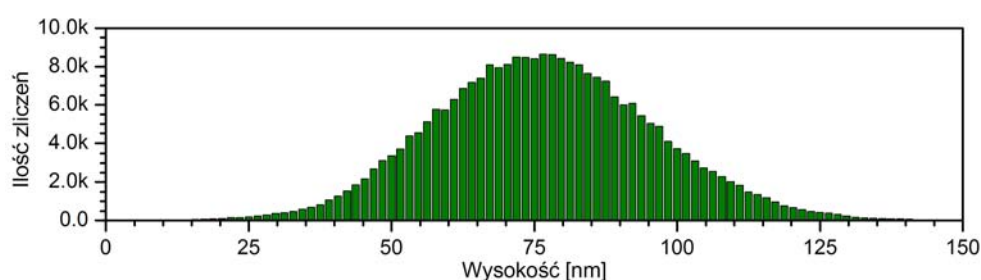
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



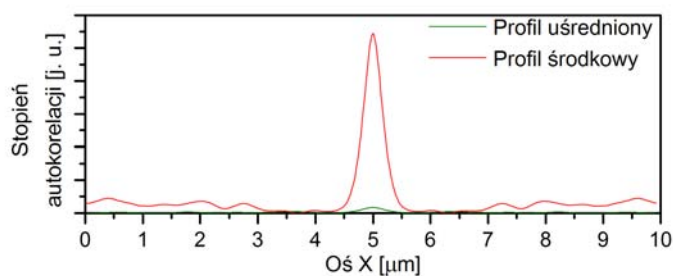
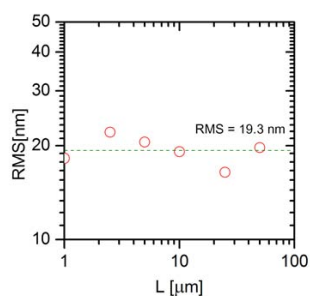
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.18 Ag FTO NAŚWIETLЕНИЕ: 1 IMPULS

Analiza AFM powierzchni FTO zawierającej metalokompozyty srebra, naświetlonej przez 1 impuls laserowy o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 46.705 nm

Średnia wysokość: 122.07 nm

Wysokość maksymalna: 256.14 nm

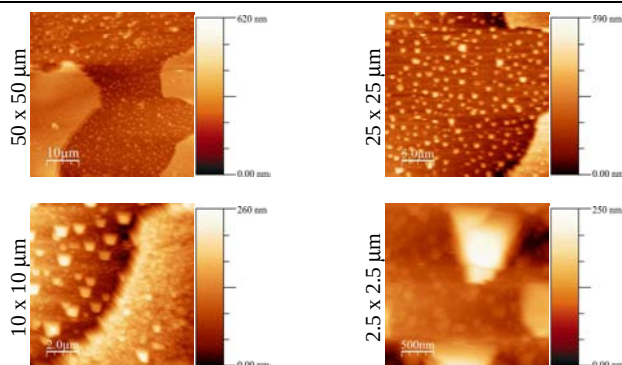
Średnia chropowatość: 38.805 nm

Współczynnik asymetrii: -0.1230

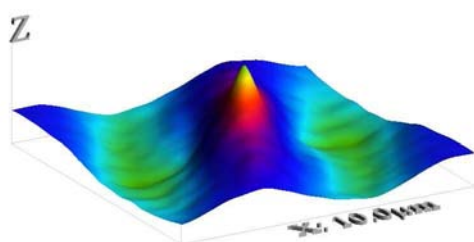
Kurtoza: 2.3189

Średnia wielkość ziarna: 1758 nm

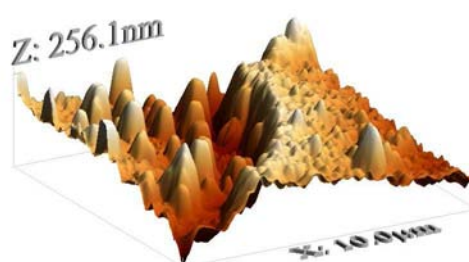
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



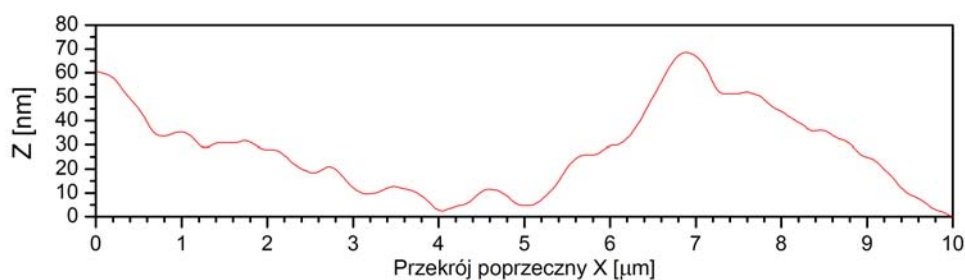
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



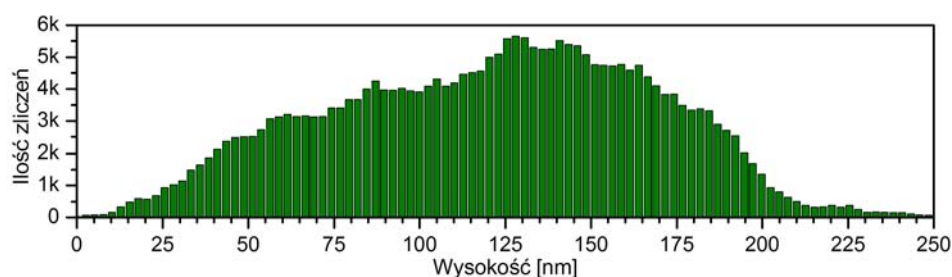
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



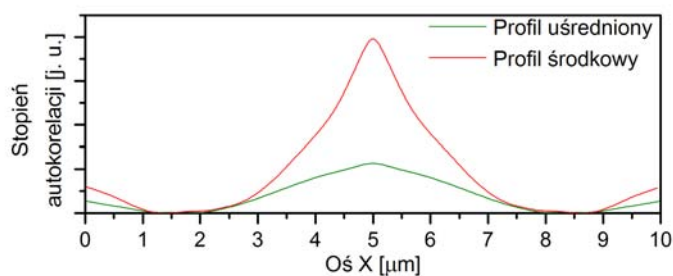
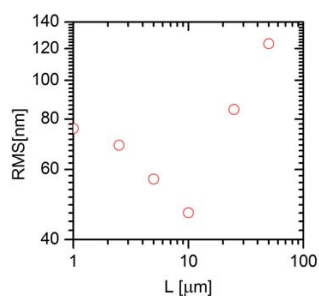
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.19 Ag FTO NAŚWIETLЕНИЕ: 3 IMPULSY

Analiza AFM powierzchni FTO zawierającej metalokompozyty srebra, naświetlonej przez 3 impulsy laserowe o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: **54.999 nm**

Średnia wysokość: **170.15 nm**

Wysokość maksymalna: **534.93nm**

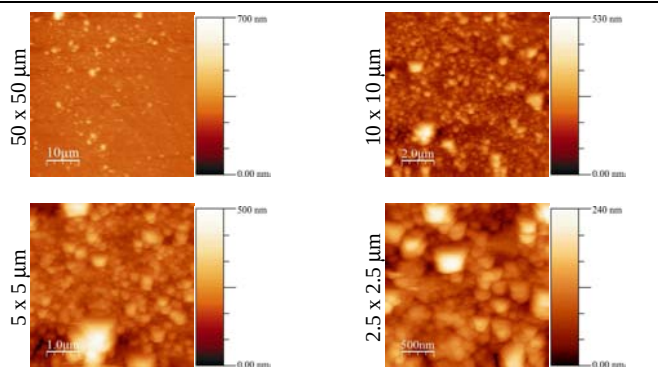
Średnia chropowatość: **39.788 nm**

Współczynnik asymetrii: **1.4726**

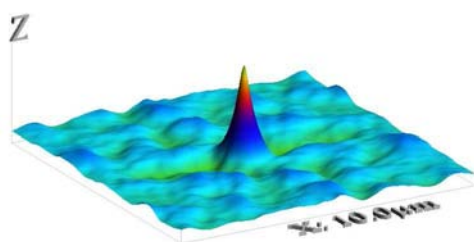
Kurtoza: **6.7821**

Średnia wielkość ziarna: **625 nm**

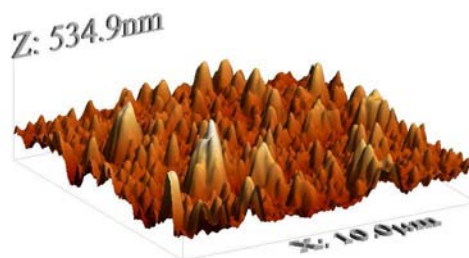
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$.



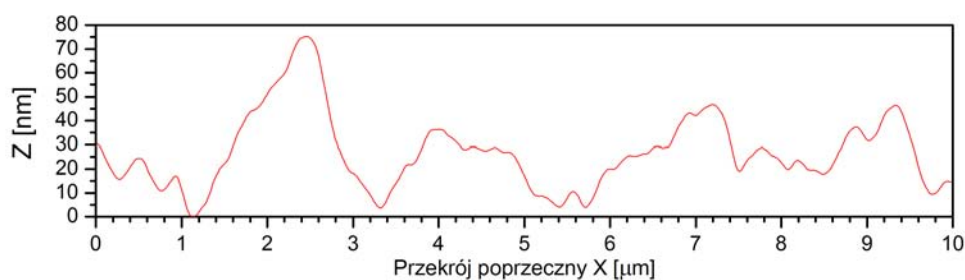
Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



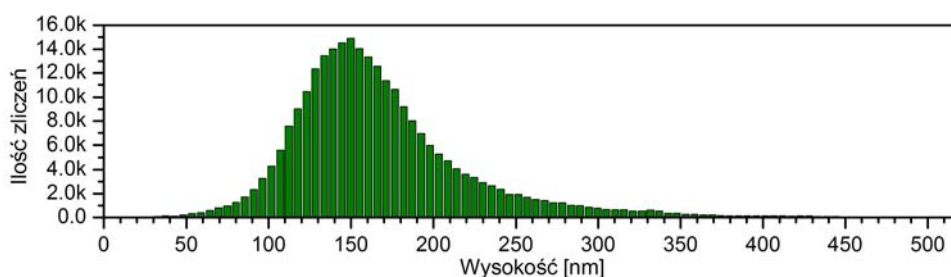
Autokorelacja 3D obrazu $10 \times 10 \mu\text{m}$



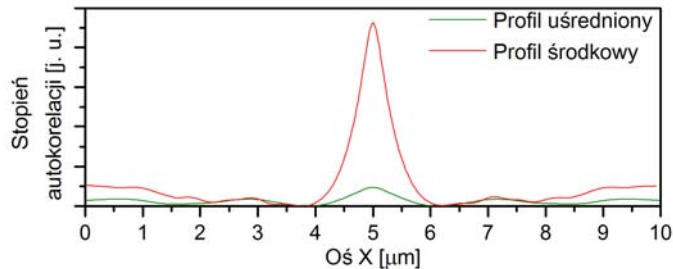
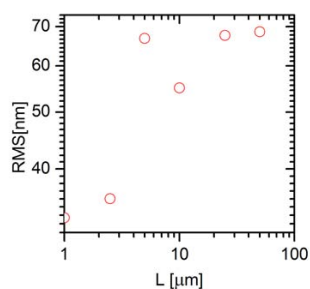
Powierzchnia 3D obszaru $10 \times 10 \mu\text{m}$



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach $10 \times 10 \mu\text{m}$



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

9.2.20 Ag FTO NAŚWIETLЕНИЕ: 5 IMPULSÓW

Analiza AFM powierzchni FTO zawierającej metalokompozyty srebra, naświetlonej przez 5 impulsów laserowych o długości fali $\lambda=1064\text{nm}$.

Analiza chropowatości powierzchni:

RMS: 82.938 nm

Średnia wysokość: 210.66 nm

Wysokość maksymalna: 725.81 nm

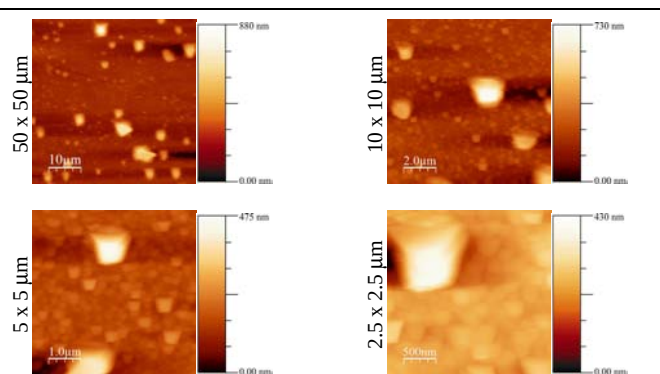
Średnia chropowatość: 47.862 nm

Współczynnik asymetrii: 2.5113

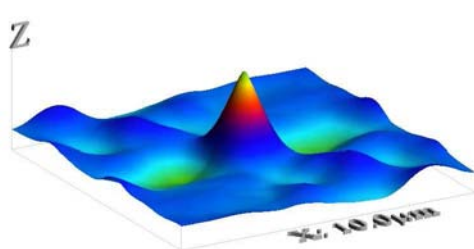
Kurtoza: 13.188

Średnia wielkość ziarna: 1445 nm

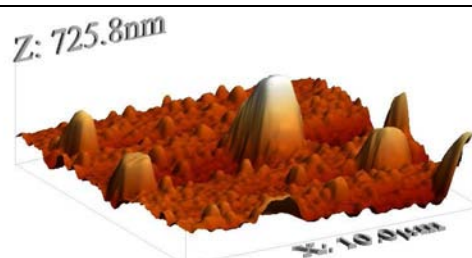
Przedstawione powyżej dane dotyczą obrazu o rozmiarach 10 x 10 μm .



Obrazy AFM obszaru naświetlonego – różne skale.



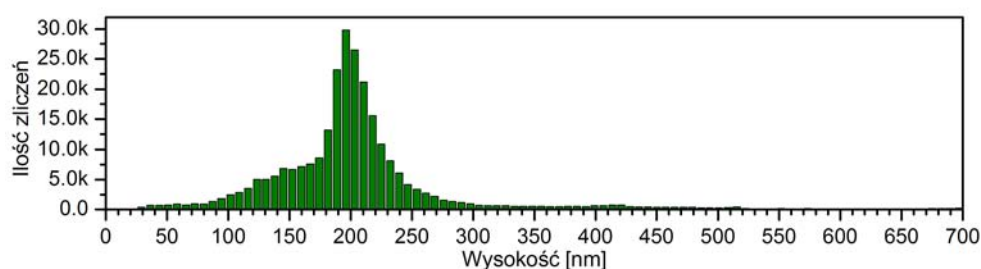
Autokorelacja 3D obrazu 10x10 μm



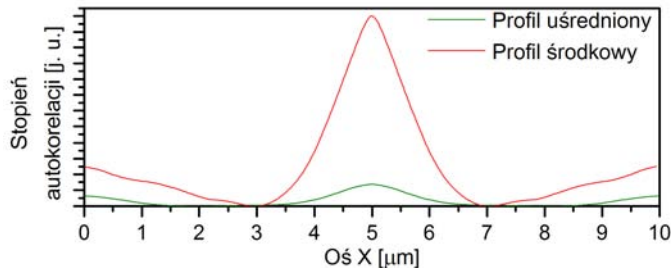
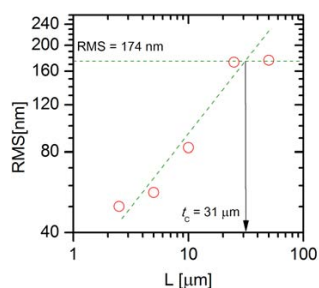
Powierzchnia 3D obszaru 10x10 μm



Średni przekrój poprzeczny obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Rozkład wysokości obszaru o rozmiarach 10 x 10 μm



Przekrój poprzeczny przez obraz autokorelacji.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yoon-Heung Tak, Ki-Beom Kim, Hyoung-Guen Park, Kwang-Ho Lee, Jong-Ram Lee, *Thin Solid Films* 411 (2002) 12–16
- [2] Tadatsugu Minami, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5822–5828
- [3] C. Daniel, F. Mucklich, *Applied Surface Science* 242 (2005) 140–146
- [4] C. Daniel, F. Mucklich, Z. Liu, *Applied Surface Science* 208–209 (2003) 317–321
- [5] M. Csete, A. Kohazi-Kis, Cs. Vass, A. Sipos, G.Szekeres, M. Deli, K.Osvay, Zs. Bor, *Appl. Sur. Sci.* 253 (2007) 7662–7671
- [6] R. Czaplicki, O. Krupka, Z. Essaïdi, A. El-Ghayoury, F. Kajzar, J.G. Grote, B. Sahraoui, *Optics Express*, Vol. 15, No. 23
- [7] L.B.Scaffardi, J.O.Tocho, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 828–830
- [8] N.Felidj, J.Aubard, G. Levi, J.R.Krenn, G.Schider, A.Leitner, F.R.Aussenegg, *Physical Review B* 66, 245407 (2002)
- [9] Stuart, D. A.; Haes, A. J.; Yonzon, C. R.; Hicks, E. M.; Van Duyne, R. P. *IEE Proc.: Nanobiotechnol.* (2005), 152, 13
- [10] I. H. El-Sayed, Xiaohua Huang, M. A. El-Sayed, *Cancer Letters* 239 (2006) 129–135
- [11] David D. Evanoff Jr., George Chumanov, *ChemPhysChem* 2005, 6, 1221 – 1231
- [12] Kyeong-Seok Lee and Mostafa A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 19220-19225
- [13] Qiaoli Niu Yuxuan Shao, Wei Xu, Lei Wang, Shaohu Han, Nanliu Liu, Junbiao Peng, Yong Cao, Jian Wang, *Organic Electronics* 9 (2008) 95–100
- [14] Joon-Young Song, Se-Young Choi, *Displays* 27 (2006) 112–116
- [15] S.S. Lin, J.G. Lu, Z.Z. Ye, H.P. He, X.Q. Gu, L.X. Chen, J.Y. Huang, B.H. Zhao, *Solid State Communications* 148 (2008) 25–28
- [16] J.T. Lim, J.H. Lee, J.K. Park, B.J. Park, G.Y. Yeom *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5646–5649
- [17] Joon-Young Song, Se-Young Choi, *Displays* 27 (2006) 112–116
- [18] O. Malik, F.J. De la Hidalga-W, C. Zuniga-I, G. Ruiz-T, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 2472–2477
- [19] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J.P. Piel, M. Aldissi, *Thin Solid Films* (2009), doi:10.1016/j.tsf.2009.03.22
- [20] S. Schoemaker, M. Willert-Porada, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3053–3056
- [21] D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, B. Smarsly, J. Rathousk, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 686–692
- [22] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal, A.K. Barua, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3497–3501
- [23] E. Tkalcic, B. Grzeta, Ch. Goebbert, J. Popovic, V. Ksenofontov, S. Reiman, C. Felser, *Acta Cryst.* (2005). A61, C394
- [24] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, V. Ganesan, C.H. Bhosale, *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 387–392
- [25] J.C. Bernede, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berredjem, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1508–1515
- [26] Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2933–2940
- [27] Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2196–2202
- [28] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* 1 (1963) 85–237, Second edition, Interscience Publishers, New York
- [29] M. Marezio, *Acta Cryst.* 20, 723 (1966)
- [30] J. Ebothe, R. Miedzinski, I. Fuks-Janczarek, A.H. Reshak, *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* Vol. 9, No. 12 (2007) 3803 - 3807
- [31] F.C. Phillips, *The art and science of growing crystals*, Wiley & Sons, London 1963
- [32] T. Penkala, *Zarys Krystalografii*, PWN 1983, ISBN 83-01-05111-6
- [33] J. Orear, *Fizyka tom 2*, WNT 1998, ISBN 83-204-1848-8
- [34] Jan Petykiewicz, *Optyka Falowa*, PWN 1986, ISBN 83-01-04909-X

- [35] Jerzy Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego, PWN 1979, ISBN 83-01-01512-8
- [36] Feynmana wykłady z fizyki, PWN 1976
- [37] R.G. Gieworkian, W.W. Szepiel – Fizyka, PWN 1976
- [38] K.Abderrazak, W.Kriaa, W.BenSalem, H.Mhiri,G.Lepale, M.Autric, Optics & Laser Technology 41 (2009) 470–480
- [39] B. Staniszewski, Wymiana Ciepła, PWN 1980
- [40] I.V. Kityk et al. Physica E 31 (2006) 38–42
- [41] M. Lewandowska, Heat and Mass Transfer 37 (2001) 333-342
- [42] Young-Deuk Kim, Woo-Seung Kim, International Journal of Heat and Fluid Flow 29 (2008) 1481–1493
- [43] Tang DW, Araki N, Int J Thermophys 18: 493 – 504
- [44] Shuichi Torii, Wen-Jei Yang, International Journal of Heat and Mass Transfer 48 (2005) 537–544
- [45] Haibo Liu, Markus Bussmann, Javad Mostaghimi, International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 1177–1184
- [46] C. Cattaneo, Atti Semin Mat Fis Univ Modena 3: 3 – 21
- [47] R. Ramos-Garcia, R. Dominguez-Cruz, Optics Communications 189 (2001) 389-394
- [48] M.K. Kelly, B.Dahlheimer, Phys. Stat. Sol. (a) 156, K13 (1996)
- [49] R. Czaplicki, O. Krupka, Z. Essaïdi, A. El-Ghayoury, F. Kajzar, J.G. Grote, B. Sahraoui, Optics Express 15268, Vol. 15, No. 23 (2007)
- [50] M.K. Kelly, J. Rogg, C. E. Nebel, M. Stutzmann, Sz. Katai, Phys. Stat. Sol. (a) 166, 651 (1998)
- [51] Katarzyna Diduch, Układy polimerowe o własnościach fotorefraktywnych, Praca doktorska, Instytut Technologii Organicznej I Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004
- [52] M.Maiti, A.K.Bhowmick, Polymer 47 (2006) 6156-6166
- [53] A. Krumnis, A. Anspoks, S.G. Odoulov, J. Seglins, P. Vaivods, Ferroelectrics 80 (1988) 277
- [54] S. Ducharme, Opt. Letters. 16 (1991) 1791
- [55] K. Buse, J. Opt. Soc. Am. B 10 (1993) 1266
- [56] M.Bramowicz, S. Kłysz, Prace Naukowe ITWL, Zeszyt 22, s. 159-166, 2007
- [57] R. Howland, L. Bentar, STM/AFM: Mikroskopy ze skanującą sondą – elementy teorii i praktyki. WIM PW, Warszawa 2002
- [58] R.W. Kelsall, I. W.Hamley, M. Geoghegan, Nanotechnologie, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2008, ISBN 978-83-01-15537-7
- [59] S.K.Tan, R.Liu, C.H.Sow, A.T.S.We, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 248 (2006) 83–89
- [60] H. –O. Peitgen, H. Urgens, D. Saupe, Granice chaosu Fraktale Część 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995, ISBN 83-01-11784-2
- [61] H. –O. Peitgen, H. Urgens, D. Saupe, Granice chaosu Fraktale Część 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995, ISBN 83-01-12031-2
- [62] T. Zhao, D. Zagidulin, G. Szymanski, J. Lipkowski, Electrochimica Acta 51 (2006) 2255–2260
- [63] Gang Chang, Jingdong Zhang, Munetaka Oyama, Kazuyuki Hirao, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1204-1209
- [64] Nikhil R. Jana, Latha Gearheart, and Catherine J. Murphy, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 4065-4067
- [65] B. D. Busbee, S.O. Obare, C.J. Murphy Adv. Mater. 2003, 15 No. 5
- [66] B. Ziętek, Optoelektronika, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, (2005), ISBN 83-231-1905-8
- [67] Z. Bielecki, A. Rogalski, Detekcja sygnałów optycznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (2001), ISBN 83-204-2654-5
- [68] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, Review of Scientific Instruments 78, 013705 (2007)

- [69] Digital instruments/Veeco Metrology Group, Inc., Nanoscope Command Reference Manual, ©2001
- [70] I.V.Kityk, J.Ebothe, I.Fuks-Janczarek, A.A.Umar, K.Kobayashi, M.Oyama, B.Sahraoui, Nanotechnology (UK), V.16, (2005), pp.1687-1692
- [71] F.Charra, F.Kajzar, J. M.Nunzi, P.Raimond, E.Idiart, Optics Letters, (1993) Vol. 18, No. 12
- [72] Tablice fizyczno-astronomiczne, Adamantan, Wrzesień 2005, ISBN 83-7350-065-0
- [73] Dirk Hohnholz, Karl-Heinz Schweikart, Michael Hanack, Adv. Mater. (1999) 11 No. 8
- [74] S.Malynych, G.Chumanov, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2896-2898
- [75] S.Malynych, G.Chumanov, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 106 (2007) 297–303
- [76] H.Liu, M.Bussmann, J.Mostaghimi, International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 1177–1184
- [77] <http://kopalniawiedzy.pl/Intel-32-nanometry-proces-produkcyjny-uklad-scalony-procesor-6314.html> - 10-12-2008
- [78] R. Miedzinski, J. Ebothe, M. Oyama, I. V. Kityk, J Mater Sci (2008) vol. 43, no. 10, pp. 3441-3446
- [79] B. Rogers, S. Pannathur, J. Adams, Nanotechnology, Taylor & Francis Group LLC 2008, ISBN 978-0-8493-8207-9
- [80] R. Miedziński, J. Ebothé, I. Kityk, I. Fuks – Janczarek, 2nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Maroko, 978-1-4244-3485-5/08/\$25.00 ©2008 IEEE
- [81] J. Ebothé, R. Miedziński, A.H. Reshak, K. Nouneh, M. Oyama, A. Aloufy, M. El Messiry, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 187–191
- [82] I.V.Kityk, J. Ebothe, R.Miedzinski, M.Addou, H.Sieder, A.Karafiat, Semiconductor Science Technol.(UK), V.18, (2003), pp. 549-553
- [83] J.Ebothe, R.Miedzinski, V.Kapustianyk, B.Turko, W.Gruhn. I.V.Kityk, Journal of Pysics 79 (2007) 012001